

APLICAÇÃO DO CATALISADOR ZrO_2 NA ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE ALGODÃO PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Silva, F. N.^{1,*}; Dantas, J.¹; Silva, A. S.¹; Figueiredo, A. R.¹; Costa, A. C. F. M.¹

¹Universidade Federal de Campina Grande, Pós-graduação em Engenharia de Materiais

Av. Aprígio Veloso – 882, Bodocongó, 58109-970, Campina Grande - PB, Brasil

*fnilson.s@hotmail.com

Resumo: Este trabalho objetiva avaliar o desempenho da ZrO_2 sintetizada por reação de combustão e comercial, como catalisadores na esterificação do óleo de algodão. A amostra por combustão foi produzida em batelada de 15 g, usando como precursor o n-propóxido de zircônio IV e ureia como combustível. Durante a síntese foram medidos o tempo e a temperatura de combustão. A ZrO_2 comercial foi utilizada como recebida. Os testes catalíticos foram executados com 30 g do óleo, 2% (m/m) de catalisador, razão molar 1:12 entre óleo e álcool, numa temperatura de 160°C por 3 hs. As amostras foram caracterizadas por DRX, análise textural (BET), FTIR, TG e cromatografia gasosa. Os resultados revelaram a formação da fase majoritária monoclinica com traços da fase ortorrômbica. A amostra comercial apresentou apenas a fase monoclinica. A morfologia apresentou formação de aglomerados moles e larga distribuição. A análise cromatográfica indicou conversão de 26 e 28% em ésteres metílicos para a ZrO_2 como sintetizada e comercial, respectivamente.

Palavras-chave: ZrO_2 , reação de combustão, calcinação, catalisador, esterificação.

1. INTRODUÇÃO

A zircônia (ZrO_2) é um material que apresenta propriedades físicas e químicas importantes, o que tem levado este material a ser amplamente utilizado em revestimentos refratários, material semicondutor ^[1], pigmentos, dispositivos piezoelétricos, sensores de oxigênio ^[2], materiais biológicos^[3], implantes ortopédicos, implantes dentários^[4], membranas ^[5] e como catalisador ou suporte de catalisadores ^[6].

A síntese da zircônia pura (monofásica) é complexa, pois é um material polimorfo, cujas estruturas cristalinas mais comuns são: monoclinica (m), tetragonal (t) e cúbica (c)^[7], podendo ainda ser encontrada em outra estrutura cristalina menos comum, denominada ortorrômbica (o)^[8]. A fase monoclinica é estável até aproximadamente 1170°C, em temperaturas mais altas transforma-

se em tetragonal, na qual é estável até 2370°C, quando se transforma em cúbica de face centrada^[9].

Vários métodos de síntese química vêm sendo investigados para obtenção da ZrO₂, sempre buscando obtenção de um material com partículas nanométricas e monofásico, ou buscando o entendimento sobre suas alterações quanto a estrutura e morfologia. Entre os métodos, a reação de combustão destaca-se por ser de fácil procedimento, não requerer múltiplas etapas de processamento, não utilizar equipamentos sofisticados, ser rápida, possibilitar a reprodutibilidade do produto e por possibilitar sua obtenção em bateladas (em escala semi-piloto de laboratório)^[10].

Neste contexto, este trabalho objetiva obter ZrO₂ por reação de combustão, e fazer uma análise do desempenho da ZrO₂ sintetizada por reação de combustão e comercial como catalisador (não sulfatado) na esterificação etílica do óleo de algodão.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Na preparação da ZrO₂ por reação de combustão, foi usado o precursor n-propóxido de zircônio Zr(OCH₂CH₂CH₃)₄ como agente oxidante e a ureia (combustível) como agente redutor. Como fonte de aquecimento externo usou-se uma base cerâmica com resistência em espiral (temperatura de 620°C), e um recipiente com capacidade de produção de 15 g do produto/batelada. A composição estequiométrica da mistura dos precursores foi calculada de acordo com as valências dos elementos reativos, com base na química dos propelentes e explosivos, considerando a relação reagente oxidantes/redutor equivalente à unidade, $\phi = 1$ ^[11].

