

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais –  
PPGE3M

**OBTENÇÃO DE ÓXIDOS MISTOS  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  POR MÉTODO SOL-GEL E  
AVALIAÇÃO DA SUA ATIVIDADE CATALÍTICA NA REAÇÃO DE  
TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA**

João Vitor Braun

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre - RS

2018

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais –  
PPGE3M

**OBTENÇÃO DE ÓXIDOS MISTOS  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  POR MÉTODO SOL-GEL E  
AVALIAÇÃO DA SUA ATIVIDADE CATALÍTICA NA REAÇÃO DE  
TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA**

João Vitor Braun  
Engenheiro Químico

Dissertação de mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre - RS

2018

Esta dissertação foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, na área de concentração Ciências e Tecnologia dos Materiais, e aprovada em sua forma final pelos orientadores e pela banca examinadora.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Annelise Kopp Alves

Coorientador: Dr. Luiz Antonio Mazzini Fontoura

Banca Examinadora:

Dr. Guilherme de Souza

Dr. Guilherme Pantaleão da Silva Priebe

Dra. Sabrina Arcaro

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao meu filho Benjamin, por cada sorriso que me dá. À minha noiva Giulia, por me fazer uma pessoa melhor. Aos dois, por sermos um time, e por me darem a certeza de que sei o que é amor.

À minha família, por simplesmente tudo.

Às pessoas que me receberam como família ao longo da minha vida.

Em tempo, agradeço a todas as pessoas que contribuíram para a realização deste trabalho. Agradeço aos colegas de LACER pela forma como me receberam, em especial, a professora Annelise pela confiança e pela parceria.

Agradeço ao meu amigo, Luiz Mazzini, pela coorientação e por todos os ensinamentos desde o princípio da minha formação.

Agradeço à Fundação de Ciência e Tecnologia, por todo conhecimento, experiências e amizades que me proporcionou. Aos engenheiros Guilherme Souza e Guilherme Priebe, pela atenção, dedicação e por todos os ensinamentos transmitidos.

Agradeço a todos os meus amigos pelo auxílio no trabalho e, principalmente, pelos momentos de alegria.

Agradeço ainda ao CEPED, da Universidade Luterana do Brasil, pelas análises de RMN, e a professora Dione Correa por toda a ajuda.

“A sorte favorece o bravo!”

Terêncio

## RESUMO

O biodiesel é o segundo biocombustível mais consumido no mundo. Atualmente ele é obtido a partir dos óleos de palma, soja e canola que representam quase 90% do custo de produção. Visando reduzir este custo, novos catalisadores têm sido projetados para serem empregados em processos com matérias-primas mais baratas, ricas em ácidos graxos livres. Óxidos mistos à base de  $ZrO_2$  são catalisadores conhecidos e podem apresentar características promissoras para a catálise ácida do biodiesel. Além disso, por se tratar de um catalisador heterogêneo, este óxido pode ainda ser recuperado e reutilizado. Neste estudo, óxidos mistos  $SiO_2-ZrO_2$  foram obtidos a partir de uma solução comercial de  $Na_2SiO_3$  (45%) e  $ZrOCl_2$  pelo método sol-gel. A influência da presença do surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) no meio reacional foi avaliada. Os materiais obtidos foram analisados por DSC e tratados termicamente em diferentes temperaturas (550, 600, 650 e 900 °C) e caracterizados por DRX, FTIR e MEV. O desempenho catalítico foi testado na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol para a obtenção de biodiesel, com a conversão da reação avaliada por RMN-H. A análise térmica indica estabilidade térmica dos componentes até 850 °C. Após o tratamento térmico a 900 °C, as análises de DRX confirmam a cristalização da fase tetragonal da  $ZrO_2$ . O FTIR indica que há a formação de algumas heteroligações Si-O-Zr durante a precipitação dos óxidos. As micrografias mostram que as partículas são formadas por aglomerados amorfos. As isotermas de adsorção dos óxidos tratados termicamente a 550 e 600 °C são do tipo IV, típicas de materiais mesoporos. Já os óxidos submetidos a 900 °C apresentam isotermas do tipo III, característica de materiais não porosos. Nenhuma das amostras apresentou atividade catalítica na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol nas condições empregadas.

## ABSTRACT

Biodiesel is the second biofuel most used in the world. Currently, it is obtained of palm, soybean and canola oil, which represents up to 80% of the production cost. Aiming to reduce this cost, new catalysts have been developed to be used in processes with rich free fatty acids low cost feedstocks.  $ZrO_2$ -based mixed oxides are known catalysts and its properties may present promising characteristics for acid catalysis of biodiesel. Furthermore, this oxide is a heterogeneous catalyst, and it can be recovered and recycled. In this study  $ZrO_2$ - $SiO_2$  mixed oxides are obtained by sol-gel method starting of a commercial  $Na_2SiO_3$  solution (45%) and  $ZrOCl_2$ . The influence of cetyltrimetilamonium bromide in the reactive medium is also investigated. The obtained material was analyzed by DSC and thermally treated at different temperatures (550, 600, 650 and 900 ° C). After that, it was characterized by RXD, FTIR and SEM. The catalytic activity was tested for the reaction of transesterification of soybean oil with methanol and the conversion was measured by H-RMN. The thermal analysis indicates thermal stability up until 850 °C. After thermal treatment at 900 °C de RXD analysis confirmed the tetragonal  $ZrO_2$  phase crystallization. The FTIR indicates the heterolinkages Si-O-Zr formation during the precipitation. The micrographs show particles formed by amorphous aggregates. The adsorption isotherms of mixed oxides treated at 550 and 600 °C are classified like type IV, typically of mesoporous materials. In the other hand, oxides submitted at 900 °C temperature have type III isotherms, characteristics of non-porous materials. None of the samples presented catalytic activity under the employed conditions.

## LISTAS DE ILUSTRAÇÕES

Esquema 1. Reação de transesterificação e esterificação. ....	5
Esquema 2. Mecanismo de reação de transesterificação de um triglicerídeo em um sítio ácido de Lewis. ....	7
Esquema 3. Mecanismo de reação de transesterificação de um triglicerídeo catalisada por ácidos de Brønsted. ....	8
Figura 1. Energia de ativação ( $E_a$ ) e Entalpia ( $H$ ) de uma reação com e sem catalisador .....	9
Figura 2. Modelo representativo dos fenômenos físicos e químicos ocorridos na superfície de um catalisador sólido. Adsorção, difusão, reação e dessorção .....	12
Figura 3. Etapas fundamentais em um processo de precipitação .....	15
Figura 4. Mecanismos de formação dos géis e dos géis floculados numa reação sol-gel.....	16
Figura 5. Estrutura de um heteropoliácido; das zeólitas faujasida, linde A e soldalita; e das sílicas mesoporosas MCM-41, MCM-48 e MCM-50 .....	21
Figura 6. Sítios ácidos de Lewis e de Brønsted na superfície de um óxido .....	25
Figura 7. Formação dos sítios ácidos de Lewis e de Brønsted na superfície do $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ .....	27
Figura 8. Fluxograma do processo de obtenção do $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ .....	29
Figura 9. Resultados das análises de calorimetria exploratória diferencial das amostras SZ-0 e SZM-0. ....	34
Figura 10. Difratogramas das amostras SZ-550, SZ-600, SZ-650 e SZ-900 .....	35
Figura 11. Difratogramas das amostras SZM-550, SZM-600, SZM-650 e SZM-900 .....	36
Figura 12. Espectros no infravermelho das amostras SZ-550, SZ-600, SZ-650 e SZ-900 .....	37
Figura 13. Espectros no infravermelho das amostras SZM-550, SZM-600, SZM-650 e SZM-900 .....	38
Figura 14. Espectros no infravermelho das amostras não calcinadas SZ-0 e SZM-0.....	39
Figura 15. Micrografias das amostras com ampliação de 2500 vezes. SZ-550, SZ-900, SZM-550 e SZM-900.....	41

Figura 16. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras SZ-550, SZ-600 e SZ-900. .....	42
Figura 17. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras SZM-550, SZM-600 e SZM-900.....	43
Figura 18. Distribuição do tamanho de poros das amostras SZ e SZM. ....	45
Figura 19. Espectro de RMN-H de uma das amostras testadas.....	46

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$\Delta H$  – Entalpia

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

CTAB – Brometo de cetiltrimetilamônio

DRX – Difração de raios X

DSC – Calorimetria diferencial exploratória

FTIR – Infravermelho por transformada de Fourier

HPA – Heteropoliácido

*m*-ZrO<sub>2</sub> – Zircônia monoclínica

*t*-ZrO<sub>2</sub> – Zircônia tetragonal

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

p*K*<sub>a</sub> – Potencial de dissociação

RMN-H – Ressonância magnética nuclear de hidrogênio

SZ-X – Óxido misto SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (X = temperatura do tratamento térmico)

SZM-X – Óxido misto SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> sintetizado com CTAB (X = temperatura do tratamento térmico)

TEOS – Tetraetilortosilicato

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	3
2.1 Objetivo Geral .....	3
2.2 Objetivos Específicos.....	3
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	4
3.1 Biodiesel .....	4
3.2 A Catálise.....	8
3.3 Catalisadores Heterogêneos.....	10
3.3.1 Síntese de Catalisadores Heterogêneos.....	13
3.3.2 Etapas de Tratamento Pós-síntese .....	19
3.4 Óxidos Metálicos.....	20
3.5 Óxidos Ácidos .....	23
<b>4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	28
4.1 Materiais .....	28
4.2 Métodos .....	28
4.3 Caracterização.....	29
4.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	30
4.5 Difração de Raios X (DRX) .....	30
4.6 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)....	30
4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	30
4.8 Adsorção de N <sub>2</sub> (BET e BJH).....	31
4.9 Desempenho Catalítico.....	31
4.10 Avaliação da Conversão (RMN-H).....	31
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	33
5.1 Síntese do Catalisador.....	33
5.2 Estabilidade térmica.....	33
5.3 Estrutura cristalina .....	35
5.4 Estrutura química.....	37
5.5 Microscopia eletrônica de varredura .....	40
5.6 Área Superficial Específica e Porosidade .....	41
5.7 Desempenho Catalítico.....	45
<b>6 CONCLUSÕES</b> .....	48

<b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>49</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>50</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O biodiesel é o segundo biocombustível mais consumido no mundo atualmente. Ele é obtido por meio da reação de transesterificação de um óleo ou gordura com um álcool de cadeia curta. A tecnologia de produção dominante na indústria do biodiesel é a catálise alcalina homogênea, com a qual o Brasil produziu 4,3 milhões m<sup>3</sup> no último ano (ANP, 2018). Soja, palma e canola são as principais matérias-primas utilizadas para a obtenção de biodiesel e representam mais de 80% do custo total de produção. (JAMIL, 2018)

Matérias-primas alternativas, com alto teor de ácidos graxos livres, são alternativas para baratear o custo do biodiesel, porém, estes materiais não podem ser utilizados sem um pré-tratamento diretamente em plantas que utilizam a catálise alcalina devido a formação de sabões. Catalisadores heterogêneos, especialmente sólidos ácidos, têm demonstrado grande potencial para superar essa limitação. Além disso, estes catalisadores podem ainda ser recuperados e reutilizados no processo. (SANI, DAUD E AZIZ, 2014; DE LIMA, RONCONI E MOTA, 2016; MANSIR et al., 2017; SOLTANI et al., 2017)

A catálise ácida tem dominado os processos industriais desde o final do século XIX, encontrando emprego em diversas áreas da indústria petroquímica, na química fina e mais recentemente na conversão de biomassa. Essas reações normalmente são catalisadas por ácidos minerais como H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HF e AlCl<sub>3</sub>, entretanto, estas substâncias são tóxicas, extremamente corrosivas, exigem maior volume operacional no processo e ainda são difíceis de separar dos produtos (SHINGAL *et al.*, 2017; WANG, ZHAO e LIU, 2018).

Óxidos metálicos são uma importante classe de catalisadores heterogêneos e são amplamente estudados com aplicação na de obtenção de biodiesel. Os óxidos ácidos de metais como Zr, Ti, W e Sn apresentam bons resultados, porém, normalmente exigem condições reacionais muito severas, como o uso de pressão, temperaturas elevadas e tempo de reação que podem ultrapassar dias (AVHAD E MARCHETTI, 2016; MARDHIAH *et al.*, 2017).

Muitos óxidos mistos apresentam atividade superior aos seus respectivos óxidos individuais. Sílica e zircônia são dois óxidos com propriedades que podem se

complementar na formação de um catalisador robusto e eficiente. Enquanto a sílica possui elevada área superficial específica, a zircônia, devido ao seu caráter anfótero, pode ser a base para catalisadores que apresentam atividade catalítica em diversas reações (SARAVAN, TYAGI E BAJAJ, 2016; INSHINA *et al.*, 2017).

O estudo de óxidos mistos  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  como catalisadores é interessante devido a simplicidade dos métodos de obtenção, a possibilidade de manipulação da superfície e o fácil controle da sua composição (GERVASINI *et al.*, 2009). Todavia, alguns métodos de síntese destes materiais podem ser extremamente refinados inviabilizando sua exploração em larga escala (DEBECKER, HULEA E MUTIN, 2013; GUO *et al.*, 2016). A síntese de catalisadores pelo método sol-gel é amplamente utilizada na indústria devido a sua praticidade e rendimento, porém, em catalisadores à base de sílica normalmente as fontes de silício empregadas são reagentes químicos de alta pureza [silicato de sódio P. A. ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), tetraetilortossilicato (TEOS) e alcoxisilanos] que encarecem o processo. (PISAL E RAO, 2016; ASL *et al.*, 2018).

Sendo assim, o objetivo deste trabalho é avaliar o desempenho catalítico na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol do óxido misto  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  obtido a partir de uma fonte barata e comum de sílica (solução de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) pelo método sol-gel.

## 2 OBJETIVOS

### Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a obtenção de óxidos mistos  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  por método sol-gel e estudar sua potencial atividade catalítica na obtenção de biodiesel.

### Objetivos Específicos

Para atingir o objetivo geral deste trabalho foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Estudar a síntese do óxido misto  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  por meio do método sol-gel utilizando-se como precursor a solução de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ;
- Caracterizar a estrutura e a morfologia dos produtos obtidos e;
- Avaliar o desempenho catalítico dos óxidos obtidos na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão bibliográfica busca reunir tópicos fundamentais sobre biodiesel, catálise, catalisadores heterogêneos e sólidos ácidos, incluindo uma breve fundamentação sobre as propriedades do óxido misto ao qual se refere este trabalho, o  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ .

#### **Biodiesel**

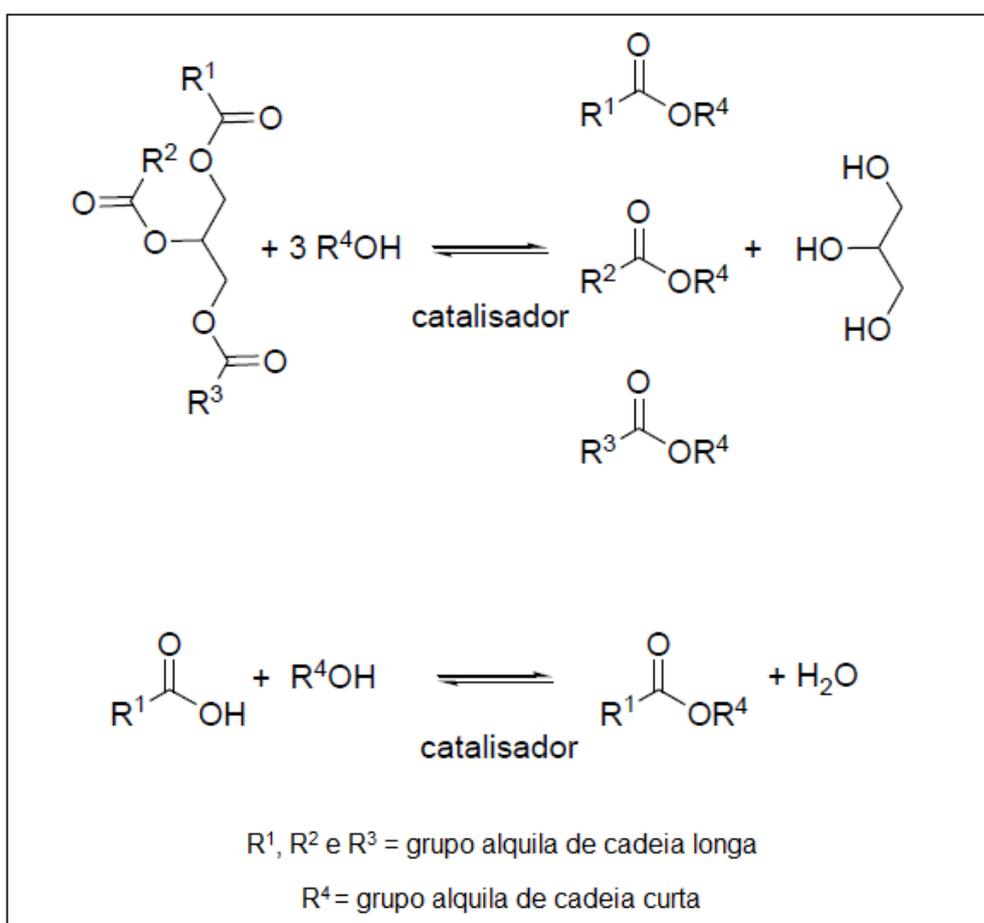
A demanda por biocombustíveis tende a crescer consideravelmente nos próximos anos. Enquanto em 2020 os biocombustíveis deverão representar 5,0 % do consumo total de combustíveis automotivos, até 2050 esta parcela deverá aumentar para 11,8 % (DEMIRBRAS, 2017). Embora muitos obstáculos já tenham sido vencidos, restam ainda algumas barreiras técnicas a serem superadas para que a produção e o comércio de biocombustíveis se tornem mais baratos e assegurem o abastecimento da crescente demanda nos mais diversos setores com segurança e competitividade (JOSHI *et al.*, 2017; WHITERS, QUESADA E SMITH, 2017).

O biodiesel é o substituto renovável do diesel mineral. Sua composição é uma mistura de ésteres de ácidos graxos obtidos a partir da transesterificação de óleos ou gorduras ou da esterificação de ácidos graxos (Esquema 1) (CANTU *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2015; SOLTANI *et al.*, 2017; EMIROĞLU, KESKIN E SEM, 2018). Esta reação apresenta problemas de equilíbrio químico e de cinética. O primeiro é facilmente contornado com a utilização do excesso de um dos reagentes, neste caso, o álcool. Por sua vez, o problema cinético da reação pode ser resolvido com o uso de catalisadores, ácidos ou alcalinos (SANI, DAUD E AZIZ, 2014; DAI *et al.*, 2016; HANIF *et al.*, 2017).

De um modo geral, qualquer fonte de triglicerídeos pode ser utilizada para a transformação em biodiesel. As matérias-primas convencionais em geral são caras e representam o custo mais alto da produção do biodiesel, podendo facilmente passar de 80% do custo total (JAMIL, 2018). Os óleos de palma, soja e canola dominam o mercado devido à grande produção destas plantas ao redor do mundo. No Brasil, a gordura animal tem uma participação considerável neste mercado (16,8%)

absorvendo grande parte dos resíduos do setor agropecuário e da indústria alimentícia. (ANP, 2018)

Óleos e gorduras não convencionais são alternativas para baratear o custo do processo, produzindo os chamados biodieseis 2G e 3G, de segunda e terceira geração, respectivamente. Entretanto, o alto teor de ácidos graxos livres presentes nestes materiais impede o uso da catálise alcalina convencional devido à tendência a saponificação (VERMA, SHARMA e DWIVEDI, 2016; KNOTHE e RAZON, 2017; SANDER *et al.*, 2018).



Esquema 1. Reação de transesterificação (superior) e esterificação (inferior). (Elaborado pelo autor)

Ácidos concentrados (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) podem ser utilizados para catalisar a reação com óleos de alto teor de ácidos graxos livres. Porém, são perigosos, difíceis de serem manipulados em grandes quantidades e reduzem drasticamente a vida útil dos equipamentos da planta química (ZENG *et al.*, 2014). Sendo assim, sólidos ácidos

são catalisadores promissores para a obtenção de biodiesel a partir de matérias-primas com elevado teor de ácidos graxos livres devido a capacidade de realizar simultaneamente as reações de transesterificação e de esterificação (SAID, ANI e SAID, 2015; JAMIL *et al.*, 2018).

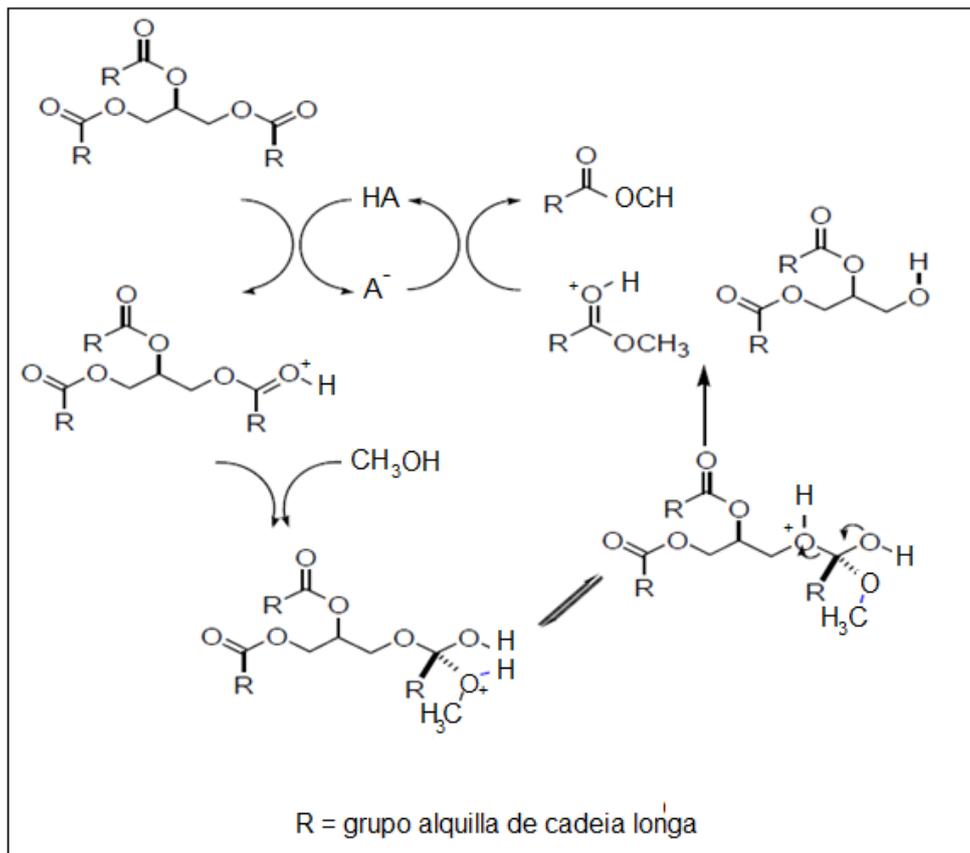
Três fatores são determinantes para a eficiência de um catalisador sólido nesta síntese: o *tamanho dos poros*, a *acidez* e a *hidrofobicidade da superfície*. O primeiro está relacionado com a transferência de massa. Poros grandes facilitam o acesso das moléculas de reagentes aos sítios ativos e, tendo em vista o tamanho similar das moléculas de triglicérides e ácidos graxos, esse fator se apõe para as duas aplicações. O segundo fator é o responsável por fornecer os sítios ativos, ou seja, a quantidade de pontos onde a reação pode acontecer na superfície do catalisador. Por fim, a hidrofobicidade determinará a melhor interação do catalisador com as moléculas apolares dos óleos e ácidos graxos, e não com os subprodutos, água e glicerol (LOTERO *et al.*, 2005).

Embora muitos trabalhos na literatura já tenham reportado a acidez do  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , a maioria deles foca em relacionar a acidez do sólido com as suas propriedades físico-químicas, e não na sua efetividade como catalisador para alguma reação específica (PYEN *et al.*, 2018). Alguns trabalhos da literatura reportam o sucesso deste material como catalisador como desidratação de álcoois, esterificação, produção de butadieno e em reações de síntese orgânica, (REDDY E PATIL, 2008; BENITO *et al.*, 2015; KUWAHARA *et al.*, 2014; XU *et al.*, 2017), porém, existem poucos estudos sobre a aplicação deste material na obtenção de biodiesel.

Melero e colaboradores (2012), testaram a atividade catalítica da sílica mesoporosa SBA-15 modificada com Zr na transesterificação com óleo de palma e metanol. A maior conversão obtida foi de 87,6 % de ésteres graxos, nas seguintes condições: razão molar álcool/óleo = 30, catalisador = 18%<sub>massa</sub>, a 200 °C.

Conversões acima de 96% na transesterificação do óleo de soja com metanol, utilizando o óxido misto  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  como catalisador, foram alcançadas em condições mais brandas do que as usuais para a catálise ácida. Neste caso, o catalisador foi obtido por sol-gel, seguido de tratamento térmico em autoclave a 150 °C por 24 h, e





Esquema 3. Mecanismo de reação de transesterificação de um triglicerídeo catalisada por ácidos de Brønsted. (Adaptado de Sani, Daud e Aziz., 2014)

## A Catálise

Embora ainda não entendesse, desde o início das civilizações o homem se beneficiava de processos catalíticos. Provavelmente, a fermentação para a produção de etanol foi a primeira reação catalisada intencionalmente pelo ser humano. Embora no século XVI já houvessem registros do uso de ácido sulfúrico para catalisar a reação de formação do éter dietílico, somente no século XIX, Berzelius introduziu o conceito de “força catalítica”, após considerar uma série de publicações que relatavam reações que ocorriam na presença de uma substância que permanecia inalterada (PIUMETTI, 2014).

O fenômeno da catálise é baseado na diminuição da energia de ativação de uma reação através de um mecanismo alternativo proporcionado pela interação entre os reagentes e o catalisador (Figura 1). Vale lembrar que o catalisador não atua sobre

a termodinâmica do processo, ou seja, ele não afeta a entalpia ( $\Delta H$ ) da reação, pois essa independe do caminho tomado pela reação, dessa forma, o catalisador é o responsável apenas pela velocidade reacional e não pela formação dos produtos (VÉDRINI, 2017; DEUTSCHMANN *et al.*, 2011).

O Princípio de Sabatier propõe a formação de um intermediário instável entre o catalisador e pelo menos um dos reagentes. Este intermediário deve ser estável o suficiente para se formar em quantidades consideráveis e deve ser capaz de se decompor na formação dos produtos. Assim, existe um ciclo de regeneração do catalisador, porém este ciclo não é infinito e isso define a vida útil do catalisador (DEUTSCHMANN *et al.*, 2011).

Se a catálise ocorre em um meio onde o catalisador e os reagentes formam uma única fase ela é denominada catálise homogênea. Desta situação, costuma-se obter uma alta eficiência catalítica, resultado do excelente contato entre o catalisador e os reagentes no sistema (CHEN *et al.*, 2018).

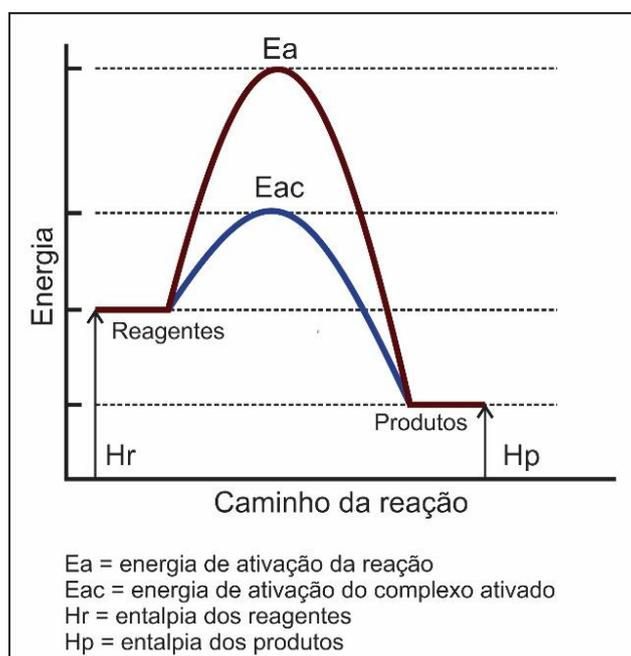


Figura 1. Energia de ativação ( $E_a$ ) e Entalpia ( $H$ ) de uma reação com e sem catalisador. (Elaborado pelo autor)

Quando o catalisador está presente em uma fase diferente daquela dos reagentes e dos produtos se configura um meio de catálise heterogênea. Neste

sistema os catalisadores geralmente são sólidos e a sua atividade está diretamente ligada às características da sua superfície (WANG *et al.*, 2017).

A eletrocatalise é um caso específico de catálise heterogênea que envolve reações através da transferência de elétrons. A configuração do catalisador é fundamental para definir a eficiência da transferência de elétrons e de íons durante a reação (YANG *et al.*, 2018).

A fotocatalise envolve a absorção de luz por algum dos reagentes ou pelo catalisador durante a reação. As espécies ativas podem ser formadas se um fóton tem energia suficiente para promover um elétron do catalisador da sua banda de valência para a sua banda de condução (KOU *et al.*, 2017).

A catálise pode ocorrer em meio homogêneo, quando reagentes, catalisador e produtos formam uma única fase no sistema, ou heterogêneo, quando o catalisador está presente em uma fase diferente dos reagentes e produtos. De modo geral, os catalisadores heterogêneos apresentam atividade mais baixa do que os homogêneos, porém, são mais estáveis e podem ser recuperados e reutilizados mais facilmente (CHOUHAN E SHARMA, 2011; KAUR, SHARMA E BEDI, 2015; CHEN *et al.*, 2018).

### **3.1 Catalisadores Heterogêneos**

Estima-se que 90% dos processos industriais utilizem catalisadores para acelerar reações ou reduzir a formação de produtos indesejados. Para a indústria, catalisadores eficientes significam aumento do rendimento, economia com processos de purificação e uso de matérias-primas de menor valor agregado. Além disso, processos com rotas menos energéticas e com menor geração de resíduos são o caminho para um processo produtivo mais sustentável (ZHAN E ZENG, 2016; DÍAZ *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2017).

O catalisador é um elemento-chave para a viabilidade da maioria dos processos industriais. Ele é o responsável por diminuir a energia de ativação dos substratos envolvidos em uma reação, permitindo que a reação aconteça em condições mais brandas de pressão e temperatura, reduzindo também o tempo reacional (VÉDRINI, 2017).

Graças às suas características, os catalisadores heterogêneos têm apresentado grande potencial para a promoção de uma indústria química mais sustentável, criando processos de produção com menor consumo de energia e menor geração de resíduos (GUPTA E PAUL, 2014; CHEN *et al.*, 2018).

Catalisadores heterogêneos são geralmente definidos como sólidos ou misturas de sólidos com capacidade de acelerar uma reação química sem sofrer alteração em sua estrutura. Entretanto, esta definição ficou muito limitada após os avanços tecnológicos alcançados nesta área, que desvendaram a formação de complexos entre os reagentes e a estrutura do catalisador durante o mecanismo de reação. Também, o termo sólido deve ser entendido em um sentido mais amplo, para incluir, por exemplo, ácidos líquidos suportados em sólidos porosos (CAMPANATTI, FORNASARI e VACCARI, 2003; KAUR, SHARMA E BEDI, 2015).

Prieto e colaboradores (2016), descrevem os catalisadores heterogêneos podendo ser uni ou multicomponente e, de maneira geral, classificados em dois grupos:

(i) Catalisadores mássicos (*bulk*): basicamente formados por partículas da própria fase ativa, podendo ser uni ou multicomponente. Os principais exemplos são zeólitas, silicatos e complexos metálicos.

(ii) Suportados: são estruturas com área superficial específica elevada onde as partículas ativas são dispersas na estrutura ou na superfície.

O conhecimento das características e das funções presentes na superfície do suporte ou da fase ativa é fundamental para o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes (GATES, 2015). A Figura 2 ilustra uma série de fenômenos físicos e químicos que ocorrem na superfície do catalisador durante a sua atuação. Sendo assim, fatores morfológicos como área superficial específica, tamanho de poros e tamanho e forma da partícula, são fatores críticos para o desempenho catalítico do material (ALABA, MUHAMMAD E DAUD, 2016; WANG *et al.*, 2017; YANG *et al.*, 2018).

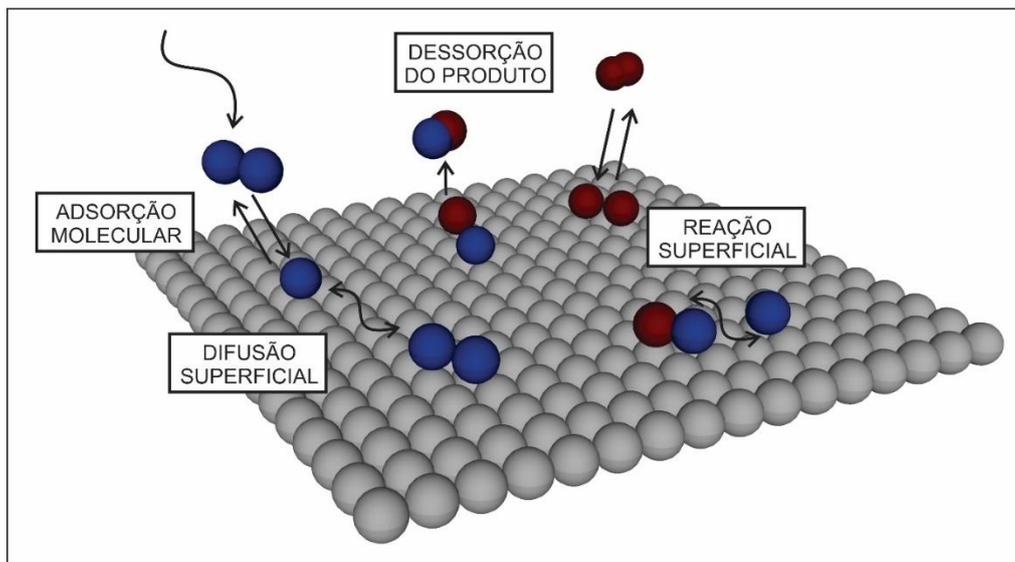


Figura 2. Modelo representativo dos fenômenos físicos e químicos ocorridos na superfície de um catalisador sólido. Adsorção, difusão, reação e dessorção. (Adaptado de Yang et al., 2018)

Nos sólidos, o que possibilita a diminuição da energia de ativação são as ligações que ocorrem entre os reagentes e o catalisador. Essas ligações têm caráter exotérmico e liberam energia que pode ser aproveitada pelo sistema. Logo após a reação, o catalisador é regenerado e pode completar o ciclo catalítico liberando os produtos (PELLETIER E BASSET, 2016; VÉDRINI, 2017).

Outros fatores, como resistência mecânica e estabilidades térmica e química, são fundamentais para a qualidade de um catalisador sólido. Sem a primeira, o material se desgasta com o atrito entre as próprias partículas e com as paredes do reator, tendo sua atividade catalítica extremamente prejudicada devido à sua deformação estrutural. As duas últimas, permitem ao catalisador suportar as condições de pressão e temperatura do processo, evitando a sinterização e o envenenamento, possibilitando sua recuperação e reutilização, o que confere robustez e economia ao processo (CAMPANATTI, FORNASARI e VACCARI, 2003; DE LIMA, RONCONI E MOTA, 2016).

Existem muitos mecanismos de desativação de um catalisador sólido, como por exemplo, envenenamento, incrustação, degradação térmica, lixiviação, reações internas e destruição das partículas. Embora a desativação de um catalisador seja inevitável, ela pode ser adiada ou, até mesmo, revertida. O projeto de um catalisador

direcionado para uma determinada aplicação pode privilegiar propriedades que prolonguem a sua vida útil, tornando-o economicamente interessante (FORZATTI e LIETT, 1999; ARGYLE E BARTHOLOMEW, 2015).

Outra característica fundamental nos catalisadores heterogêneos é a disponibilidade dos sítios ativos. Alguns materiais micro porosos, como as zeólitas, apresentam uma grande quantidade de sítios ativos dispersos pelo interior dos seus poros. Nestes materiais, o acesso aos sítios está limitado às moléculas de tamanho inferior ao diâmetro dos poros. Isso pode servir para o projeto de um catalisador com alto grau de seletividade ou determinar a inatividade de um catalisador para determinada reação (ZHANG e OSTRAT, 2016; LIANG *et al.*, 2017).

Os catalisadores heterogêneos podem apresentar as mais diversas composições e por isso, podem possuir característica ácida, básica ou bifuncional. Existe ainda uma classe muito importante de catalisadores orgânicos, essenciais para processos vitais como a fermentação do etanol e a produção de fármacos, as enzimas. Estes biocatalisadores apresentam inúmeras características consideradas ideais para um catalisador, como alta atividade, seletividade e longos ciclos de reutilização, porém são caras e bastante sensíveis às condições do meio reacional (ATADASHI *et al.*, 2013; JAMIL *et al.*, 2018).

O tipo de partícula do catalisador depende do tipo de processo para a sua aplicação. Reações em meio líquido exigem partículas finas, com diâmetros entre 50 a 200  $\mu\text{m}$ . Em reatores de leito fluidizado, o tamanho comum para as partículas é 0,05 a 0,25 mm. Normalmente a forma das partículas para reatores de leito fluidizado e fixo são esferas e diferentes métodos podem ser utilizados para produzir e separar as partículas com o tamanho desejado (DEUTSCHMANN, 2011).

### **3.1.1 Síntese de Catalisadores Heterogêneos**

O desenvolvimento de catalisadores nem sempre foi direcionado ou planejado. Porém, com o avanço das técnicas instrumentais, o método de tentativa e erro passou a ser abandonado. A possibilidade de observar com detalhes a superfície e a geometria dos sólidos permitiu a elucidação de mecanismos de reação que, por sua

vez, auxiliou no planejamento das manipulações necessárias para aplicações mais específicas (FUJDALA e TILLEY, 2003).

As propriedades do catalisador são totalmente dependentes da escolha da fase ativa e do método de preparo. Uma série de etapas, envolvendo algumas operações unitárias, são necessárias para a obtenção de um catalisador eficiente e com as características desejadas. De um modo geral, os catalisadores podem ser produzidos de duas formas: a fase ativa é gerada como um novo sólido ou, a fase ativa é inserida ou fixada em um sólido já existente (suporte) (PEREGO e VILLA, 1997; CAMPANATTI, FORNASARI e VACCARI, 2003).