As quantidades estequiométricas dos reagentes para síntese foram: 1 mol de n-propóxido de zircônio e 12 mols de ureia. Como n-propóxido de zircônio é líquido, foram utilizados 6,19 mL de n-propóxido de zircônio e 14,41 g de ureia. Durante a síntese, a temperatura máxima de chama da combustão foi medida por um pirômetro de infravermelho (Raytek, modelo RAYR3I ± 2°C).

As amostras como sintetizada e comercial foram desaglomeradas em almofariz e passadas em peneira com malha de 325 mesh (44 µm) para caracterização estrutural e morfológica. A caracterização estrutural foi realizada mediante o uso de um difratômetro de raios-X, marca SHIMADZU, modelo XRD

6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$. Os dados de difração de raios-X coletados foram usados para identificação das fases e cálculo do tamanho de cristalito a partir da linha de alargamento de raios X (d_{111}) através da deconvolução da linha de difração secundária do cério policristalino (utilizado como padrão), usando-se a equação de Scherrer ^[12].

A medida de área superficial foi realizada pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) visando determinar a área superficial específica. Foi utilizado um equipamento da Quantachane (modelo NOVA 3200e). Esta técnica também foi usada para determinar o tamanho médio de aglomerados de partículas (diâmetro esférico equivalente) por meio da equação $D_{\text{BET}} = \frac{6}{S_{\text{BET}} \cdot \rho}$ ^[13]; onde, D_{BET} é diâmetro médio

equivalente (nm), S_{BET} é área superficial determinada pelo método BET (m^2/g), ρ é densidade teórica (g/cm^3) e 6 é um fator calculado experimentalmente e adotado para partículas de formato consideradas esféricas e sem rugosidade. Para estes cálculos, utilizou-se a densidade da fase majoritária identificada nos DRX e considerou-se densidade teórica (ρ) de $5.606 \text{ g}/\text{cm}^3$ para ZrO_2 monoclinica, obtida de acordo com as fichas cristalográficas JCPDF 65-2357 e JCPDF 79-1796 do pacote de dados do programa da Shimadzu. O volume de poro e o diâmetro de poro foram determinados pela teoria desenvolvida por Brunauer, Joyner e Halenda (BJH).

Os espectros de FTIR das amostras foram coletadas em pastilhas de KBr a 1%, usando um espectrômetro Shimadzu Spectrum BX – Perkin Elmer, em comprimento de onda entre 4000 e 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 20 varreduras.

As análises termogravimétricas (TGA/DTA) das amostras foram realizadas em um equipamento da marca Shimadzu, modelo DTG 60H. A análise foi realizada utilizando $5 \pm 0,5 \text{ mg}$ das amostras, sendo acondicionadas em um suporte de alumina com razão de aquecimento de $12,5 \text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, numa faixa de temperatura variando da ambiente a 1000°C , sob uma atmosfera dinâmica de nitrogênio, com vazão de $50 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$, buscando identificar a temperatura de eliminação da parte orgânica das amostras, dos formadores de poros e as possíveis transformações de fase a elevadas temperaturas.

As reações de esterificações foram conduzidas em um reator de aço inox, o qual encamisa um copo de borosilicato de volume útil de 80 mL, pressurizado, composto de um duto para entrada de termopar e acoplado a um manômetro. A agitação e o aquecimento do sistema foram promovidos por uma placa com aquecimento e agitação magnética. As razões molares de álcool etílico e ácido graxo utilizado foram de 12:1, respectivamente, e 6% em massa de catalisador em relação ao ácido graxo. Os testes reacionais foram efetuados a 160°C com tempo reacional de 3 horas. Os produtos obtidos na reação de esterificação foram analisados em cromatógrafo a gás Varian 450c, com detector de ionização de chamas (FID), coluna capilar de fase estacionária Varian Select Biodiesel Glycerides + RG (Ultimetel) (15 m x 0,32 mm x 0,45 µm). A temperatura inicial para a injeção foi de 100°C e a do forno foi de 180°C. O detector opera na temperatura de 380°C.

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

3. RESULTADOS

A Figura 1 ilustra a variação da temperatura em função do tempo da reação de combustão para obtenção da ZrO_2 . Verifica-se que nos primeiros segundos de reação ocorre uma grande oscilação na temperatura até os 84 segundos de reação, atingido valor de temperatura de 329°C. A partir deste tempo, observa-se uma subida brusca da temperatura atingindo o valor máximo de 690°C em aproximadamente 131 s de reação. Seguidamente a temperatura cai bruscamente até cessar a chama em 216 s. Calculando-se pelo gráfico o tempo de chama foi de 132 s, considerando-se o momento que inicia a chama em 84 s e o momento em que ela cessa em 216s. Este resultado, comprova a eficiência do processo da reação de combustão para obtenção de ZrO_2 , de forma rápida, simples e em temperatura branda, inferior a 700°C.

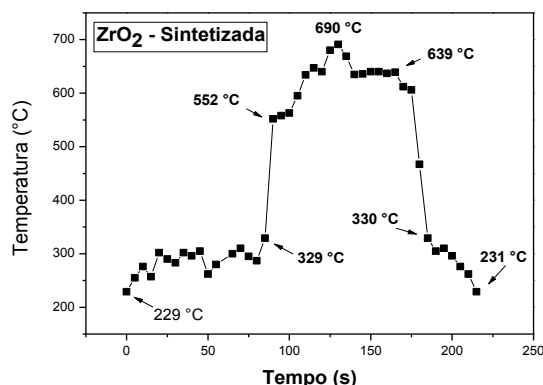


Figura 1 - Variação da temperatura em função do tempo da reação de combustão para obtenção da ZrO_2 .

A Figura 2 apresenta os difratogramas de raios-X para as amostras da ZrO_2 sintetizada e comercial. Pode-se observar que a ZrO_2 sintetizada mostrou a formação da fase majoritária monoclinica (ficha JCPDF 65-2357) com traço da fase ortorrômbica (ficha JCPDF 79-1796), com tamanho de cristalito 16 nm e cristalinidade 57%. A amostra comercial foi identificada apenas a fase única monoclinica com tamanho de cristalito 39 nm e cristalinidade de 86%.

Comparando os espectros de DRX na Figura 2a, observa-se que a ZrO_2 sintetizada possui picos com uma maior largura basal e um deslocamento nos picos de difração, quando comparado com a largura basal dos picos de difração da ZrO_2 comercial. O deslocamento observado foi em torno de $0,96^\circ$ para ângulos maiores, conforme pode ser visto mais evidente no espectro ampliado na Figura 2b. Na ampliação fica também evidenciada a presença de um traço da fase ortorrômbica, entre os dois picos principais da ZrO_2 sintetizada, o que indica uma transição de fase metaestável entre a zircônia monoclinica e tetragonal, o que não foi observado para a ZrO_2 comercial.