### *Precipitação e Coprecipitação*

Em termos gerais, quando duas fases precipitam simultaneamente, se tem uma coprecipitação. Dessa forma, este método pode ser utilizado para a síntese de suportes, de catalisadores mássicos, uni ou multicomponentes, ou de catalisadores suportados. (PEREGO e VILLA, 1997). O precipitado pode ser um sólido ou um gel e, normalmente, ele é apenas um precursor do catalisador, que irá adquirir suas características finais após algumas etapas de refinamento (CAMPANATTI, FORNASARI e VACCARI, 2003).

A precipitação pode ser explicada em três etapas: supersaturação, nucleação e a aglomeração (Figura 3). A primeira condição de supersaturação pode ser atingida por mudanças físicas, como alteração na temperatura e evaporação do solvente ou químicas, como a adição de ácidos, bases ou agentes complexantes. Na região acima da curva de solubilidade, o sistema é instável e a precipitação ocorre a partir de qualquer pequena perturbação (PEREGO e VILLA, 1997; CAMPANATTI, FORNASARI e VACCARI, 2003).

A etapa seguinte é a nucleação, formação de pequenas partículas elementares, estáveis nas condições do meio reacional. A nucleação pode ser espontânea (homogênea) ou estimulada pela inserção de uma semente, isto é, de alguma partícula sólida externa (heterogênea). A inserção de uma semente acelera as taxas de nucleação. Por fim, ocorre o crescimento ou aglomeração dessas partículas, que

depende da temperatura, do pH, da concentração e do tempo de envelhecimento (PEREGO e VILLA, 1997).

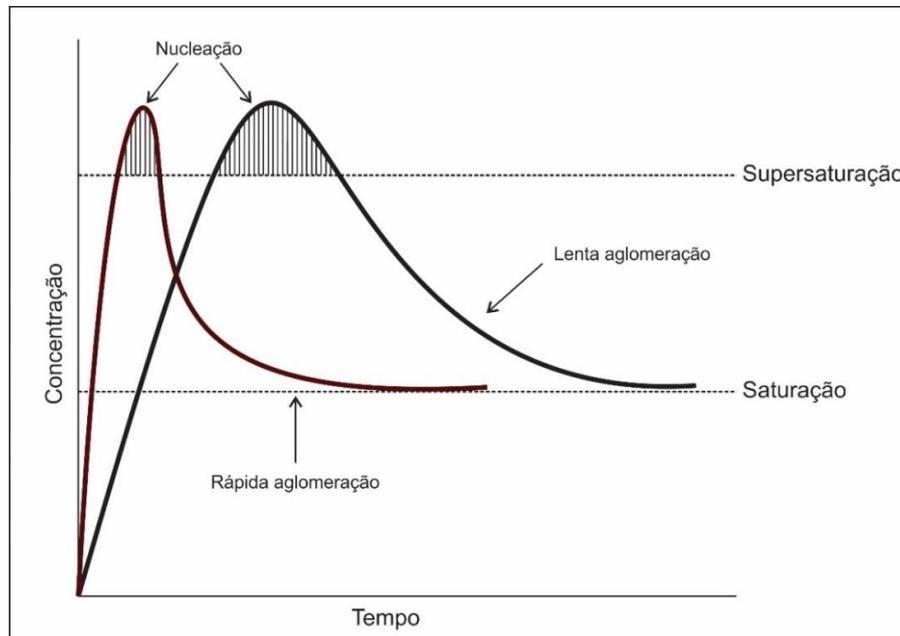


Figura 3. Etapas fundamentais em um processo de precipitação. (Elaborado pelo autor)

Os precipitados podem ser cristalinos ou amorfos, isso dependerá da velocidade da supersaturação. Se a supersaturação acontece muito rapidamente, a taxa de agregação supera a taxa de orientação, criando aglomerados amorfos. Uma precipitação lenta, sob condições controladas, pode atingir um alto grau de cristalinidade. Ainda, precipitados amorfos, com o tempo adequado de envelhecimento na solução mãe, podem adquirir cristalinidade (DEBECKER, HULEA E MUTIN, 2013).

A precipitação pode partir de uma solução verdadeira ou de uma solução coloidal, um sol. Partículas que apresentam características hidrofóbicas são facilmente floculadas, resultando em precipitados coloidais que são facilmente separados por filtração (PEREGO e VILLA, 1997).

### *Sol-gel*

O método sol-gel é de grande interesse na síntese de materiais sólidos por permitir um fino controle da textura, da composição e da microestrutura. Através deste método é possível se obter o material na forma mássica (*bulk*), pó, fibras, filmes finos

ou em formas monolíticas. A síntese por sol-gel acontece em quatro etapas básicas (GUO *et al.*, 2016):

- (i) hidrólise dos precursores (alcóxidos metálicos, sais inorgânicos ou polímeros orgânicos);
- (ii) formação de sol coloidal através da policondensação;
- (iii) transição sol-gel que “congela” a rede tridimensional do gel e;
- (iv) remoção do solvente, secagem ou tratamento térmico para formação de fases cristalinas.

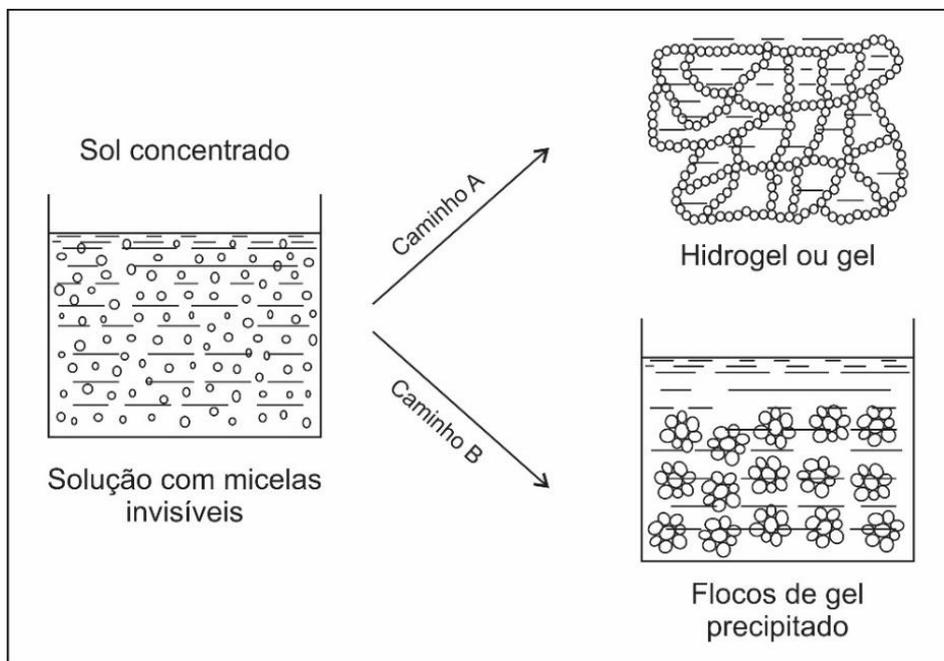


Figura 4. Mecanismos de formação dos géis (A) e dos géis floculados (B) numa reação sol-gel. (Adaptado de Perego e Villa, 1997)

Duas formas de gel podem surgir dependendo das condições de preparo (Figura 4). Se a policondensação ocorre formando uma rede polimérica única, há a formação de um gel contínuo com quantidade considerável de solvente aprisionado na sua rede. Entretanto, se uma solução coloidal é formada por micelas que não coagulam devido às forças de repulsão criadas pelas diferenças de cargas entre a superfície da micela e a solução ao redor delas, haverá somente a formação de flocos

de gel. Estes flocos normalmente são mais densos que o gel e apresentam a mesma forma inicial das micelas (CAMPANATTI, FORNASARI e VACCARI, 2003).

O ponto de geleificação depende da concentração de micelas, da temperatura, da força iônica da solução e, principalmente, do pH. Os principais fatores são as taxas relativas de hidrólise e condensação, devido ao seu impacto nas propriedades do produto final. Devido à possibilidade de obtenção de sólidos de alta área superficial específica com composições homogêneas e porosidade controlada, os métodos sol-gel têm sido amplamente empregados na síntese de materiais micro e mesoporosos, óxidos mistos, hidróxidos lamelares, entre outros (CAMPANATTI, FORNASARI E VACCARI, 2003).

#### *Hidrotérmica*

Ocorre em meio aquoso, em vaso fechado, sob temperatura e pressão controladas. É um método relativamente simples e as condições do meio reacional favorecem muito a solubilidade dos precursores, porém, normalmente necessita de longos tempos de reação. Pode ser utilizado, tanto para a obtenção de partículas nanométricas, quanto para o preparo de estruturas mesoporosas. Nesse último caso, os longos tempos de reação são essenciais para a formação e determinação dos tamanhos dos poros. Esse método pode ainda, ser assistido pelo uso de micro-ondas, o que pode reduzir significativamente o tempo de reação. (SOLTANI *et al.*, 2017).

Esta técnica também pode ser aplicada para a modificação da textura do material formado por outro método (precipitado ou gel). As partículas são deixadas maturando, geralmente em água, e as transformações ocorrem em temperaturas entre 100 e 300 °C. A principal modificação nesse processo é a formação de partículas maiores, cristalinas ou amorfas. Pode ocorrer a cristalização de materiais amorfos ou a mudança entre fases cristalinas. Entretanto, a maturação sob temperatura pode reduzir a porosidade de um gel, ou ainda, suprimir a presença de sítios ácidos de Brønsted na superfície (AVENDAÑO *et al.*, 2005).

### *Impregnação*

Utilizado para sintetizar catalisadores suportados, este procedimento consiste basicamente em fazer com que o suporte entre em contato com uma solução do precursor da substância ativa, geralmente um sal metálico solúvel. O meio reacional é mantido, na maioria dos casos, por um período não muito longo de tempo. Após isso se sucedem etapas de secagem e tratamento térmico (MOHAMMAD, MOHAMAD E KADHUM, 2016).

Se o volume da solução de impregnação for menor do que o volume total dos poros do suporte a rota de impregnação será considerada como por via seca. Esta via pode ser considerada uma síntese simples e econômica. A solução com o precursor é aspergida sobre o suporte, que permanece sob agitação constante. É importante que o suporte tenha sido previamente seco, dessa forma, os poros ficam livres para uma maior permeação das partículas ativas. Porém, a limitação da solubilidade do precursor pode impor uma barreira no teor da partícula catalítica sobre o suporte. Esse entrave pode ser superado com etapas subsequentes de impregnação (CAMPANATTI, FORNASARI E VACCARI, 2003).

Na síntese classificada como via úmida, o suporte é mantido sob agitação em um meio reacional com excesso da solução contendo o precursor da partícula ativa. A dispersão das partículas ativa dependerá não só da concentração da solução precursora, mas também da capacidade das partículas ativas interagirem com os sítios de adsorção do suporte. Já que neste método uma concentração elevada de partículas de interesse é utilizada na solução de impregnação, é importante que se conheça as propriedades de interação catalisador-suporte (CAMPANATTI, FORNASARI E VACCARI, 2003).

Óxidos inorgânicos, comumente utilizados como suporte, quando em suspensão, tendem a polarizar as cargas da sua superfície. A carga é dependente e pode ser controlada pelo pH do solvente. Em meio ácido (Equação 1), o sítio de adsorção M-OH fica positivamente carregado, configurando características ácidas a esta função e deixando a superfície recoberta por ânions. Já em meio alcalino (Equação 2), a superfície ácida M-OH é desprotonada, ganhando carga negativa, dessa forma, fica favorável à adsorção de cátions (PINNA, 1998).



Cada óxido apresentará um pH característico no qual as cargas serão neutras. Este é o chamado ponto isoelétrico, que é um parâmetro útil na síntese de catalisadores, pois irá definir as características de adsorção dos diferentes suportes em função do pH da solução de impregnação (PINNA, 1998).

A adsorção catiônica tem o equilíbrio dependente do  $pK_a$  do grupo ácido da superfície que se desloca para a direita com o aumento do pH da solução. A afinidade do grupo funcional com os íons metálicos depende da força de adsorção que é dependente do raio iônico do cátion e segue a seguinte ordem:  $\text{C}^{4+} > \text{C}^{3+} > \text{C}^{2+} > \text{C}^+ = \text{H}^+$ . Como para os cátions, a adsorção dos ânions também depende do pH, porém, neste caso, o equilíbrio é deslocado para a esquerda com o aumento do pH. Desta vez, a força de adsorção com a superfície é determinada pela polarizabilidade do ânion e pela sua carga iônica, por exemplo,  $\text{SO}_4^{2-} > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$  (PINNA, 1998).

Vale mencionar que muitos íons metálicos formam complexos quando em solução, e que em valores de pH extremos, alguns óxidos podem se solubilizar. Sendo assim, devido a simplicidade do modelo de equilíbrio, em alguns casos o desvio da previsão é considerável (PINNA, 1998).

### 3.1.2 Etapas de Tratamento Pós-síntese

A maioria dos métodos de síntese é realizada em via úmida. Sendo assim, a remoção do solvente presente nos poros do sólido se faz necessária. Temperaturas mais baixas e maior tempo de secagem evitam a complexação das partículas na rede tridimensional, mantendo os poros da estrutura mais homogêneos. A taxa de secagem é decisiva na definição de onde as partículas ativas se posicionarão no suporte. Se a taxa de evaporação é muito baixa, o solvente começa a evaporar da superfície para o interior do poro, levando a solução concentrada em íons para o fundo do poro. Do contrário, se a taxa é muito alta, a solução é projetada para a superfície, onde ocorrerá

a deposição das partículas (PINNA, 1998; CAMPANATTI, FORNASARI E VACCARI, 2003).

O tratamento térmico tem por objetivo estabilizar as propriedades físicas e químicas do catalisador. Através do tratamento térmico, materiais amorfos podem ganhar cristalinidade e, também, novos compostos podem ser formados. Por exemplo, na decomposição térmica de precursores metálicos suportados, não apenas os seus respectivos óxidos podem ser formados, mas também heteroligações entre óxido metálico e o suporte, adicionando assim estes componentes à rede polimérica do suporte (DEUTCHSMANN, 2009).

Muitas vezes a etapa de síntese do sólido forma apenas um precursor das partículas do catalisador. Nitratos, carbonatos e hidróxidos são as formas químicas mais comuns contendo a partícula de interesse para o catalisador. Essas moléculas são preferíveis devido à facilidade de remoção com tratamento térmico. Temperaturas de 600 °C costumam ser suficientes para a remoção destes sais precursores, conseqüentemente há um aumento na área superficial específica e na atividade do catalisador. (DEUSTCHMANN *et al.*, 2011; AVHAD E MARCHETTI, 2016)

Embora o tratamento térmico seja fundamental para a ativação do catalisador, o aumento indiscriminado da temperatura não é aconselhável. O efeito da temperatura de tratamento térmico pode não ser o mesmo para diferentes materiais. Nos óxidos metálicos mistos, por exemplo, a temperatura de tratamento térmico correta ativa os sítios da superfície. Com o aumento da temperatura, o sólido passa a ganhar cada vez mais hidrofobicidade, essencial na atividade dos catalisadores empregados em reações cujo subproduto é água (ex. esterificação, desidrogenação). Entretanto, as temperaturas mais elevadas diminuem a acidez do sólido devido à eliminação dos sítios superficiais (SANI, DAUD E AZIZ, 2014; SKODA *et al.*, 2015; AVHAD E MARCHETTI, 2016; MADRIAH, *et al.*, 2017).

## **Óxidos Metálicos**

Os óxidos metálicos são uma importante classe de materiais com atividade catalítica. A Figura 5 apresenta as estruturas de alguns dos óxidos mais utilizados como catalisadores. Suas propriedades catalíticas são dependentes da sua composição química, da sua estrutura, do caráter das suas ligações e, também, da

coordenação dos átomos e dos grupos hidroxila da sua superfície (DEUTSCHEMANN *et al.*, 2009; VÉDRINI, 2017; DEBECKER, HULEA E MUTIN, 2013).

A terminação  $O^{2-}$  na superfície dos óxidos é estabilizada por cátions ou prótons. Devido a diferença de tamanho entre os ânions e cátions, a simetria e coordenação destes átomos é perdida. Além disso, os defeitos na superfície também desempenham um papel fundamental na atividade catalítica destes materiais. A hidratação da superfície é a forma mais comum de que esta insaturação seja compensada, levando à formação de hidroxilas:  $O^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2HO^-$ . As hidroxilas fazem o papel de ácido conjugado do  $O^{2-}$ , uma base relativamente forte (VÉDRINI, 2017).

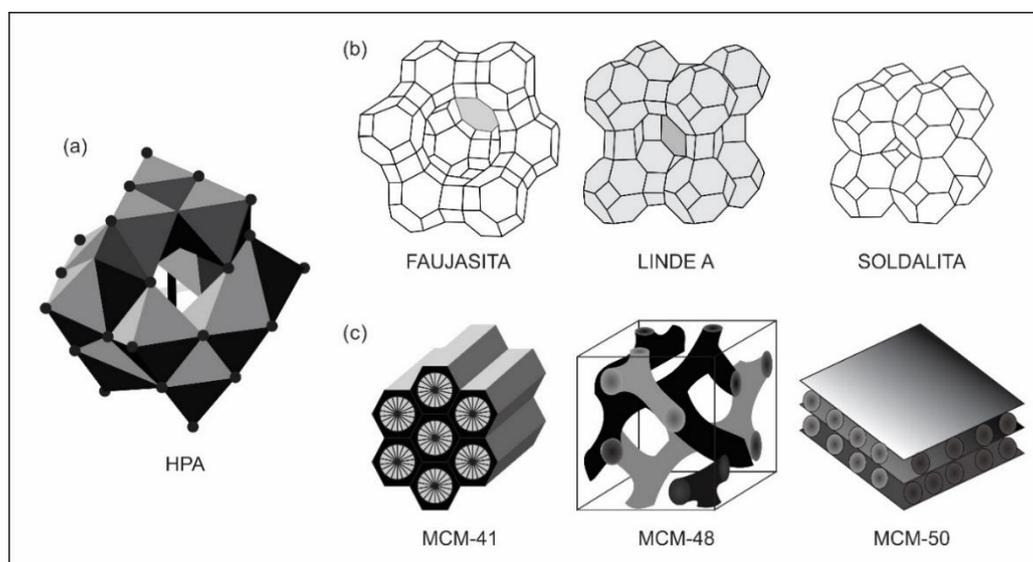


Figura 5. Estrutura de um heteropoliácido (a); das zeólitas faujasida, linde A e soldalita (b); e das sílicas mesoporosas MCM-41, MCM-48 e MCM-50 (c) (adaptado de Sani, Daud e Aziz, 2014 e Ferrini *et al.*, 2017).

As características ácidas ou básicas da superfície de um óxido dependerão, principalmente, do cátion metálico ligado ao oxigênio. Por exemplo, em silicatos, íons de metais alcalinos como sódio, cálcio e magnésio, apenas compensam as cargas negativas do oxigênio, e no meio reacional, facilmente deixam o sítio alcalino  $O^{2-}$  disponível. Já metais como alumínio, estanho e zircônio, mais do que compensar a carga do oxigênio, mantêm suas cargas com deficiência de elétrons, criando tanto sítios ácidos de Lewis quanto de Brønsted (ALABA, MUHAMMAD E DAUD, 2016; GUO *et al.*, 2016).

Alguns óxidos apresentam característica de sólidos superácidos ( $H_0 = -11,63$ ). Arata e Hino (1990) relatam a obtenção de uma série de óxidos sulfatados superácidos. Estes pesquisadores foram os pioneiros no trabalho com estes materiais ainda na década de 80, com a obtenção de superácidos de zircônia sulfatada e zircônia tungstada. A característica de superácido destes dois materiais garantiram a eles destaque como catalisadores em inúmeras pesquisas nas décadas seguintes (INSHINA *et al.*, 2017). A superacidez também está presente em outros compostos, como  $TiO_2/SO_4^{2-}$  e do  $SnO_2/SO_4^{2-}$ , e em alguns óxidos mistos (LEE e LEE, 2014).

#### *Heteropoliácidos (HPAs)*

Os heteropoliácidos são sólidos que apresentam elevada acidez de Brønsted. Sua estrutura é formada por um tetraedro central  $XO_4$ , onde X representa um átomo de Si ou P, rodeado por octaedros resultantes da ligação metal-oxigênio, com algum metal de transição (W, V, Nb, Mo ou Ta). A acidez dos HPAs é comparável a do ácido sulfúrico. Em geral são bastante estáveis, porém, podem se solubilizar em meios polares, atuando então como catalisador homogêneo (GUPTA e PAUL, 2014; SANI, DAUD E AZIZ, 2014; SU e GUO, 2014).

#### *Zeólitas*

Tradicionalmente, zeólitas são aluminossilicatos cristalinos com arranjo regular microporoso, elevada área superficial específica e com cátions permutáveis. Porém, é possível a substituição de átomos de silício por outros metais sem o colapso da estrutura característica. Nas zeólitas, o excesso de carga negativa gerado por átomos de alumínio trivalentes inseridos na estrutura pode ser neutralizado por prótons, dando origem à acidez de Brønsted. Já a incorporação de metais tetravalentes como Zr, Ti, Hf e Sn é a responsável por criar sítios ácidos de Lewis (FERRINI *et al.*, 2017). A produção em larga escala de zeólitas nos anos 50, seguida das descobertas de novas estruturas zeolíticas nas décadas seguintes, revolucionaram a catálise na indústria química e petroquímica (DAPSENS, MONDELLI e PÉREZ-RAMÍREZ, 2015).

#### *Sílicas Mesoporosas*

Materiais mesoporosos ordenados, como as sílicas da família MCM e SBA, surgiram como uma alternativa à limitação dos microporos das zeólitas. Da mesma

forma que nas zeólitas, a acidez pode ser conferida em silicatos mesoporosos através da substituição isomórfica de um átomo de silício por outro de algum metal tetravalente na matriz de sílica. Porém, devido à estrutura amorfa de suas paredes, estes materiais não possuem estabilidade hidrotérmica tão elevada quanto as exibidas pelas zeólitas, limitando as condições de processo para sua aplicação (MANSIR *et al.*, 2015).

### *Óxidos Mistos*

Os tetraedros de silício têm se destacado compondo um grande número de óxidos mistos com atividade catalítica (FERRINI *et al.*, 2017; HAMMOND, PADOVAN e TARANTINO, 2018). Estes materiais são formados por dois ou mais óxidos metálicos e sua principal característica é potencializar a atividade apresentada pelos seus respectivos óxidos individuais (CHANG *et al.*, 2014). A combinação pode ocorrer entre os óxidos de metais de diferentes grupos da tabela periódica, como por exemplo, óxidos de metais alcalinos, alcalinos terrosos, metais de transição, terras raras ou metais nobres, e cada combinação de fases irá conferir propriedades exclusivas ao novo material (LEE *et al.*, 2016).

### **Óxidos Ácidos**

A força ácida de um sólido é definida como a capacidade da sua superfície em absorver e converter uma base neutra em seus ácidos conjugados (SOHN, 2004). Usando as equações de Hammett (Equações 3 e 4) é possível determinar a força de um ácido. De um modo geral, para os sólidos ácidos o valor de  $H_0$  fica entre 6,8 e -8,2. Quando este valor é tão baixo quanto -11,63 ( $H_0$  do ácido sulfúrico 100%), o material pode ser considerado como um sólido superácido (PATIL, PRASAD E REDDY 2011; ALABA, MUHAMMAD E DAUD, 2016).

Na superfície de um sólido podem existir funções doadoras de prótons ou receptoras de elétrons, ou seja, sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, respectivamente (Figura 6). No primeiro caso, normalmente o próton é um  $H^+$  e está ligado a um oxigênio, sendo representado como a ligação -OH presente na superfície. Naturalmente, o grupo básico é o oxigênio com carga negativa  $O^-$ , formado após a dissociação do próton ou pela desidratação de duas hidroxilas. A acidez de Lewis está relacionada com o desbalanceamento de cargas. Os metais de transição, por

apresentarem o seu orbital *d* incompleto, estão suscetíveis a receber elétrons e essa característica lhes confere excelente atividade catalítica (SANI, DAUD E AZIZ, 2014; SU e GUO, 2014).

Entre os vários tipos de sólidos ácidos, aqueles que têm se destacado como catalisadores são as resinas orgânicas ácidas, os óxidos metálicos, os óxidos metálicos sulfonados e os heteropoliácidos (LEE e LEE, 2014). Os sólidos ácidos são classificados de acordo com a combinação entre o cátion-oxiânion e suporte. A forma mais simples que um ácido sólido pode apresentar é na forma de sal único  $M_aH_b(XO_4)_c$ , onde M é um cátion de metal monovalente ou divalente,  $XO_4$  é um oxiânion tetraédrico, e “a”, “b” e “c” são inteiros (MOHAMMAD, MOHAMAD E KADHUM, 2016).

$$H_0 = pK_a + \frac{\log(B)}{(BH^+)} \quad \text{(Equação 3)}$$

$$H_0 = pK_a + \frac{\log(B)}{(AB)} \quad \text{(Equação 4)}$$

Onde:

$H_0$ =índice de acidez do sólido

$pK_a$ =constante de dissociação das moléculas de A

A e B=quaisquer espécies químicas

Os oxiânions tetraédricos presentes na estrutura dos sólidos ácidos podem ser encontrados na superfície do sólido, como é o caso do tetraedro de enxofre ( $SO_4^-$ ) nos óxidos mistos sulfatados e nas resinas ácidas, ou podem fazer parte da unidade básica de formação da estrutura ( $SiO_4$ ,  $ZrO_4$ ,  $WO_3$ ,  $NbO_4$ , entre outros) como no caso das zeólitas, dos heteropoliácidos e dos óxidos mistos (HAMMOND, PADOVAN e TARANTINO, 2018; LIU *et al.*, 2018).

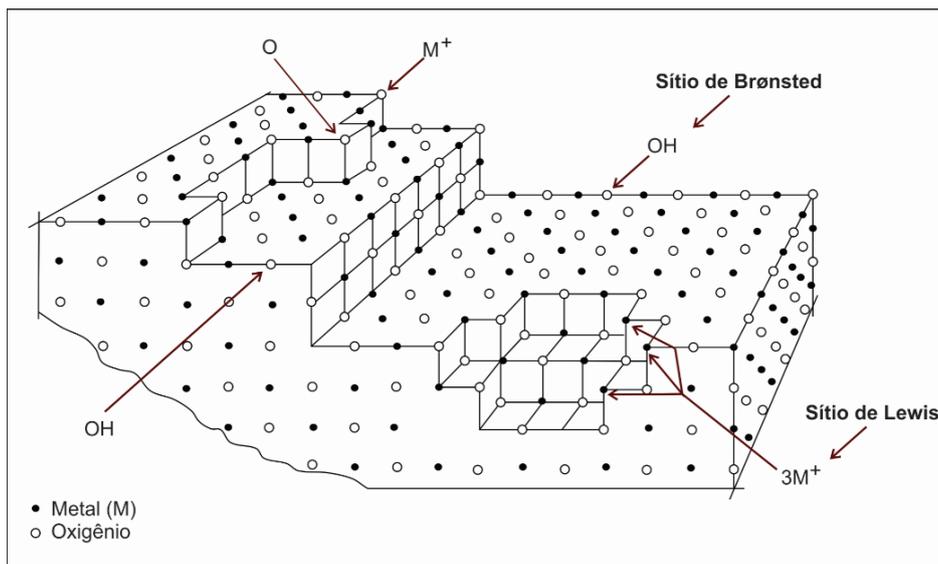


Figura 6. Sítios ácidos de Lewis e de Brønsted na superfície de um óxido. (Adaptado de Deutschmann et al., 2009)

### Silicato de Zircônio

De um modo geral, a sílica não possui atividade catalítica a menos que seja modificada com a incorporação de partículas ativas em sua superfície ou com a inserção de heteroátomos em sua estrutura. As estruturas de  $\text{SiO}_2$  assimilam bem a dispersão de partículas ativas e são bastante suscetíveis à funcionalização, devido à presença de muitos grupos silanóis em sua superfície. Essas características fazem dos óxidos de silício os suportes mais comuns para catalisadores (ZAHN e ZENG, 2016).

Quando íons de silício são substituídos por outros íons metálicos, há a formação de silicatos. As propriedades destes silicatos são extremamente dependentes do íon que irá substituir o Si. Por exemplo, a inserção de íons de metais alcalinos como sódio, cálcio e magnésio cria sítios básicos nos silicatos. Já alumínio, estanho e zircônio geram sítios ácidos, tanto de Brønsted quanto de Lewis (ALABA, MUHAMMAD E DAUD, 2016; GUO et al, 2016).

A zircônia apresenta três fases cristalinas que são a monoclinica, a tetragonal e a cúbica. Ela apresenta excelentes propriedades como alta resistência mecânica, alta estabilidade térmica, alta tenacidade à fratura e dureza (MUSTU et al., 2015). Como catalisador, a  $\text{ZrO}_2$  exibe tanto sítios ácidos quanto básicos, além de

propriedades oxidantes e redutoras. Seus óxidos mistos são obtidos por métodos simples e são passíveis de diversas modificações, como a formação de estruturas mesoporosas (NEVES *et al.*, 2014).

O silicato de zircônio ( $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  ou  $\text{ZrSiO}_4$ ) é um mineral encontrado naturalmente e apresenta elevada estabilidade térmica e química, sendo de interesse em diversas indústrias como na produção de cimentos e refratários de alta performance (NAKAMORI *et al.*, 2017), de revestimentos anticorrosão (ABDOLLAHI *et al.*, 2018), filmes finos para aplicações eletrônicas (BORILO E SPIVAKOVA, 2013) e catálise heterogênea (PATIL, PRASAD e REDDY, 2011). Dificilmente este material é utilizado *in natura*, porém, existem muitos métodos que podem sintetizá-los, adequando melhor as propriedades desejadas para cada aplicação.

Óxidos de Si e Zr podem ser combinados criando catalisadores economicamente interessantes. Ambos possuem afinidade química e podem ser sintetizados em qualquer relação molar. Este óxido misto permite ainda a dispersão de uma terceira fase na sua rede, ou de partículas ativas sobre sua superfície, permitindo a criação de diferentes tipos de catalisadores (GAO, FIERRO e WACHS, 1999). O  $\text{ZrOCl}_2$  é uma das fontes de  $\text{ZrO}_2$  mais comuns na síntese de óxidos mistos. As fontes de  $\text{SiO}_2$  empregadas para este fim são inúmeras, entretanto, soluções de silicato de sódio podem ser matérias-primas bastante interessantes devido ao seu baixo custo.

O  $\text{ZrOCl}_2$  em solução aquosa, forma o complexo  $(\text{Zr}_4(\text{OH})_{(8+x)}(\text{H}_2\text{O})_{(16-x)})^{(8-x)+}$  de estrutura quadrada. A solução adquire características ácidas devido a desprotonação da estrutura causada pela hidrólise das moléculas de água do tetrâmetro. A temperatura ambiente, tetrâmetros básicos e pequenos oligômeros são as espécies formadas pela dissolução do  $\text{ZrOCl}_2$  em água. A condensação de polímeros maiores só ocorre com o aquecimento ou com o envelhecimento da solução (CLEARFIELD E VAUGHAN, 1956; MATSUI E OHGAI, 1997; MIEHÉ-BRENDLÉ, 1997).

O  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  é um sal solúvel em água que, quando em solução, se ioniza produzindo diversas espécies, como monômeros ( $\text{SiO}_4$ ), dímeros ( $\text{Si}_2\text{O}_7$ ), trímeros ( $\text{Si}_3\text{O}_{10}$ ), tetrâmetros ciclícios ( $(\text{SiO}_3)_4$ ) e outros polímeros. Todas as soluções de silicato de sódio são altamente alcalinas e, devido ao efeito tamponante do silicato, a

diluição afeta muito pouco essa característica (LENTZ, 1963; LAGALY, 2012). Em estruturas mais complexas, as cargas são mais facilmente compensadas pelos cátions da solução, formando partículas coloidais que não coagulam (BASS E TURNER, 1997).

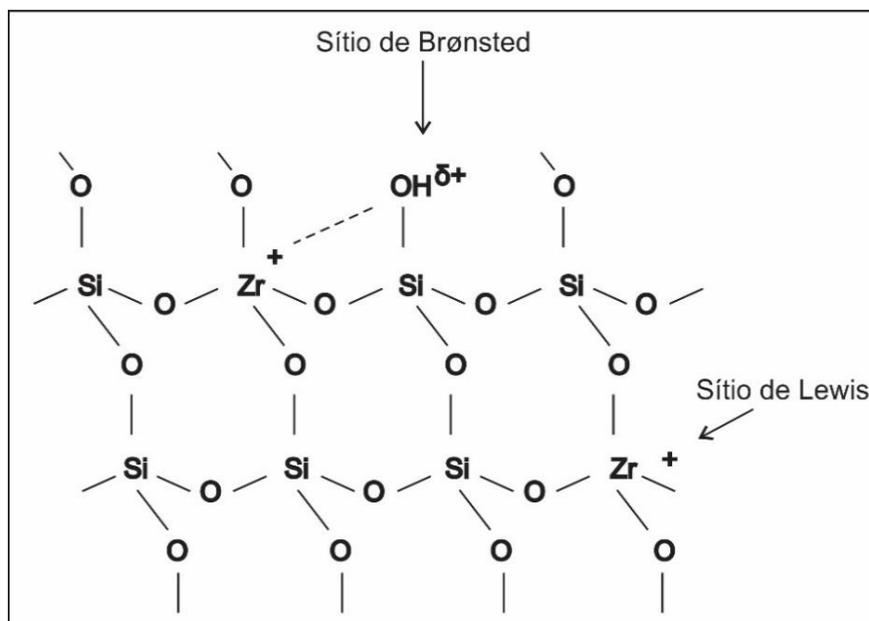


Figura 7. Formação dos sítios ácidos de Lewis e de Brønsted na superfície do  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (Elaborado pelo autor)

A acidez de Lewis do silicato de zircônio, como em outros óxidos mistos, é gerada pelo metal com deficiência de elétrons na camada de valência, neste caso o Zr. Assim, o aumento dos sítios ácidos de Lewis é proporcional a concentração deste metal na matriz do óxido, alcançando o maior valor em 75% de Zr (ANDERSON *et al.*, 2000; PYEN *et al.*, 2018).

Em óxidos mistos ricos em Si, a acidez de Brønsted é gerada pelos grupos OH presentes na superfície do silício. Embora os grupos silanóis sejam ácidos fracos, dificilmente desprotonados, a presença do íon Zr, com carga positiva, causa um efeito muito significativo, influenciando a eletronegatividade do oxigênio, o que facilita a desprotonação da hidroxila (Figura 7). Dessa maneira, a acidez de Brønsted é extremamente influenciada pela dispersão do Zr na superfície do sólido, e conseqüentemente, pelo método de incorporação deste átomo na sílica (BOSMAN, 1995).

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os silicatos foram obtidos pelo método de sol-gel, por precipitação direta, sem a adição de um catalisador na etapa de hidrólise. O sólido precipitado passou por etapas de tratamento, foi caracterizado e teve a sua atividade catalítica avaliada.

### 4.1 Materiais

As fontes de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$  utilizadas para a síntese dos precursores foram solução 45 %  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (Pharmaquímica) e  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Synth, 98 %). Como surfactante foi utilizado o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) (Neon, 98%). A água utilizada para a diluição e para a lavagem foi água ultrapurificada com filtro *Milli-Q*.

Nos testes de atividade catalítica foram utilizados óleo de soja refinado (Camera) e Metanol (PA, Vetec). No preparo da amostra para análise foi utilizado  $\text{CDCl}_3$  (PA, Aldrich).

### 4.2 Métodos

#### *Síntese do $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$*

Os catalisadores foram obtidos pelo método sol-gel através da adição gota a gota de uma solução  $0,6 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{ZrOCl}_2$  em uma solução de 45%  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  sob constante agitação.

O procedimento inicia com a dissolução de 33 g de uma solução 45%  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  em 80 mL de água ultrapura em um béquer de 600 ml, mantido sob agitação com barra magnética por 30 min. Neste tempo 9,8 g de  $\text{ZrOCl}_2$  foram pesadas e dissolvidas em 100 mL de água ultrapura, que após os 30 min iniciais esta solução foi adicionada gota a gota à solução de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  e a agitação foi mantida por mais 60 min. O procedimento ocorreu a temperatura ambiente e o gel precipitado foi filtrado, lavado com água (500 mL).

Após a lavagem, o gel foi seco em estufa por 48 h ( $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e em seguida tratado termicamente em um forno com em diferentes temperaturas (550, 600, 650 e  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ ). O tratamento térmico foi realizado sem atmosfera inerte e com taxa de aquecimento

de 10 °C min<sup>-1</sup>. A Figura 8 apresenta um fluxograma do processo. A razão molar teórica utilizada foi SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> = 3 (25% ZrO<sub>2</sub>).

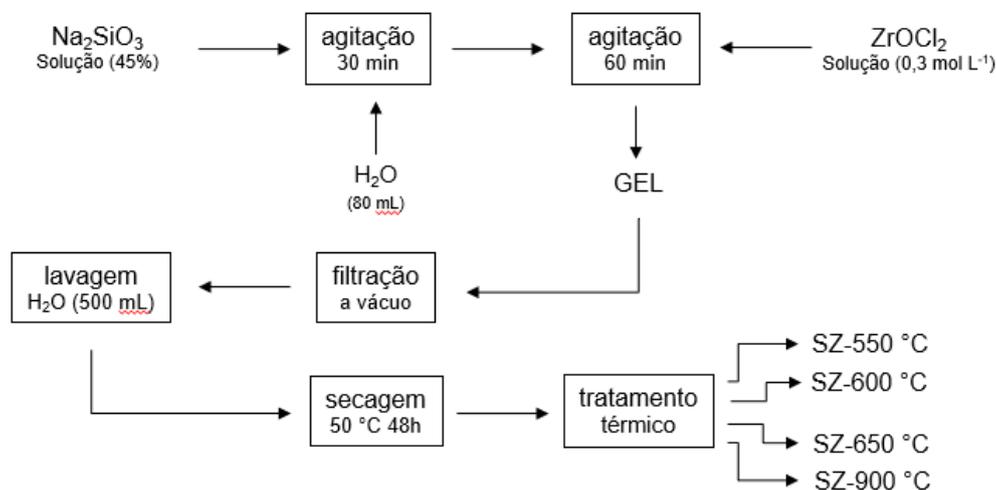


Figura 8. Fluxograma do processo de obtenção do SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>.

O procedimento também foi realizado utilizando-se CTAB como agente direcionador para a formação das partículas. A quantidade de surfactante utilizada foi calculada para exceder em 10 vezes a concentração micelar crítica do CTAB em água. No procedimento, 3 g foram dissolvidas em 100 mL de água. A solução foi mantida sob agitação por 15min, então, com a adição da solução de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, se repetiu o processo mostrado na Figura 8. As amostras foram nomeadas como SZ, para a primeira síntese, e SZM, para a síntese com o auxílio do surfactante. O número sequencial diz respeito a temperatura de tratamento térmico (ex. SZ-0 = silicato de zircônio da síntese sem surfactante e sem tratamento térmico).