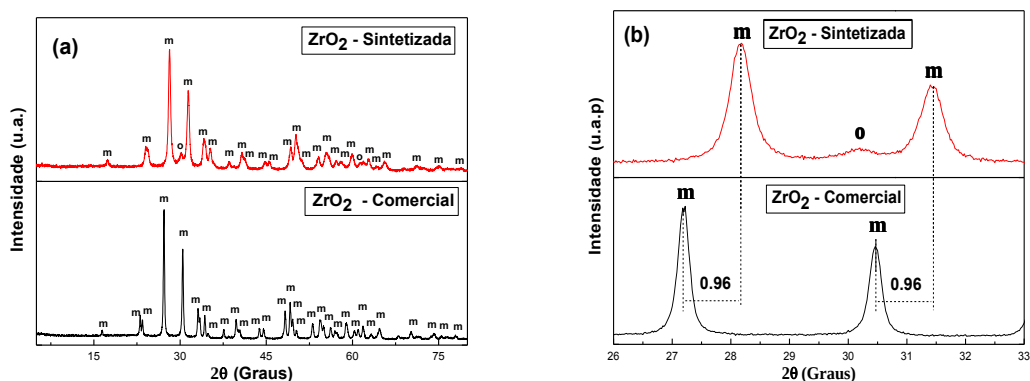


Figura 2 - (a) DRX para as amostras de ZrO_2 comercial e sintetizada, (b) ampliação do DRX na faixa de 26 a 33°.

A Figura 3 apresenta o espectro vibracional de infravermelho da ZrO_2 como sintetizada e comercial. Verifica-se duas bandas de adsorções entre 3200 e 2700 cm^{-1} que podem ser atribuídas aos estiramentos de O-H das moléculas de água adsorvidas, semelhantemente, o estudo de Rahulan et al [14], que encontraram essas mesmas bandas de adsorções e atribuíram a presença de O-H. Os picos agudos em torno de 1452 cm^{-1} e entre 2700 – 3000 cm^{-1} são atribuídos às bandas vibracionais de alongamentos das cadeias de hidrocarbonetos CH e CH_3 . Estes mesmos grupamentos foram observados por Baciú et al e Singh et al [15,16] quando estudaram a estabilização da ZrO_2 . A banda em torno de 2340 cm^{-1} é atribuída aos grupos de CO_2 devido a decomposição do precursor $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$, banda esta que também foi reportada por Hardy et al [17] quando utilizou também o precursor $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ para síntese da ZrO_2 pelo método sol-gel.

As bandas em torno de 1567 cm^{-1} e 1750 cm^{-1} correspondem à vibração e deformação de NH_2 (resquício de ureia no caso da sinterização) e vibração de alongamento de C=O. As bandas entre 1300 e 1000 cm^{-1} são características de alongamentos vibracionais de C-O e as bandas localizadas em torno de 800 – 500 cm^{-1} correspondem ao $\text{Zr}-\text{O}_2-\text{Zr}$ e assimetria $\text{Zr}-\text{O}$ modos de estiramento, o que confirma a formação de fases ZrO_2 . Todas estas bandas foram relatadas por Singh et al [16], Mohebbi et al [18], Grzebielucka et al [19] e Kumar et al [20] quando reportaram a síntese da ZrO_2 pelos métodos de síntese de combustão [16, 18], pechini do tipo gel [19] e sulfatação [18].

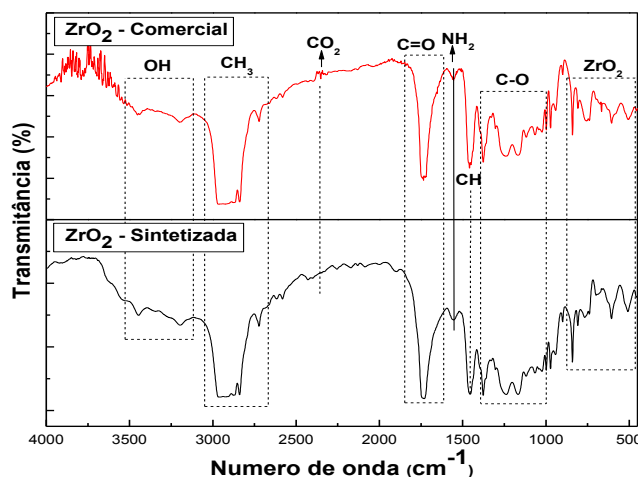


Figura 3 - FTIR da ZrO_2 como sintetizada por reação de combustão e da comercial.