### 4.3 Caracterização

Os materiais obtidos tiveram a estabilidade térmica avaliada por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Também foram caracterizados estruturalmente por Difração de Raios-X (DRX) e por Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). A morfologia das partículas foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e adsorção de nitrogênio.

O desempenho catalítico foi testado na reação de transesterificação de óleo de soja com metanol e a conversão foi avaliada através de Ressonância Magnética de Hidrogênio (RMN-H). A seguir, é dada uma breve definição das condições empregadas nos métodos utilizados para a caracterização.

### **Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

Para a realização das análises térmicas das amostras antes do tratamento térmico foi utilizado um analisador térmico *DSC 404 F1*, Marca *NETZSCH*. A taxa de aquecimento usada foi de 20 °C min<sup>-1</sup> e vazão de 50 mL min<sup>-1</sup> de ar sintético, com varredura de temperatura entre 20 °C a 1200 °C.

### **Difração de Raios X (DRX)**

As análises de difração de raios X foram realizadas para a verificação da cristalinidade do precipitado formado e também da influência da temperatura de tratamento térmico na sua estrutura. Para isto utilizou-se um difratômetro da marca PHILIPS, modelo *X'PERT*, com radiação Cu K $\alpha$ , operando com uma tensão de 40 kV e corrente de 40 mA, velocidade de 0,05 °/min e com um passo de 1s em uma faixa de 5 a 75 °.

### **Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

Um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) (*Shimadzu, modelo IRAffinity-1*) foi utilizado para a verificação das estruturas químicas dos materiais sintetizados, antes e após os tratamentos térmicos. As análises foram realizadas na faixa de 4000 a 600 cm<sup>-1</sup>, através da análise por reflectância atenuada (ATR). As amostras foram homogeneizadas com KBr em um graal de ágata, transferidas para um porta-amostras e, por fim, colocadas no espectrofotômetro de infravermelho.

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

A morfologia das partículas de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> foi observada através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura *HITACHI, TM 3000*, com uma tensão de 15kV. As amostras foram fixadas em porta amostras com fita dupla face condutiva de carbono para possibilitar melhores imagens da superfície das partículas.

## **Adsorção de N<sub>2</sub> (BET e BJH)**

A técnica de adsorção e dessorção de nitrogênio é amplamente conhecida por estimar tanto a superfície específica, quanto as dimensões dos poros em sólidos porosos (THOMES et al., 2015). O tratamento matemático proposto por Brunnauer, Emmet e Teller (BET), é muito popular e foi o escolhido neste trabalho para a determinação da área superficial específica das amostras após serem submetidas a tratamento térmico. As amostras analisadas foram secas a vácuo a 70 °C por 3h e o comportamento de adsorção foi analisado com N<sub>2</sub> líquido a -196 °C em um equipamento *Nova 1000 – Quantacrome Instruments*. O diâmetro e o volume dos poros também foram avaliados no mesmo equipamento, porém, avaliando-se matematicamente a formação de multicamadas com o tratamento matemático proposto por Barrett, Joyner e Halenda (BJH).

## **Desempenho Catalítico**

O desempenho catalítico foi avaliado na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol. As condições empregadas para a reação foram determinadas com base na literatura, levando em consideração reações com um catalisador semelhante e o usual em catálise heterogênea para obtenção de biodiesel (FARIA et al., 2009; SANI, DAUD e AZIZ, 2014). A reação ocorreu nas seguintes condições: razão molar óleo:álcool 1:12, com agitação magnética, em um balão de 50 mL acoplado a um condensador de refluxo. A temperatura foi mantida em 75 °C em um banho com água. Após 180 min a mistura foi filtrada e o excesso de álcool removido por evaporação.

## **Avaliação da Conversão (RMN-H)**

Uma alíquota da fase orgânica foi recolhida e diluída em clorofórmio deuterado para análise em RMN-H. Os espectros foram obtidos em um espectrômetro Varian Mercury operando a 400MHz. As amostras foram preparadas em CDCl<sub>3</sub>. A concentração final de biodiesel é dada pela relação entre os sinais gerados pelos hidrogênios do grupo metila (simpleto em 3,6 ppm), exclusivo dos monoésteres metílicos, e pelos hidrogênios do grupo metileno  $\alpha$ -carbonílico ( $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), presentes nas moléculas de triglicerídeo e de todos os seus derivados. Estas últimas, geram um sinal

do tipo tripleto em 2,3 ppm. Vale notar que o grupo metila apresenta intensidade de sinal correspondente aos seus três hidrogênios, e por isso é dividido pelo fator 3 na Equação 5. Da mesma forma, o valor da integral do sinal do grupo  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> é dividido por 2 (RUSCHEL et al., 2016).

$$C_B = 100 \times \left( \frac{\frac{A_M}{3}}{\frac{A_{\alpha-CH_2}}{2}} \right) \quad \text{(Equação 5)}$$

onde,

$C_B$ = conversão em biodiesel

$A_M$ = integral da área do sinal do grupo metila

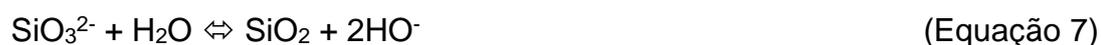
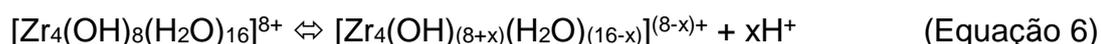
$A_{\alpha-CH_2}$ = integral do sinal dos hidrogênios  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais e é discutida a síntese dos óxidos mistos SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> e as suas propriedades estruturais, morfológicas e a sua atividade catalítica.

### 5.1 Síntese do Catalisador

Os pHs das soluções de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e do ZrOCl<sub>2</sub> foram 12 e 2, respectivamente. A formação do gel ocorre devido a cohidrólise *in-situ* do ZrOCl<sub>2</sub> e do Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, que favorece a formação do oligômero mais insolúvel SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Os prótons fornecidos pela hidrólise do complexo (Zr<sub>4</sub>(OH)<sub>8</sub>·16H<sub>2</sub>O)<sup>8+</sup> (Equação 6) neutralizam os íons HO<sup>-</sup> produzidos na hidrólise SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (Equação 7), dessa forma, o complexo sólido de óxido de Zr e Si precipita a partir da solução.



Duas sínteses foram realizadas para a formação dos óxidos mistos, com e sem surfactante no meio reacional. A condensação dos silanóis na sua forma polimérica acontece em meio ácido, o caráter ácido da solução de ZrOCl<sub>2</sub> faz com que esse fenômeno seja autocatalisado no meio reacional. Porém, a ausência de um catalisador limita esse fenômeno à condensação dos precipitados, formando apenas flocos gelatinosos. Embora não ocorra a condensação de um gel contínuo, esta técnica autocatalisada é eficaz na precipitação dos óxidos mistos dispensando a utilização de um ácido mineral como catalisador, como ocorre na síntese sol-gel convencional.

Na filtração, a remoção do excesso de água forma um gel branco que, após a secagem, se transforma em um pó branco de partículas irregulares. Após serem tratadas termicamente e maceradas em almofariz, o material sintetizado se transforma em um pó finamente dividido.

### Estabilidade térmica

A análise térmica da amostra SZ (Figura 9a) apresenta um evento endotérmico por volta dos 50 °C associado provavelmente à dessorção da água adsorvida na

superfície do material. Após este fenômeno, o material se mantém estável até a temperatura de 850 °C, onde começa a ocorrer a cristalização da ZrO<sub>2</sub> tetragonal, o que pode ser confirmado por DRX (Figura 10) e está de acordo com dados de literatura (AGUILAR, TORRES-GONZALEZ E TORRES-MARTINEZ, 2000).

Na amostra SZM, o fenômeno de dessorção da água também está presente. A 200 °C se inicia um segundo fenômeno endotérmico, que pode ser atribuído ao início do processo de decomposição do surfactante pelos grupos NH<sub>3</sub>. Em 410 e 450 °C, surgem dois fenômenos exotérmicos, atribuídos à decomposição da parte orgânica do surfactante (BENITO *et al.*, 2015). A análise térmica do SZM (Figura 9b) também mostra que apenas a lavagem com água não foi suficiente para a remoção completa do CTAB presente no interior das partículas sintetizadas.

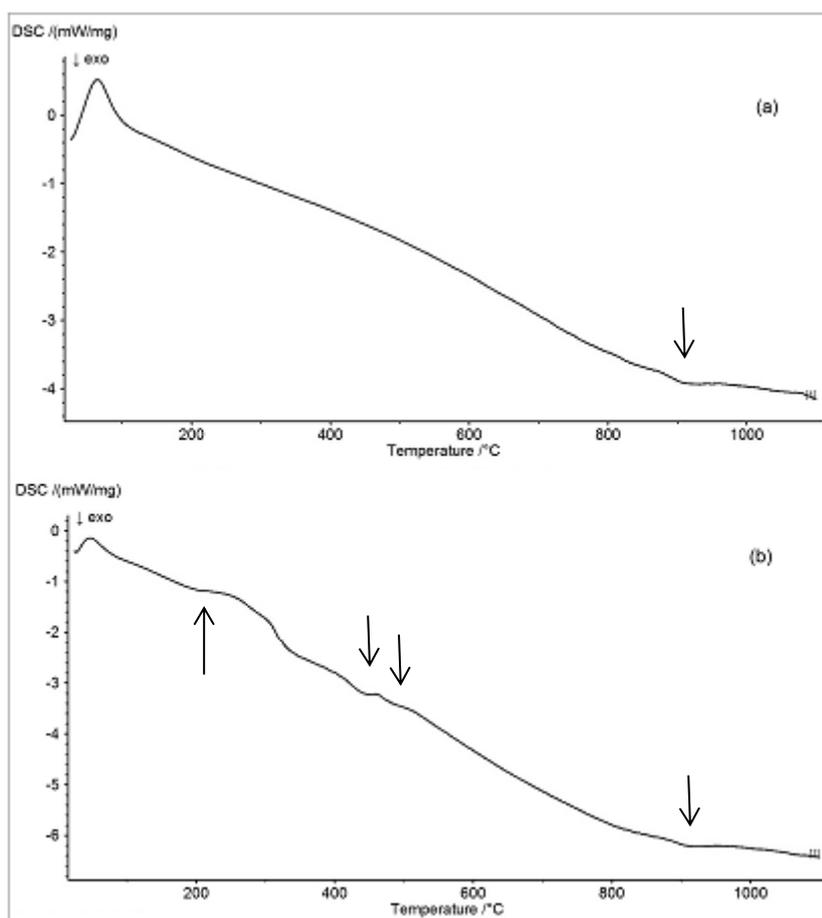


Figura 9. Resultados das análises de calorimetria exploratória diferencial das amostras SZ-0 (a) e SZM-0 (b).

## Estrutura cristalina

As análises de DRX das amostras SZ e SZM, tratadas a diferentes temperaturas, são apresentadas nas Figuras 10 e 11, respectivamente. Todas as amostras apresentam um largo pico entre  $15^\circ$  e  $30^\circ$  em  $2\theta$ , característica de materiais amorfos, provavelmente referente a  $\text{SiO}_2$  amorfa, componente majoritário da amostra.

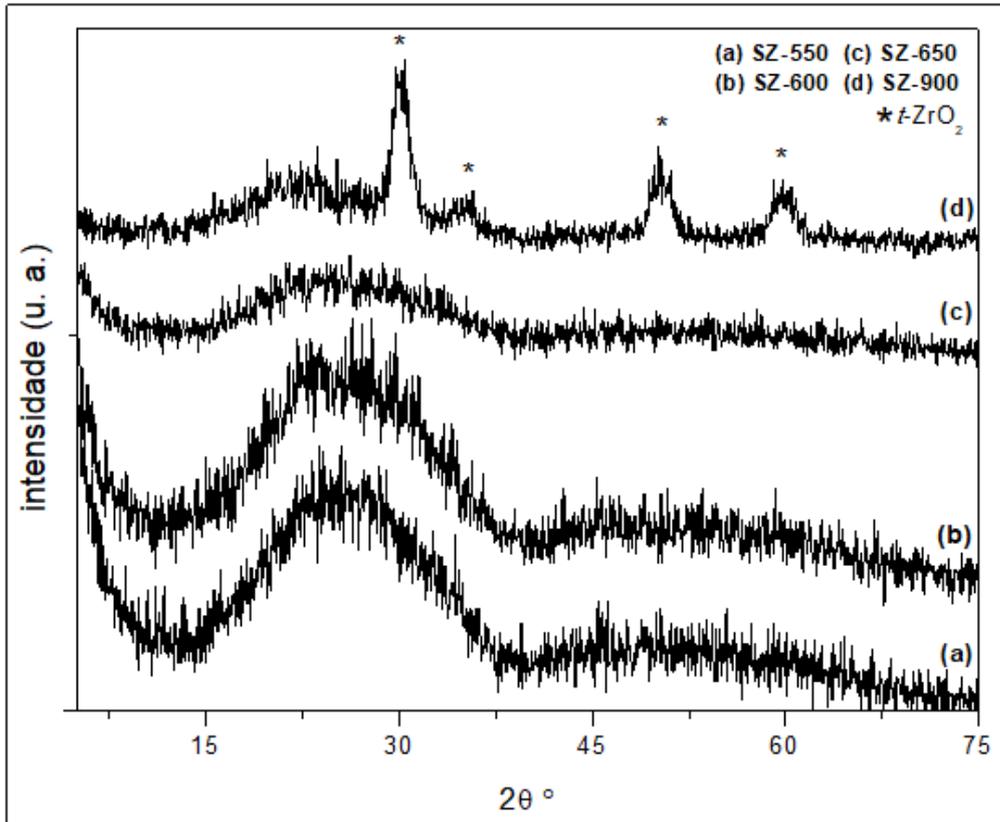


Figura 10. Difratogramas das amostras SZ-550 (a), SZ-600 (b), SZ-650 (c) e SZ-900 (d).

A homogeneidade na distribuição dos componentes na matriz leva a um aumento na temperatura de cristalização da  $\text{ZrO}_2$  em relação a cristalização deste óxido puro. Este fenômeno pode ser percebido nas amostras sintetizadas com e sem o surfactante, onde as reflexões em  $2\theta = 30,5^\circ$ ;  $50,7^\circ$  e  $60,4^\circ$  (AGUILAR, TORRES-GONZALEZ E TORRES-MARTINEZ, 2000), referentes à fase tetragonal da  $\text{ZrO}_2$ , surgem apenas após o tratamento a  $900^\circ\text{C}$ .

A transformação da fase tetragonal para monoclinica da zircônia envolve um aumento de volume da célula unitária. Após a formação da fase tetragonal da  $\text{ZrO}_2$  estes cristais ficam envolvidos pela matriz de  $\text{SiO}_2$ , sendo estabilizados nesta

configuração. A baixa expansividade da sílica afeta esse fenômeno de forma significativa, refletindo na necessidade de temperaturas muito maiores para a formação das fases cristalinas da  $ZrO_2$  nos óxidos mistos ricos em Si, quando comparados com a zircônia pura.

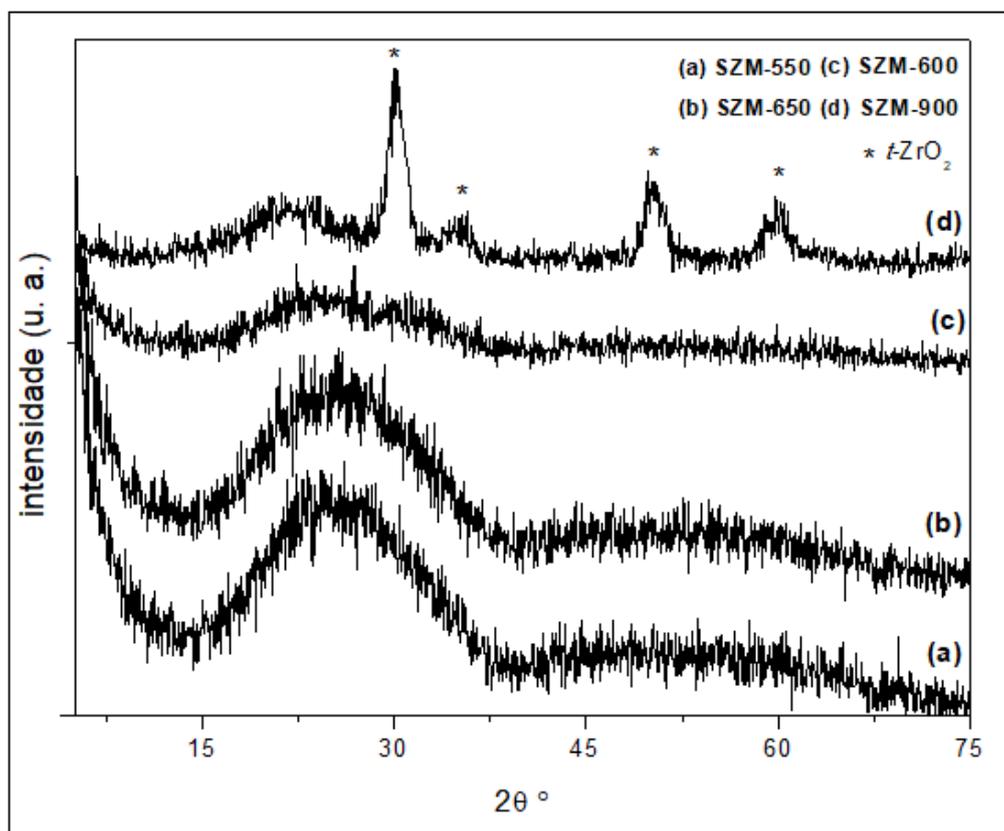


Figura 11. Difratogramas das amostras SZM-550 (a), SZM-600 (b), SZM-650 (c) e SZM-900 (d).

A similaridade entre os difratogramas das amostras SZ e SZM sugere que o uso do surfactante como agente direcionador na síntese dos óxidos mistos não afetou significativamente a formação estrutural das partículas na rota de síntese proposta. As amostras SZM-550, SZM-600 e SZM-650 apresentam predominância da fase amorfa, assim como as amostras SZ nas mesmas temperaturas. A amostra SZ-900 apresenta as mesmas reflexões da  $t-ZrO_2$  em  $2\theta = 30,5^\circ$ ;  $50,7^\circ$  e  $60,4^\circ$  (SRINIVASAN, 1992). O comportamento similar mostra que a presença do CTAB na solução precursora não impede a precipitação de partículas amorfas, nem aparentemente afeta a cristalização do sistema.

Em nenhuma das amostras foram identificadas reflexões que indicassem a formação do componente silicato de zircônio ( $ZrSiO_4$ ). A literatura indica que o  $ZrSiO_4$  só é formado no tratamento térmico em temperaturas superiores a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  (AGUILAR, TORRES-GONZALEZ E TORRES-MARTINEZ, 2000). Dessa forma, as temperaturas estudadas neste trabalho não foram suficientemente altas para a conclusão deste fenômeno.

### Estrutura química

A inserção de algum metal (M) na matriz da sílica deve deslocar a banda de absorção, gradualmente, para comprimentos de onda mais baixos, devido a formação de heteroligações Si-O-M. As ligações Si-O absorvem radiação infravermelha em comprimentos de onda entre  $1100$  a  $1200\text{ cm}^{-1}$ , logo, é possível relacionar a incorporação dos heteroátomos de Zr na matriz de sílica através do deslocamento nesta banda de absorção (ZHAN E ZENG, 1999; SHISMAKOV 2012; LÓPEZ et al., 2001).

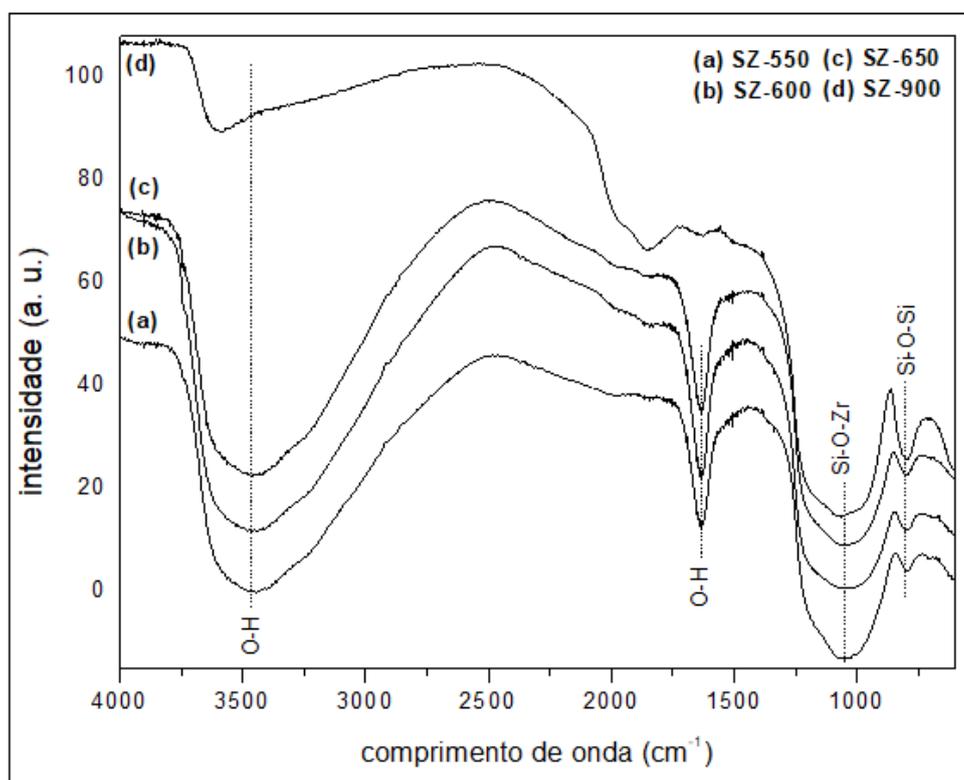


Figura 12. Espectros no infravermelho das amostras SZ-550 (a), SZ-600 (b), SZ-650 (c) e SZ-900 (d).

Na Figura 12, são apresentados os espectros no infravermelho das amostras SZ sem tratamento térmico e calcinadas a 550, 600, 650 e 900 °C. Nota-se que as bandas de absorção presentes se repetem em todas as amostras. A banda de absorção devido ao estiramento antissimétrico da ligação Si-O ( $1100-1200\text{ cm}^{-1}$ ) aparece deslocada para um comprimento de onda menor ( $1050\text{ cm}^{-1}$ ), como esperado, devido a perturbação causada pela presença dos átomos de Zr.

Uma banda referente às vibrações simétricas de um tetraedro deve estar presente em torno de  $800\text{ cm}^{-1}$ . Nos espectros dos  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  sintetizados percebe-se que em todas as amostras estas vibrações aparecem em  $795\text{ cm}^{-1}$ , confirmando a incorporação do Zr no óxido misto e um leve deslocamento devido a presença dos dois metais na rede.

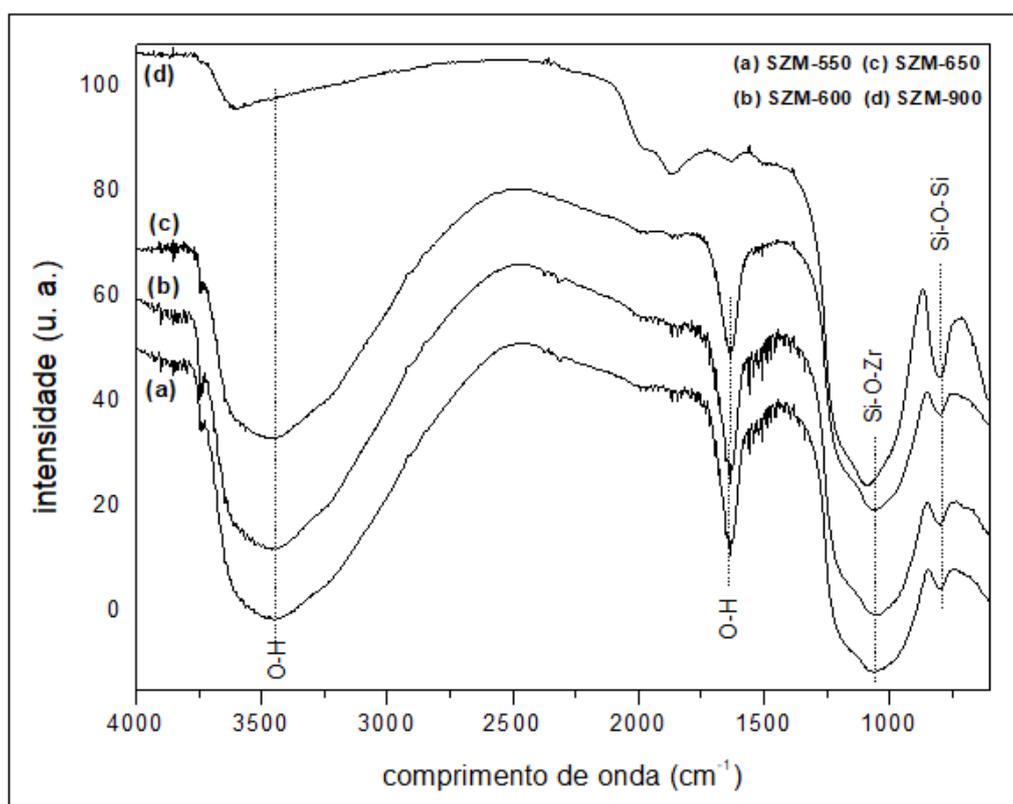


Figura 13. Espectros no infravermelho das amostras SZM-550 (a), SZM-600 (b), SZM-650 (c) e SZM-900 (d).

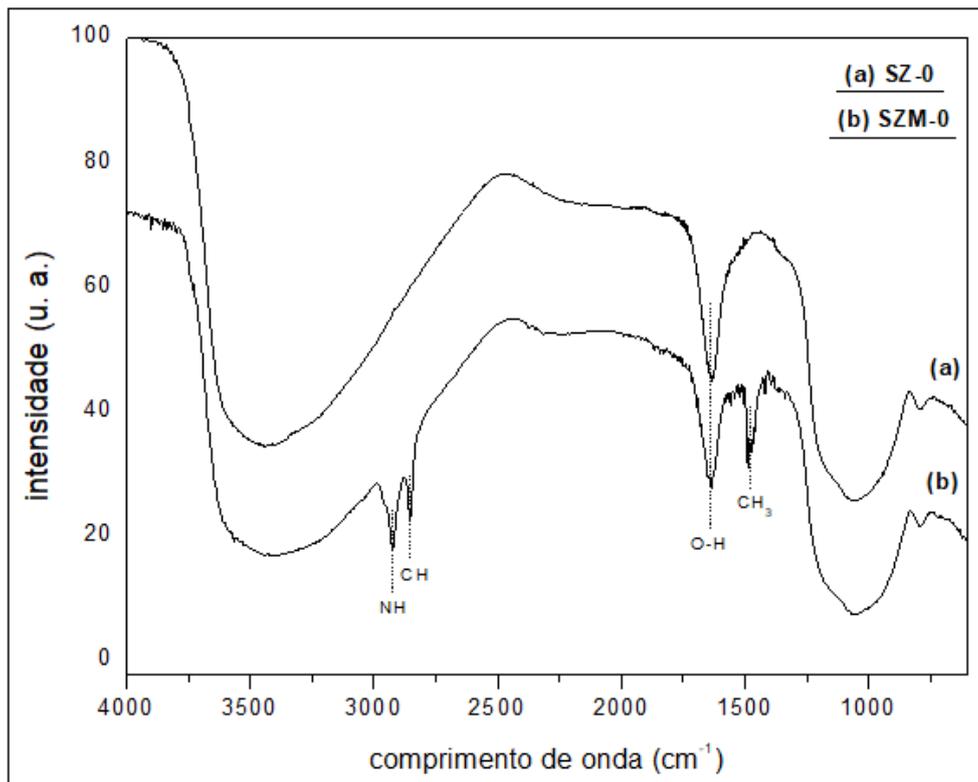


Figura 14. Espectros no infravermelho das amostras não calcinadas SZ-0 (a) e SZM-0 (b).

A banda entre 2500 e 3800  $\text{cm}^{-1}$  referente às ligações Zr-OH e Si-OH se mantém presente após o tratamento térmico a 650  $^{\circ}\text{C}$ , indicando que estas ligações são estáveis e não são facilmente degradadas nesta temperatura. Já a banda em 1635  $\text{cm}^{-1}$ , surge devido a flexão da ligação O-H em moléculas de água, o que caracteriza a hidrofiliicidade da superfície do óxido. Já na amostra SZ-900 percebe-se uma drástica queda na intensidade da banda referente às hidroxilas, indicando que a elevada temperatura de tratamento térmico causou a desidratação da superfície e diminuiu seu caráter hidrofílico, provavelmente pela diminuição da porosidade das partículas. Então, é possível assumir que a atenuação da banda referente a água molecular presente no sólido (1635  $\text{cm}^{-1}$ ) indica que com a desidroxilação causada pelo tratamento térmico a superfície torna-se mais hidrofóbica.

A Figura 13 apresenta os espectros no infravermelho das amostras SZM. Como discutido anteriormente, a presença do CTAB na solução precursora não influenciou a formação estrutural das partículas, mantendo os dois sólidos precipitados amorfos.

Nas análises de FTIR, nenhuma diferença significativa foi percebida entre as amostras SZ e SZM. Mesmo com o CTAB compondo a solução inicial, a formação das moléculas acontece de forma similar ao meio reacional sem o surfactante, formando as mesmas ligações e mantendo o mesmo comportamento térmico.

É importante ressaltar a presença das bandas deslocadas referente às ligações Si-O-Zr já nas amostras sem tratamento térmico (Figura 14). Isso indica que a formação das heteroligações ocorre durante a síntese, na fase de precipitação, e não durante o tratamento térmico. Percebe-se ainda que a amostra SZM-0 apresenta bandas que não estão presentes em nenhuma outra amostra. Estas bandas, em 1500, 2850 e 2925  $\text{cm}^{-1}$ , são referentes as funções  $\text{CH}_3$ , C-H e NH, e indicam a presença do surfactante na estrutura, que não foi removido completamente na etapa de lavagem.

### **Microscopia eletrônica de varredura**

As análises de microscopia eletrônica de varredura indicam a predominância de aglomerados de partículas irregulares e sem forma definida. A formação destes aglomerados é característica do método de precipitação, sendo que as elevadas taxas de precipitação são determinantes para a formação de precipitados amorfos.

A Figura 15 apresenta as micrografias das amostras SZ e SZM tratadas termicamente a 550 e 900 °C com ampliação 2500 vezes. O efeito do tratamento térmico sobre o tamanho das partículas é percebido na forma da redução do tamanho das partículas. Comparando as figuras 16a e 16b percebe-se a predominância de partículas maiores nas amostras SZ-550. Após o tratamento térmico a 900 °C as partículas intermediárias são quebradas em partículas menores, que se aglomeram na superfície das maiores.

Como pode ser conferido nas imagens das Figuras 16c e 16d, a resposta ao tratamento térmico se repete nas amostras SZM, fazendo predominar as partículas menores quando as amostras são calcinadas a temperatura mais alta. Nestas amostras, a tratamento térmico a 900 °C também reduz o tamanho das partículas, formando aglomerados de pequenas partículas depositadas sobre as maiores.

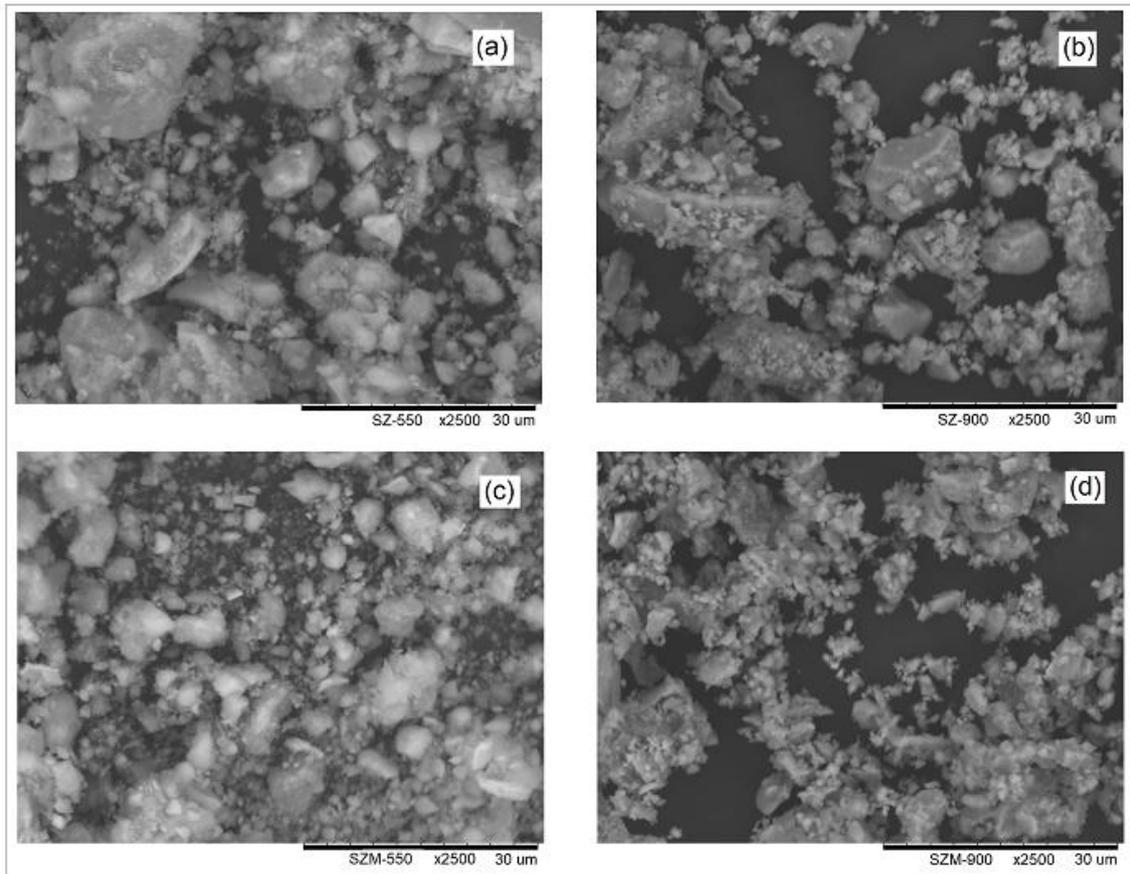


Figura 15. Micrografias das amostras com ampliação de 2500 vezes. SZ-550 (a), SZ-900 (b), SZM-550 (c) e SZM-900 (d).

A alta taxa de hidrólise e condensação do sistema utilizado torna difícil o controle da estrutura das partículas. Embora o método sol-gel seja bastante conhecido como um método pelo qual se obtém materiais bastante homogêneos, as diferentes taxas de precipitação dos reagentes dificultaram o controle deste fator na síntese dos óxidos mistos estudados.

### Área Superficial Específica e Porosidade

As Figuras 16 e 17 apresentam as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras SZ e SZM, respectivamente. As isotermas dos óxidos submetidos às temperaturas de 550 e 600 °C apresentam comportamento característico de materiais mesoporosos, do tipo IV segundo a classificação da IUPAC (THOMES *et al.*, 2015).

Uma histerese muito sutil, notada nestas amostras é característica de materiais com poros de largura menor do que 4 nm. A histerese apresentada pelas isotermas podem ainda ser classificadas como sendo do grupo H3 (THOMES *et al.*, 2015). Este tipo de comportamento pode ser atribuído a materiais com poros do tipo fendas, estrutura comum em óxidos e em óxidos mistos.

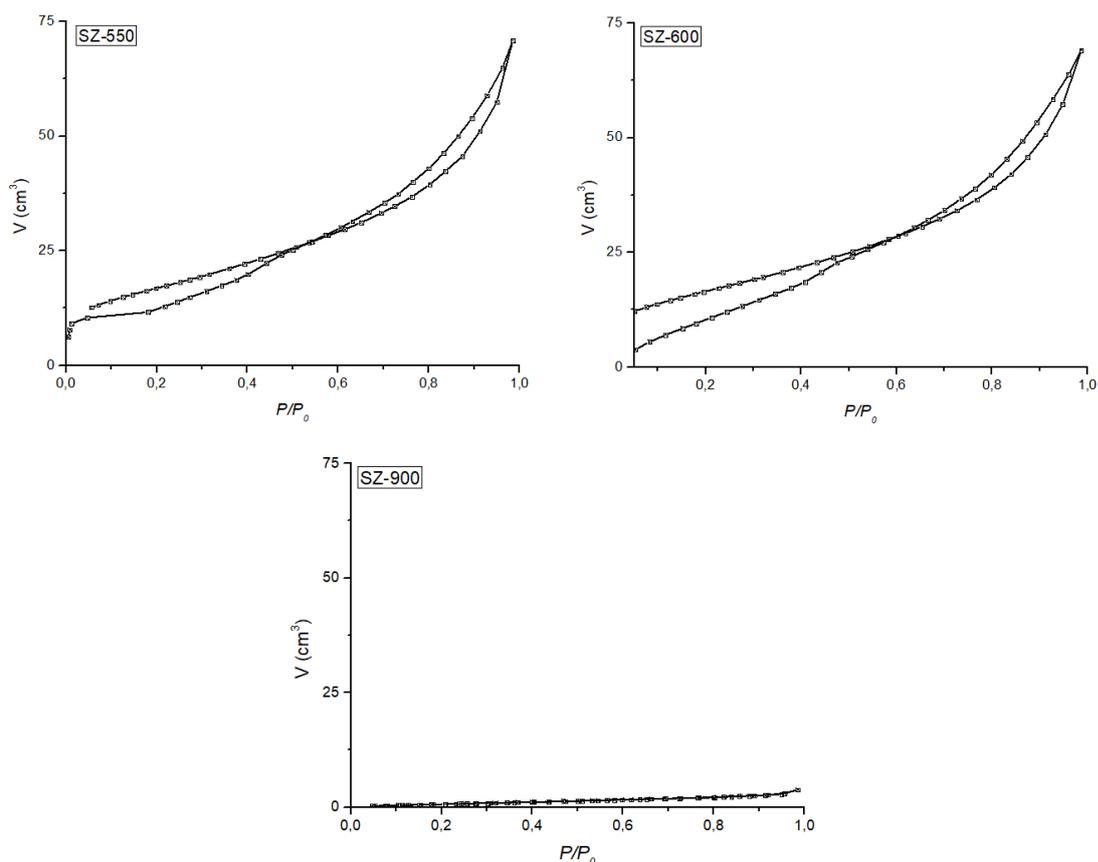


Figura 16. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras SZ-550, SZ-600 e SZ-900.