A Figura 4 ilustra as curvas de DTG, DrTGA e DTA da ZrO_2 sintetizada e comercial. Estas análises em conjunto possibilita uma visão geral do que ocorre no processo da análise térmica, pois quando uma curva apresenta uma deficiência de informação, a outra pode complementar com detalhes extras.

Mediante a Figura 4a, observa-se picos endotérmicos DTA – 97°C e DrTGA – 205°C correspondente a um somatório de perda de massa de 10,25%, relacionado a perda de água fisicamente adsorvida, ou seja, a desidratação da amostra de ZrO_2 que ocorreu durante o processo de aquecimento para a realização da análise térmica. O terceiro pico em torno de 306°C (DrTGA) com perda de massa de 4,93% pode ser atribuído a resíduos de ureia provenientes do processo de combustão. Este comportamento, também foi reportado por Chang ^[21] quando estudou o comportamento térmico da ZrO_2 tetragonal. O pico endotérmico (em torno de 412°C – DTA, com perda de massa de 21,23%) e o pico exotérmico (em torno de 555°C – DTA, perda de massa de 22,3%) se devem a uma possível transformação de fase da ZrO_2 . Relacionando a Figura 4 (a) da análise térmica com a Figura 2 do DRX, pode-se concluir que se trata da transformação de parte da ZrO_2 monoclinica para traços de fase da ZrO_2 ortorrômbica. Esta constatação também foi relatada por Gao ^[22], Chang ^[21] e Petel ^[23], quando avaliaram a ZrO_2 sulfatada como catalisador.

A Figura 4b ilustra as curvas TG/DrTGA/DTA da amostra de ZrO_2 comercial, ao qual passou por um tratamento térmico até uma temperatura de 1000°C. Na curva de TG é possível observar uma perda de massa de 2,04% durante todo o processo de aquecimento da análise térmica. De acordo com a Figura 4b é possível fazer uma análise dividida em três estágios. De acordo com Chang ^[21], o primeiro estágio representado por um pico endotérmico (DTA/DrTGA – 58°C), com perda de massa de 0,388% é correspondente à perda de água fisicamente adsorvida, o segundo e o terceiro estágio (DTA/DrTGA – 368°C e DTA – 998°C), considerados picos exotérmicos, estão relacionados a uma possível oxidação e decomposição de resíduos orgânicos (segundo pico) e a uma provável mudança de fase da ZrO_2 (terceiro pico).

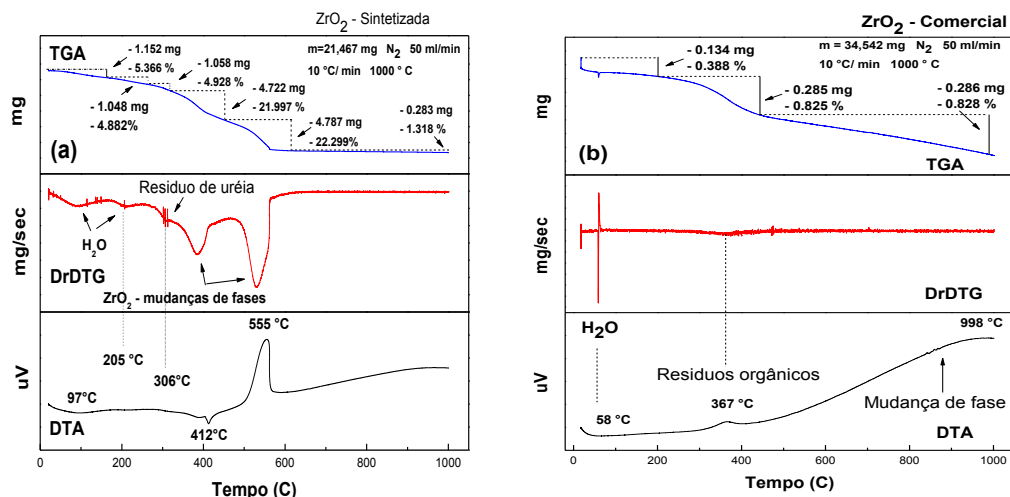


Figura 4 - Curvas de TGA, DrTGA e DTA: (a) ZrO_2 sintetizada por reação de combustão e (b) comercial.

Na Figura 5 encontra-se ilustrado as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 como resultado da caracterização textural das amostras de ZrO_2 como sintetizada e comercial, cuja temperatura máxima de combustão foi 690°C . De acordo com os resultados obtidos, verifica-se que as isotermas de adsorção/dessorção das amostras são compatíveis com o modelo tipo IV com “loop” de histerese do tipo H1 - encontrados em materiais cujos poros são regulares, segundo a classificação de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [23, 24 e 25]. Foi reportado por Andreão et al [26], que as isotermas de adsorção/dessorção do tipo IV são típicas de materiais mesoporosos e que a histerese do tipo H1 é associada a materiais porosos constituídos por aglomerados de partículas esféricas de tamanho uniforme, referenciando para isso a nomenclatura da IUPAC[27].

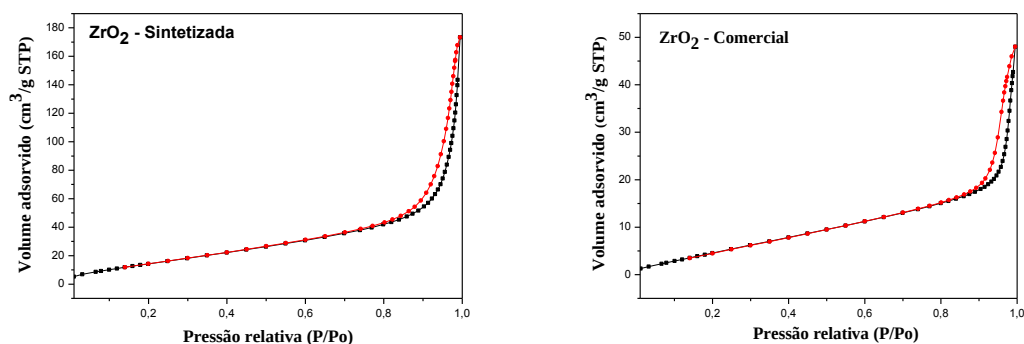


Figura 5 - Isotermas de adsorção/dessorção das amostras de ZrO_2 : (a) como sintetizada e (c) comercial.

A Tabela 1 apresenta os valores de área superficial específica (S_{BET}), tamanho de partícula (D_{BET}), volume do poro (V_P) e diâmetro de poro (D_P) para as amostras de ZrO_2 como sintetizada e comercial. Os dados representados na Tabela 1 mostram que a maior área superficial específica foi obtida para a ZrO_2 sintetizada por reação de combustão, sendo 63% maior que a área superficial da ZrO_2 comercial fornecida pela empresa Saint-Gobain ZirPro.

Os resultados de tamanho de partículas evidenciam que a amostra sintetizada por reação de combustão, apresentou tamanho de partícula 65% menor que o tamanho de partícula da ZrO_2 comercial. Essa diferença tão grande no tamanho de partícula pode está relacionada ao método de obtenção de cada zircônia, pois enquanto uma foi produzida pelo método de combustão, a outra foi fornecida pela empresa Saint-Gobain ZirPro que utiliza três métodos de obtenções diferenciados a exemplo de fusão e redução de silicato de zircônio (areia de zircão), processo original baseada na fusão de areia de zircônio e tratamentos químicos e por fim processos químicos de oxicloreto de zircônio.