Um comportamento diferente é percebido nas amostras a 900 °C. As amostras SZ-900 e SZM-900 apresentam isotermas do Tipo III, característica de materiais não porosos ou macroporosos. Nestes casos, as interações adsorvente-adsorbato são relativamente fracas e as moléculas adsorvidas se agrupam em torno dos locais mais favoráveis na superfície do sólido. Esse fenômeno reflete em volumes adsorvidos muito baixos, como os obtidos nestas amostras.

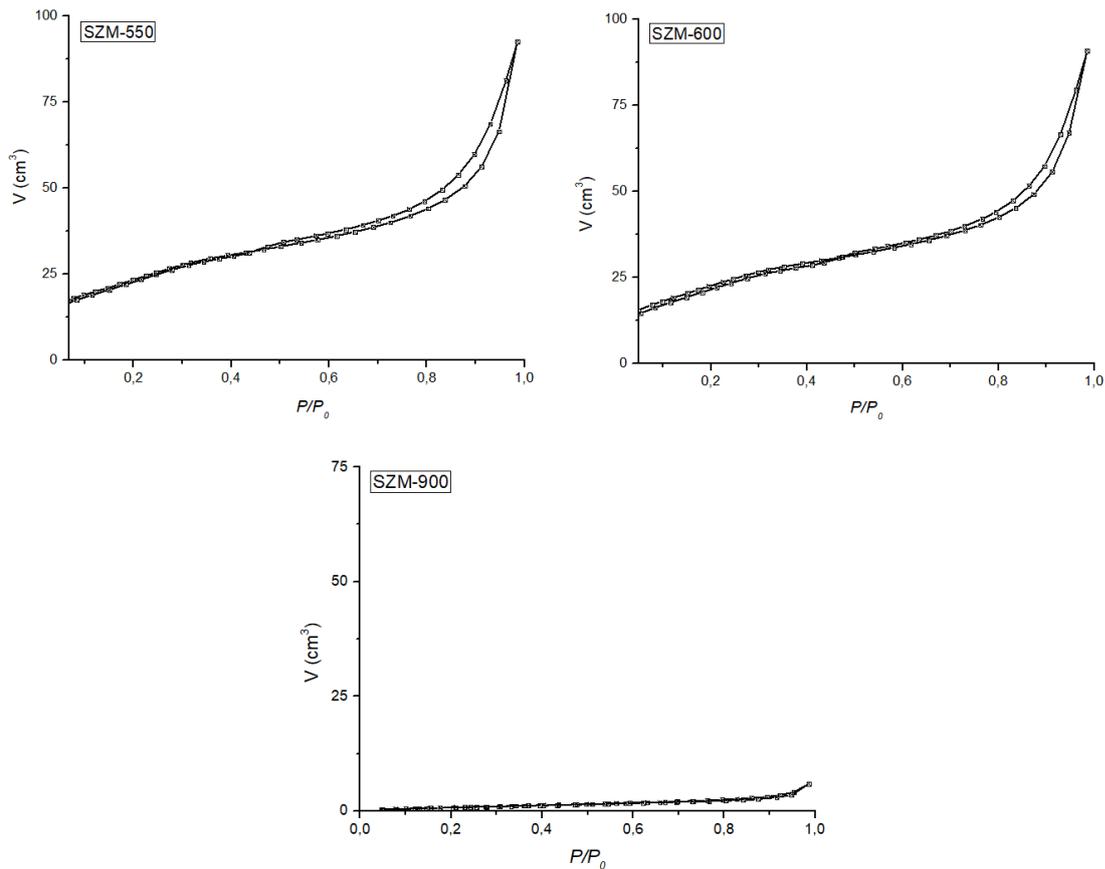


Figura 17. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras SZM-550 (a), SZM-600 e SZM-900 (c).

Devido ao comportamento das isotermas SZ-900 e SZM-900, os valores de área superficial e volume dos poros destas amostras não podem ser discutidos nem comparados com as demais, uma vez que os modelos matemáticos BET e BJH não se aplicam para este tipo de material (THOMES et al. 2015). A Tabela 1 apresenta os valores da área superficial específica dos volumes de poros das amostras tratadas termicamente a 550 e a 600 °C.

O aumento de 50 °C na temperatura do tratamento térmico resulta em uma redução na área superficial específica. Nas amostras preparadas sem a adição do surfactante, SZ-550 e SZ-600, há uma redução de 7,7% fazendo com que os valores caiam de 233,1 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para 215,2 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Já nos óxidos sintetizados na presença do CTAB no meio reacional esta redução não foi tão significativa, com os valores variando de 322,4 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para 315,0 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

No volume dos poros, a pequena variação de temperatura no tratamento térmico quase não afeta os valores, que variam de 0,364 mL g<sup>-1</sup> para 0,334 mL g<sup>-1</sup>, e de 0,413 mL g<sup>-1</sup> a 0,416 mL g<sup>-1</sup>, nos óxidos mistos sintetizados sem e com o surfactante no meio reacional, respectivamente.

*Tabela 1. Principais propriedades texturais das amostras tratadas termicamente a 550 e 600 °C.*

Amostra	Área Superficial Específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume dos poros (ml g <sup>-1</sup> )
SZ-550	233,1	0,364
SZ-600	215,2	0,334
SZM-550	322,4	0,413
SZM-600	315,0	0,416

Um aumento na área específica das amostras é percebido com o uso do CTAB como direcionador no meio reacional. Na amostra tratada a 550 °C este aumento passa de 30% e na amostra submetida a 900 °C há um incremento de 36,2% neste valor. A variação no volume dos poros segue a mesma tendência da área específica. Porém, nesta propriedade os aumentos são menos significativos, sendo 11,8% nas amostras tratadas a 550 °C e não passa de 6% nas amostras submetidas a 900 °C.

Estes aumentos, devido a presença do surfactante no meio reacional, são justamente esperados por essas moléculas se organizarem formando moldes nos quais as moléculas precipitadas de óxido se arranjam. Ao serem removidas no tratamento térmico, estas moléculas deixam poros na estrutura do óxido, contribuindo para o incremento da área superficial específica e do volume dos poros.

A análise da distribuição do tamanho de poros indica uma grande concentração de poros com diâmetros próximos a 3 nm nas amostras preparadas com e sem surfactante tratadas a 550 e 600 °C. A distribuição dos tamanhos de poros das amostras submetidas à temperatura mais elevada (900 °C) apresenta uma queda intensa na frequência medida em todos os tamanhos de poros.

Quando sofrem tratamento a 900 °C, os óxidos mistos sofrem mudanças estruturais que influenciam na superfície do sólido reduzindo a quantidade de poros. Este fenômeno pode ser percebido no comportamento das isotermas e na frequência da distribuição dos poros, provavelmente influenciadas também pelo início de um processo de sinterização.

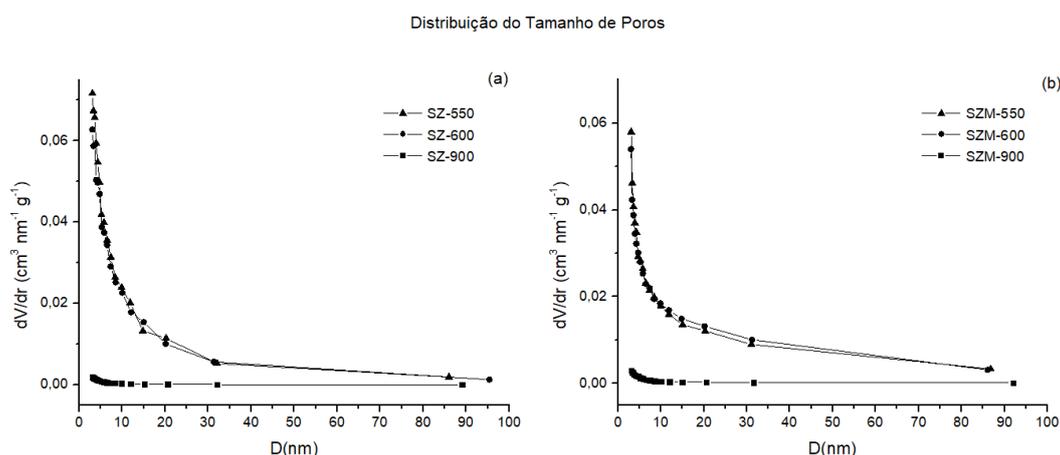


Figura 18. Distribuição do tamanho de poros das amostras SZ (a) e SZM (b).

## Desempenho Catalítico

O desempenho catalítico dos seis óxidos produzidos foi avaliado na obtenção do biodiesel metílico de soja. A Figura 19 apresenta um dos espectros e a ampliação nos sinais de interesse. O detalhe mostra a ausência do simpleto em 3,6 ppm, que surgiria devido a formação dos monoésteres metílicos. Além disso, ainda se percebe a presença do sinal gerado pelos  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> (2,3 ppm), presente em todas as moléculas de derivados do triglicerídeo, incluindo no óleo que não reagiu. Em todas as amostras os espectros gerados foram iguais, sem a presença do sinal que indica a formação do biodiesel. Dessa forma, nenhum dos óxidos mistos testados apresentou atividade catalítica para esta reação nas condições experimentadas.

A principal limitação encontrada por um catalisador nas reações de transesterificação é o acesso das moléculas aos sítios ativos. Moléculas grandes como os triglicerídeos possuem diâmetro médio de 5,8 nm (SOLTANI *et al.*, 2017) e dessa forma, para que os sítios ativos presentes no interior dos poros sejam

acessíveis, o material deve apresentar a maior quantidade possível de mesoporos maiores do que este diâmetro.

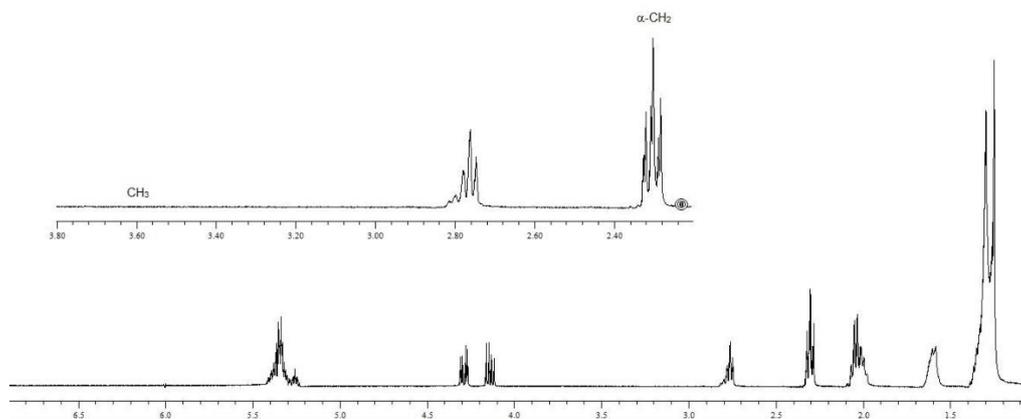


Figura 19. Espectro de RMN-*H* de uma das amostras testadas com uma ampliação da faixa dos sinais de interesse (2,3 ppm e 3,6 ppm).

Como observado nas análises de adsorção de nitrogênio utilizando-se o método de cálculo BJH, óxidos mistos sintetizados apresentaram elevada área superficial específica, porém, a grande maioria dos poros apresenta tamanhos que não são suficientemente grandes para que as moléculas de triglicerídeo se difundam para o seu interior, onde poderiam acessar mais sítios ativos. Sendo assim, ainda que possivelmente existam sítios ativos dispersos pelo interior dos poros, devido ao impedimento espacial, os reagentes não conseguem se difundir até lá, fazendo com que as moléculas do triglicerídeo e do álcool não consigam reagir na superfície ativa do sólido.

Os resultados das análises de DRX e de FTIR indicam dispersão do Zr na matriz de SiO<sub>2</sub> e formação do óxido misto. Entretanto, não há indícios da formação do silicato de zircônio. A não formação desta fase pode ter sido determinante na falta de atividade catalítica neste material, uma vez que a configuração atingida possa não ter apresentado a melhor configuração dos sítios ativos de Lewis.

No óxido misto SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> preparado neste estudo, a contribuição do mecanismo de Brønsted deveria ser mais significativa devido ao menor teor de Zr (25% mol). Embora a intensa banda de absorção no infravermelho no comprimento de onda das hidroxilas indique um grande número destes grupos na superfície das

amostras calcinadas até a temperatura de 650 °C, a força de ligação dos hidrogênios nos grupos silanóis vicinais é extremamente alta, devido a formação de ligações de hidrogênio. Estas ligações podem ser fortes o suficiente para não serem desprotonadas (ZHURAVLEV et al., 2000), impedindo a ativação dos sítios na superfície.

Por fim, as condições utilizadas no meio reacional foram muito brandas se comparadas com o usual para a catálise ácida heterogênea. Enormes excessos de álcool como 40:1 são comuns em reações a temperatura de 200 a 300 °C. Além disso, em alguns casos, conversões acima de 80% somente são atingidas após 20 h de reação (SANI, DAUD E AZIZ, 2014.)

A razão molar álcool/óleo maior do que a estequiométrica garante o deslocamento do equilíbrio na direção dos produtos, controlando a reversibilidade da reação e alcançando maiores conversões. A escolha do álcool também é fundamental e influencia na reação e, embora o etanol confira melhores propriedades ao combustível, o seu uso geralmente exige quantidades maiores de álcool.

Outro fator decisivo na produção de biodiesel é a temperatura. O aumento na temperatura diminui a viscosidade do óleo, melhorando a sua interação com o álcool e acelerando a taxa de conversão, entretanto, temperaturas muito elevadas podem evaporar o álcool, criando bolhas de gás e removendo este reagente do meio. Usualmente, a temperatura de operação é próxima à temperatura de ebulição do álcool, tendo em vista que a maioria dos processos ocorre sob pressão atmosférica.

Na catálise homogênea convencional aumentar a quantidade de catalisador para aumentar a conversão, além de não ser uma opção economicamente atraente, é uma ideia quimicamente errada, devido ao favorecimento da formação de sabões. Este mesmo efeito não é apresentado para a catálise heterogênea e, se puder ser recuperado e reutilizado, o uso de uma massa maior de catalisador pode não ser inviável.

## 6 CONCLUSÕES

Óxidos mistos  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  foram sintetizados utilizando  $\text{ZrOCl}_2$  e  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (solução 45%) como fontes de  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{SiO}_2$ , respectivamente, pelo método sol-gel sem auxílio de catalisador. A síntese ocorre a temperatura ambiente, formando flocos brancos de gel que não coalescem.

O caráter ácido da solução de  $\text{ZrOCl}_2$  atua como catalisador na condensação da rede polimérica do óxido, porém, a sua ação não é suficiente para a formação e um gel contínuo.

A cristalinidade das amostras só começa a se desenvolver após tratamento térmico a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , apresentando a fase tetragonal da  $\text{ZrO}_2$ . Não houve indícios da formação do silicato de zircônio até esta temperatura.

As análises de FTIR confirmam a incorporação do Zr na matriz de  $\text{SiO}_2$ , sendo algumas heteroligações formadas durante a precipitação.

As duas rotas de síntese utilizadas, com e sem surfactante, formam aglomerados de partículas amorfas de diâmetros variados. O tratamento térmico na temperatura mais elevada causa uma diminuição no tamanho das partículas.

O tratamento térmico em temperaturas elevadas influencia fortemente nas propriedades texturais do material. A área superficial específica e o volume de poros sofrem uma grande queda após o tratamento a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ .

A presença do surfactante no meio reacional contribuiu com o aumento da área superficial e do volume dos poros dos óxidos mistos produzidos.

As amostras tratadas termicamente a  $550$  e  $600\text{ }^\circ\text{C}$  possuem grande concentração de poros com diâmetros próximos a  $3\text{ nm}$ . O tratamento a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  reduz drasticamente a quantidade de poros.

Nenhuma das amostras apresentou atividade catalítica para a reação de transesterificação do óleo de soja com metanol nas condições empregadas.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas alternativas podem ser propostas para se contornar as limitações encontradas neste trabalho. Novas propriedades podem ser alcançadas com um tratamento térmico a temperaturas mais elevadas, acima de 1300 °C, devido a formação da fase silicato de zircônio.

Um aumento no teor de Zr pode levar o material a um aumento no número de sítios ácidos de Lewis. Além disso, um incremento na quantidade de átomos de Zr pode levar a formação do silicato de zircônio em temperaturas mais baixas.

Embora não sejam mais econômicas, condições mais severas na reação de transesterificação, como temperatura mais elevada e reação em vaso pressurizado, são comuns na catálise heterogênea, sendo opções a serem estudadas.

Por fim, o desempenho catalítico dos óxidos mistos sintetizados pode ser avaliado em reações que envolvam moléculas menor, como desidrogenação e desidratação de álcoois ou reforma do metano.

## REFERÊNCIAS

- ABDOLLAHI, B.; AFZALI, D.; HASSANI, Z. **Corrosion inhibition properties of SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> nanocomposite coating on carbon steel 178**. *Anti-Corrosion Methods and Materials*. V. 65, p. 66-72, 2017.
- AGUILAR, D.H.; TORRES-GONZALEZ, L. C.; TORRES-MARTINEZ, L. M. **A Study of the Crystallization of ZrO<sub>2</sub> in the Sol+Gel System: ZrO<sub>2</sub>+SiO<sub>2</sub>**. *Journal of Solid State Chemistry*. v. 158, p. 349-357, 2000.
- AGUIRRE-DÍAZ, L. M.; FISAC, D. R.; IGLESIAS, M. GUTIERREZ-PUEBLA, E. GÁNDARA, F, SNEJKO, N.; MONGE, M. A. **Group 13th metal-organic frameworks and their role in heterogeneous catalysis**. *Coordination Chemistry Reviews* v. 335, p. 1-27, 2017.
- ALABA, A.; MUHAMMAD, S.; DAUD, W. M. A. W. **Efficient biodiesel production via solid superacid catalysis: a critical review on recent breakthrough**. *RSC Advances*, v. 6, p. 78351-78368, 2016.
- ANDERSON, J. A.; FERGUSSON, C.; RODRÍGUEZ-RAMOS, I.; GUERRERO-RUIZ, A. **Influence of Si/Zr Ratio on the Formation of Surface Acidity in Silica-Zirconia Aerogels**. *Journal of Catalysis*, v. 192, p. 344-354, 2000.
- ANUÁRIO ESTATÍSTICO BRASILEIRO DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS: 2018. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Disponível para download em: <<http://www.anp.gov.br>>
- ARATA, A.; HINO, M. **Preparation of Superacids by Metal Oxides and Their Catalytic Action**. *Materials Chemistry and Physics*, v. 26, p. 213-237, 1996.
- ARGYLE, M. D.; BARTHOLOMEW, C. H. **Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review**. *Catalysts*, v. 5, p. 145-269, 2015.
- ASL, S. M. H.; GHADI, A.; BAEI, M. S.; HAMEDREZA, J.; MAGHSUDI, M.; KAZEMIAN, H. **Porous catalysts fabricated from coal fly ash as cost-effective alternatives for industrial applications: A review**. *Fuel*, v. 217, p. 320-342, 2018.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. R. A.; SULAIMAN, N. M. N. **The effects of catalysts in biodiesel production: A review.** Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 19, p. 14-26, 2013.

AVENDAÑO, R. G. R.; DE LOS REYES, J. A.; MONTOYA, J. A.; VIVEROS, T. **Effect of Synthesis Parameters on Sol–Gel Silica Modified by Zirconia.** Journal of Sol-Gel Science and Technology, v. 33, p. 133–138, 2005.