Os valores do tamanho de partícula estão em concordância com os resultados obtidos para tamanho de cristalito, pois tamanho de partícula menor significa uma área superficial maior. Com relação aos resultados de tamanho de partícula/tamanho de cristalito (D_{BET}/T_C), observou-se um pequeno aumento referente à ZrO_2 comercial, indicando desta forma que a amostra comercial é mais policristalina, ou seja, com a presença de mais cristais por partícula, revelando assim que a amostra de ZrO_2 sintetizada apresenta partículas mais finas do que a amostra comercial.

Tabela 1 - Valores de área superficial específica (S_{BET}), tamanho de partícula (D_{BET}), volume de poro (V_P) e diâmetro de poro (D_P) das amostras de ZrO_2 , sintetizadas por reação de combustão e comercial.

Amostras	$S_{BET} (m^2 g^{-1})$	$D_{BET}^* (nm)$	$V_P (cm^3/g)$	$D_P (nm)$	D_{BET}/T_C^{**}
$ZrO_2 (m)$	58,90	18	0,223	23	1,1
$ZrO_2C (m)$	21,85	49	0,062	10	1,3

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

Observa-se também mediante os resultados da Tabela 1 que os diâmetros das amostras apresentaram característica de um material com

mesoporosidade, isto é, o diâmetro das amostras se localiza no intervalo de 2 a 50 nm. De acordo com estudos reportados na literatura, os poros são classificados de acordo com os seguintes tamanhos: microporos quando o diâmetro for menor que 2 nm, mesoporos quando o diâmetro estiver classificado entre 2 e 50 nm e macroporos quando o diâmetro for maior que 50 nm [24, 25].

A Figura 6 ilustra os resultados alcançados na utilização das amostras de ZrO_2 (sintetizada e comercial) como catalisadores para obtenção de biodiesel. Observou-se que a amostra de ZrO_2 sintetizada, que possui maior área superficial e menor tamanho de partícula em relação a amostra de ZrO_2 comercial, obteve uma conversão um pouco menor, mesmo assim, mantendo-se níveis de conversões muito próximos. Verifica-se, então que estas amostras apesar de características morfológica e estrutural diferente apresentaram valores de conversão semelhantes, indicando que ambas as amostras são promissoras para uso como catalisadores em biodiesel.

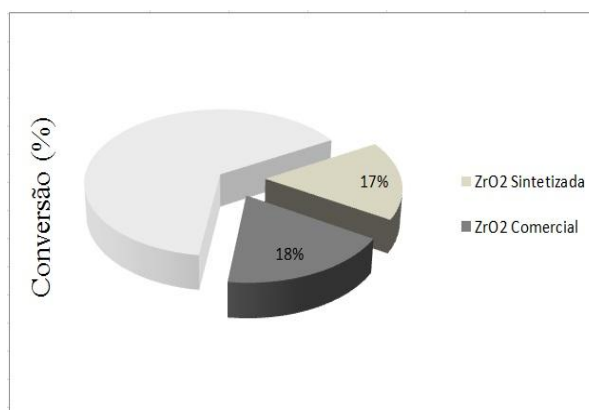


Figura 6 - Conversão em éster etílico das amostras de ZrO_2 sintetizada por reação de combustão e comercial.

4. Conclusões

O método químico da reação de combustão foi eficaz para obtenção de ZrO_2 monocínica com traços de zircônia ortorrômbica, com uma temperatura máxima de combustão de 690°C . A amostra comercial apresentou estrutura monofásica da zircônia monocínica. A amostra como sintetizada apresentou valor de área superficial 63% vezes superior à amostra comercial. Ambas as amostras de zircônia avaliadas como catalisadores na esterificação etílica do óleo de algodão foram promissoras, resultando em conversões de 17 e 18%.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao Inct – INAMI, CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