AVHAD, M. R.; MARCHETTI, J. M. **Innovation in solid heterogeneous catalysis for the generation of economically viable and ecofriendly biodiesel: A review.** Catalysis Reviews, v. 58, p.157-208, 2016.

BASS, J. L.; TURNER, G. L. **Anion Distributions in Sodium Silicate Solutions. Characterization by 29SI NMR and Infrared Spectroscopies, and Vapor Phase Osmometry.** Journal of Physical Chemistry B, v. 101, p.10638-10644, 1997.

BENITO, H. E.; ALAMILLA, R. G.; ENRIQUEZ, J. M. H.; DELGADO, F. P.; GUTIÉRREZ, D. N.; GARCIA, P. **Porous Silicates Modified with Zirconium Oxide and Sulfate Ions for Alcohol Dehydration Reactions.** Advances in Materials Science and Engineering, v. 2015, p. 1-11, 2015.

BORILO, L. P.; SPIVAKOVA, L. N. **The Synthesis and Properties of Thin Films Based on Double Oxide System SiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub>.** Inorganic Synthesis and Industrial Inorganic Chemistry, v. 86, p. 958-964, 2013.

BOSMAN, H. J. M. **Characterization of the acidity of SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides.** Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 1995.

CAMPANATTI, M.; FORNASARI, G.; VACCARI, A. **Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts.** Catalysis Today, v. 77, p. 299-314, 2003.

CHANG, F.; ZHOU, Q.; PAN, H.; LIU, X.; ZHANG, H.; XUE, W.; YANG, S. **Solid Mixed-Metal-Oxide Catalysts for Biodiesel Production: A Review.** Energy Technology, v. 2, p. 865–873, 2014.

CHEN, F.; JIANG, X.; ZHANG, L.; LANG, R.; QIAO, B. **Single-atom catalysis: Bridging the homo and heterogeneous catalysis.** Chinese Journal of Catalysis, v. 39, p. 893–898, 2018.

CHOUHAN, A. P. S.; SHARMA, A. K. **Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 15, p. 4378-4399, 2011.

CLEARFIELD, A.; VAUGHAN, P. A. **The Crystal Structure of Zirconyl Chloride Octahydrate and Zirconyl Bromide Octahydrate.** Acta Cryst, v. 9, p. 555-558, 1956.

DAI, Y.; CHEN, K.; WANG, P.; CHEN, C. **Solid-base catalysts for biodiesel production by using silica in agricultural wastes and lithium carbonate.** Advanced Powder Technology, v. 27, p. 2432–2438, 2016.

DAPSENS, P. Y.; MONDELLI, C.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. **Design of Lewis-acid centres in zeolitic matrices for the conversion of renewables.** Chemical Society Reviews, v. 44, p. 7025-7043, 2015.

DEBECKER, D. P.; HULEA, V.; MUTIN, P. H. **Mesoporous mixed oxide catalysts via non-hydrolytic sol–gel: A review.** Applied Catalysis A: General, v. 451, p. 192-206, 2013.

DEMIRBRAS, A. **Tomorrow's biofuels: Goals and hopes.** Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, v. 39, p. 673-679, 2017.

DEUTSCHMANN, O.; KNOZINGER, H.; KOCHLOEFL, K.; TUREK, T. **Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts Fundamentals.** Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2011.

EMIROĞLU, A. O.; KESKIN, A., SEM, M. **Experimental investigation of the effects of turkey rendering fat biodiesel on combustion, performance and exhaust emissions of a diesel engine.** Fuel 216, p;266-273, 2018.

FARIA, E. A.; MARQUES, J. S.; DIAS, I. M.; ANDRADE, R. D. A.; SUAREZ, P. A. Z.; PRADO, A. G. S. **Nanosized and Reusable SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> Catalyst for Highly Efficient**

**Biodiesel Production by Soybean Transesterification.** Journal Brazilian Chemical Society, v. 20, p. 1732-1737, 2009.

FERRINI, P.; DIJKMANS, J.; DE CLERCQ, R.; VAN DE VYVER, S.; DUSSELIER, M.; JACOBS, P. A.; SELS, B. F. **Lewis acid catalysis on single site Sn centers incorporated into silica Hosts.** Coordination Chemistry Reviews, v. 343, p. 220-255, 2017.

FORZATTI, P.; LIETTI, L. **Catalyst Deactivation.** Catalysis Today, v. 52, p. 165-181, 1999.

FUJDALA, K. L.; TILLEY, T. D. **Design and synthesis of heterogeneous catalysts: the thermolytic molecular precursor approach.** Journal of Catalysis, v. 216, p. 265-275, 2003.

GAO, H.; ZHANG, Z.; SHI, Z.; ZHANG, J.; ZHI, M.; HONG, Z. **Synthesis of high temperature resistant monolithic zirconia-based aerogel via facile water glass assisted sol-gel method.** Journal of Sol-Gel Science and Technology, v. 85, p. 567-573, 2018.

GATES, B. C. **From catalyst preparation toward catalyst synthesis.** Journal of catalysis, v. 328, p. 72-74, 2015.

GERVASINI, A.; MESSI, C.; FLAHAUT, D.; GUIMON, C. **Acid properties of iron oxide catalysts dispersed on silica-zirconia supports with different Zr content.** Applied Catalysis A: General, v. 367, p. 113-121, 2009.

GUO, X.; ZHANG, Q.; DING, X.; SHEN, Q.; WU, C.; ZHANG, L.; YANG, H. **Synthesis and application of several sol-gel derived materials via sol-gel process combining with other technologies: a review.** Journal of Sol-Gel Science and Technology, v. 79, p. 328-358, 2016.

GUPTA, P.; PAUL, S. **Solid acids: Green alternatives for acid catalysis.** Catalysis Today, v. 236, p. 153-170, 2014.

HAMMOND, C.; PADOVAN, D.; TARANTINO, G. **Porous metallosilicates for heterogeneous, liquid-phase catalysis: perspectives and pertaining challenges.** R. Soc. open sci, v. 5, p. 1-25, 2018.

HANIF, M. A.; NISAR, S.; AKTHAR, M. N.; NISAR, N.; RASHID, N. **Optimized production and advanced assessment of biodiesel: A review.** Int J Energy Res, p. 1–14, 2018.

INSHINA, O.; KORDUBAN, A.; TEL'BIZ, G.; BREI, V. **Synthesis and study of superacid ZrO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed oxide.** Adsorption Science & Technology, v. 35, p. 439–447, 2017.

JAMIL, F. AL-HAJ, L.; AL-MUHTASEB, A. H.; AL-HINAI, M. A.; BAAWAIN, M.; RASHID, U.; AHMAD, M. N. M. **Current scenario of catalysts for biodiesel production: a critical review.** Rev Chem Eng, v. 34, p. 267–297, 2018.

JOSHI, G.; PANDEY, J. K.; RANA, S.; RAWAT, D. S. **Challenges and opportunities for the application of biofuel.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 79, p. 850–866, 2017.

KAUR, M. SHARMA, S.; BEDI, P. M. S. **Silica supported Bronsted acids as catalyst in organic transformations: A comprehensive review.** Chinese Journal of Catalysis, v. 36, p. 520–549, 2015.

KNOTHE, G.; RAZON, L. F. **Biodiesel Fuels.** Progress in Energy and Combustion Science, v. 58, p. 36–59, 2017.

KOU, J.; LU, C.; WANG, J.; CHEN, Y.; XU, Z.; VARMA, R. S. **Selectivity Enhancement in Heterogeneous Photocatalytic Transformations.** Chem. Rev, v. 117, p. 1445–1514, 2017.

KUWAHARA, Y.; KABURAGIA, W.; NEMOTOB, K.; FUJITANI, T. **Esterification of levulinic acid with ethanol over sulfated Si-doped ZrO<sub>2</sub> solid acid catalyst: Study of the structure activity relationships.** Applied Catalysis A: General, v. 476, p. 186–196, 2014.

LAGALY, G.; TUFAR, W.; MINIHAN, A.; LOVELL, A. **Silicates**. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. v. 32, 2012.

LEE, D-W.; LEE, K-Y. **Heterogeneous Solid Acid Catalysts for Esterification of Free Fatty Acids**. Catal Surv Asia, v. 18, p. 55–74, 2014.

LEE, H. V.; JUAN, J. C.; HIN, T. Y.; ONG, H. C. **Environment-Friendly Heterogeneous Alkaline-Based Mixed Metal Oxide Catalysts for Biodiesel Production**. Energies, v. 9, p. 611-, 2016.

LENTZ, C. W. **Silicates Minerals as Sources of Trimethylsilyl Silicates and Silicates Structure Analysis of Sodium Silicate Solutions**. Inorganic Chemistry, v. 3, p. 574-579, 1964.

LIANG, J.; LIANG, Z.; ZOU, R.; ZHAO, Y. **Heterogeneous Catalysis in Zeolites, Mesoporous Silica, and Metal–Organic Frameworks**. Adv. Mater, v. 29, p. 1-21, 2017.

LIMA, A. L.; RONCONI, C. M.; MOTA, C. J. A. **Heterogeneous basic catalysts for biodiesel Production**. Catal. Sci. Technol, v. 6, p. 2877-2891, 2016.

LIU, Y.; CHI, W.; LIU, H.; SU, Y.; ZHAO, L. **Preparation of  $t\text{-ZrO}_2$  by a sol–gel process with carbon as a phase transformation promoter**. RSC Adv, v. 5, p. 34451-34455, 2015.

LÓPEZ, T.; TZOMPANTZI, F.; HERNÁNDEZ-VENTURA, J.; GÓMEZ, R. **Effect of Zirconia Precursor on the Properties of  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  Sol-Gel Oxides**. Journal of Sol-Gel Science and Technology, v. 24, p. 207–219, 2002.

LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN JR, D. M. **Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis**. Ind. Eng. Chem. Res, v. 44, p. 5353-5363, 2005.

MANSIR, N.; TEO, S. H.; RASHID, U.; SAIMAN, M. I.; TAN, Y. P.; ALSULTAN, A. G.; TAUFIQ-YAP, Y. H. **Modified waste egg shell derived bifunctional catalyst for biodiesel production from high FFA waste cooking oil. A review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 82, p. 3645–3655, 2018.

MARDHIAH, H. H.; ONG, C.; MASJUKI, H. H.; LIM, S.; LEE, H.V. **A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 67, p. 1225–1236, 2017.

MATSUI, K.; OHGAI, M. **Formation Mechanism of Hydrous-Zirconia Particles Produced by Hydrolysis of  $ZrOCl_2$  Solutions.** J. Am. Ceram. Soc, v. 80, p. 1949–1956, 1997.

MELERO, J. A.; BAUTISTA, L. F.; IGLESIAS, J.; MORALES, G.; SÁNCHEZ-VÁZQUEZ, R. **Zr-SBA-15 acid catalyst: Optimization of the synthesis and reaction conditions for biodiesel production from low-grade oils and fats.** Catalysis Today, v. 195, p. 44– 53, 2012.

MIEHÉ-BRENDELÉ, J.; KHOUCHAF, L.; BARON, J.; LE DRED, R.; TUILIER, M-H. **Zr-exchanged and pillared beidellite: preparation and characterization by chemical analysis, XRD and Zr K EXAFS.** Microporous Materials, v. 11, p. 171–183, 1997.

MOHAMMAD, N.; MOHAMAD, A. B.; KADHUM, A. A. H.; LOH, K. S. **A review on synthesis and characterization of solid acid materials for fuel cell applications.** Journal of Power Sources, v. 322, p. 77-92, 2016.

MUSTU, H.; YASYERLI, S.; YASYERLI, N.; DOGU, G.; DOGU, T.; DJINOVI, P.; PINTAR, A. **Effect of synthesis route of mesoporous zirconia based Ni catalysts on coke minimization in conversion of biogas to synthesis gas.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 40, p. 3217-3228, 2015.

NAKAMORI, F.; OHISHI, Y.; MUTA, H.; KUROSAKI, K.; FUKUMOTO, K.; YAMANAKA, S. **Mechanical and thermal properties of  $ZrSiO_4$ .** Journal of Nuclear Science and Technology, v. 54, p. 1267-1273, 2017.

PATIL, M. K.; PRASAD, A.N.; REDDY, B. M. **Zirconia-Based Solid Acids: Green and Heterogeneous Catalysts for Organic Synthesis.** Current Organic Chemistry, v. 15, p. 3961-3985, 2011.

NEVES, P.; RUSSO, P. A.; FERNANDES, A.; ANTUNES, M. M.; FARINHAC, J.; PILLINGER, M.; RIBEIRO, M. F.; CASTANHEIRO, J. E.; VALENTE, A. A.

**Mesoporous zirconia-based mixed oxides as versatile acid catalysts for producing bio-additives from furfuryl alcohol and glycerol.** Applied Catalysis A: General, v. 487, p. 148–157, 2014.

PELLETIER, J. D. A.; BASSET, J. **Catalysis by Design: Well-Defined Single-Site Heterogeneous Catalysts.** Account of Chemicals Research, v. 49, p. 664–677, 2016.

PEREGO, C.; VILLA, P. **Catalyst Preparation Methods.** Catalysis Today, v. 34, p. 281-305, 1997.

PINNA, F. **Supported metal catalysts preparation.** Catalysis Today, v. 41, p. 129-137, 1998.

PISAL, A.; RAO, A. V. **Comparative studies on the physical properties of TEOS, TMOS and Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> based silica aerogels by ambient pressure drying method.** J Porous Mater, v. 23, p. 1547–1556, 2016.

PIUMETTI, M. **A brief history of the science of catalysis-I: From the early concepts to single-site heterogeneous catalysts.** Chimica oggi, v. 36, p. 22-27, 2014.

PYEN, S.; HONGA, E.; SHIN, M.; SUH, Y.; SHIN, C. **Acidity of co-precipitated SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides in the acid-catalyzed dehydrations of iso-propanol and formic acid.** Molecular Catalysis, v. 448, p. 71–77, 2018.

REDDY, B. M.; PATIL, M. K. **Promoted Zirconia Solid Acid Catalysts for Organic Synthesis.** Current Organic Chemistry, v. 12, p. 118-140, 2008.

RUSCHEL, C. F. C.; FERRÃO, M. F.; DOS SANTOS, F. P.; SAMIOS, D. **Otimização do processo de transesterificação em duas etapas para produção de biodiesel através do planejamento experimental doehlert.** Quim. Nova, v. 39, p. 267-272 2016.

SAID, N. H.; ANI, F. N.; SAID, M. F. M. **Review of The Production of Biodiesel From Waste Cooking Oil Using Solid Catalysts.** Journal of Mechanical Engineering and Sciences, v. 8, p. 1302-1311, 2015.

SÁNCHEZ-CANTÚ, M.; REYES-CRUZ, F. M.; RUBIO-ROSAS, E.; PÉREZ-DÍAZ, L. M. **Direct synthesis of calcium diglyceroxide from hydrated lime and glycerol and its evaluation in the transesterification reaction.** Fuel, v. 138, p. 126-133, 2014.

SANDER, A.; KOSCAK, M. A.; KOSIR, D.; MILOSAVLJEVIC, N.; VUKOVIC, J. P.; MAGI, L. **The influence of animal fat type and purification conditions on biodiesel quality.** Renewable Energy, v. 118, p. 752-760, 2018.

SANI, Y. M.; DAUD, W. M. A. W.; AZIZ, A. R. A. **Activity of solid acid catalysts for biodiesel production: A critical review.** Applied Catalysis A: General, v. 470, p.140–161, 2014.

SARAVANAN, K.; TYAGI, B.; BAJAJ, H. C. **Esterification of stearic acid with methanol over mesoporous ordered sulfated ZrO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> mixed oxide aerogel catalyst.** J Porous Mater, v. 23, p. 937–946, 2016.

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

SHISHMAKOV, A. B.; MIKUSHINA, Y. V.; KORYAKOVA, O. V.; VALOVA, M. S.; ZHURAVLEV, N. A.; PETROV L. A. **Binary ZrO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> Xerogels: Synthesis and Properties.** Russian Journal of Inorganic Chemistry, v. 57, 24-27, 2012.

SINGHAL, S.; AGARWAL, S.; ARORA, S.; SINGHAL, N.; KUMAR, A. **Solid acids: potential catalysts for alkene-isoalkane alkylation.** Catalysis Science Technology, v. 7, p. 5810-5819, 2017.

SKODA, D. STYSKALIK, A. MORAVEC, Z.; BEZDICKA, P.; PINKAS, J. **Templated non-hydrolytic synthesis of mesoporous zirconium silicates and their catalytic properties.** J Mater Sci, v. 50, p.3371–3382, 2015.

SOLTANI, S.; RASHID, U.; AL-RESAYES, S.I.; NEHDI, I. A. **Recent progress in synthesis and surface functionalization of mesoporous acidic heterogeneous**

**catalysts for esterification of free fatty acid feedstocks: A review.** Energy Conversion and Management, v. 141, p. 183–205, 2017.

SU, F.; GUO, Y. **Advancements in solid acid catalysts for biodiesel production.** Green Chem, v. 16, p. 2934-2957, 2014.

THOMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K S. W. **Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report).** Pure Appl. Chem, v. 87, p. 1051–1069, 2015.

VÉDRINE, J. C. **Heterogeneous Catalysis on Metal Oxides.** Catalysts, v. 7, p. 341, 2017.

VERMA, P.; SHARMA, M. P.; DWIVEDI, G. **Impact of alcohol on biodiesel production and properties.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 56, p. 319–333, 2016.

WANG, D.; ZHANG, C. C.; ZHU, M.; YU, F.; DAI, B. **Highly Active and Stable ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Supported Cu-Catalysts for the Hydrogenation of Dimethyl Oxalate to Methyl Glycolate.** Chemistry Select, v. 2, p. 4823 – 4829, 2017.

WANG, P.; ZHAO, Y.; LIU, J. **Versatile design and synthesis of mesoporous sulfonic acid catalysts.** Science Bulletin, v. 63, p.252–266, 2018.

WHITERS, J.; QUESADA, H.; SMITH, R. L. **Bioeconomy Survey Results Regarding Barriers to the United States Advance Biofuels Industry.** Bioresources, v. 12, p. 2846-2863, 2017.

YANG, Y.; LUO, M.; ZHANG, W.; SUN, Y.; CHEN, XU.; GUO, S. **Metal Surface and Interface Energy Electrocatalysis: Fundamentals, Performance Engineering, and Opportunities.** Chem, v. 4, p.1–30, 2018.

ZHANG, Y.; PAN, L.; GAO, C.; ZHAO, Y. **Synthesis of ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> mixed oxide by alcohol-aqueous heating Method.** J Sol-Gel Sci Technol, v. 58, p. 572–579, 2011.

ZENG, D.; LIU, S.; GONG, W.; CHEN, H.; WANG, G. **A nano-sized solid acid synthesized from rice hull ash for biodiesel production.** RSC Adv, v. 4, p. 20535.-20539, 2014.

ZHAN, G.; ZENG, H. C. **A catalyst-free approach for sol-gel synthesis of highly mixed ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> oxides.** Journal of Non-Crystalline Solids, v. 243, p. 26-38, 1999.

ZHAN, G.; ZENG, H. C. **Integrated nanocatalysts with mesoporous silica/silicate and microporous MOF materials.** Coordination Chemistry Reviews, v. 320-321, p.181–1924, 2016.

ZHANG, K.; OSTRAT, M. L. **Innovations in hierarchical zeolite synthesis.** Catalysis Today, v. 264, p. 3–15, 2016.

ZHURALEV, L. T. **The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model.** Colloids and Surfaces A, v. 173, p. 1-38, 2000.