6. Referências

- [1] Heshmatpou, F; Aghakhapour, R. B. Powder Technology 205 (2011) 193-200.
- [2] Deshmane, V. G; Adewuyi, Y.G. Microporous and Mesoporous Materials 148 (2012) 88-100.
- [3] Gao, Q.X; Wang, X.F; Wu, X.C; Tao, Y.R; Zhu, J.J. Microporous and Mesoporous Materials 143 (2011) 333-340.
- [4] Liu, Y.T; Lee, T.M; Lui, T.S. Colloids and Surfaces B; Biointerfaces 106 (2013) 37-45.
- [5] Fang, D; Liu, S; Luo, Z; Xiong, C; Xu, W. Applied Surface Science 258 (2012) 6217-6223.
- [6] Añez, R; Sierraalta, A; Martorell, G; Sautet, P. Surface Science 603 (2009) 2526-2531.
- [7] Boudjennad, E; Chafi, Z; Ouafek, N; Ouhenia, S; Keghouche, N; Minot, C. Surface Science 606 (2012) 1208-1214.
- [8] Zhu, B; Liu, C.M; Livia, M.B; Chen, X.R; Zhu, J; Guang, F.J. Physica B 406 (2011) 3508 – 3513.
- [9] Garg, N; Mittal, V. K; Bera, S; Dasgupta, A; Sankaralingam, V. Ceramics International 38 (2012) 2507-2512.
- [10] Costa, A. C. F. M.; Kiminami, R. H. G. A.; Morelli, M. R. Combustion synthesis processing of nanoceramics. In: Handbook of nanoceramics and their based nanodevices (Synthesis and Processing). Ed. American Scientific Publishers, v. 1, Chapter 14, p. 375-392, 2009.
- [11] Jain, S. R.; Adiga, K. C.; Verneker, P.A. Combustion and Flame.v. 40, p. 71-79, 1981.
- [12] Azarof, L. V. Elements in X-ray Crystallography. McGraw-Hill Book Company, New York, 1968.
- [13] Reed, J. S. Principles of ceramics processing. New York: John Wiley & Sons, 1996.
- [14] Hahulan, K.M; Vinitha. G; Stephen, L. D; Kanakam, C. C. Ceramics International 39 (2013) 5281-5286.
- [15] Baciú, D.E; Simitzis, J; Giannakopoulos, D. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. Vol. 7, N° 4, October-December 2012, p. 1779-1786.
- [16] Singh, G; Singh, K.L. IJSETT - International Journal for Science and Emerging Technologies with Latest Trends, 3(1): 1- 8 (2012).
- [17] Hardy, A; Elshocht, S.V; Adelmann; Conard, T; Franquet, A; Douhéret, O; Haeldermans, I; Haen, J.D; Gendt, S; Gaymax, M; Heyns, M; Olieslaeger, M.D; Bael, M.K.V; Mullens. J. Thin Solid Films 516 (2008) 8343 – 8351.
- [18] Mohenni, H; Ebadzadeh, T; Hesari, F. A. Journal of Power Sources. 178 (2008) 64 – 68.
- [19] Grzebielucka, E.C; Chinelatto, A.S.A; Tebcherani, S.M; Chinellatto, A.L. Ceramics International 36 (2010) 1737 – 1742.

- [20] Kumar, S; Srivastava, C. V; Badoni, R.P. Fuel Processing Technology. Vol. 93, January, pages 18 – 25 (2012).
- [21] Chang, Y; Dong, S; Wang, H; Du, K; Zhu, Q; Luo, P. Materials Research Bulletin 47 (2012) 527-531.
- [22] Gao, S; Chen, X, Wang, H, Mo, J; Wu, Z; Liu, Y; Weng, X. Journal of Colloid and Science 395 (2013) 515-521.
- [23] Patel, A; Brahmkhatri, V; Singh, N. Renewable Energy 51 (2013) 227-233.
- [24] Koekkoek, A.J.J; Veen, J.A.B.V; Gerritsen, P.B; Giltay, P; Magusin, P.C.M.M; Hensen, E.J.M. Microporus and Mesoporus Materials 151 (2012) 34-43.
- [25] F. Rouquerol J. Rouquerol & K. SING. Adsorption by powders & porous solids. Principles, methodology and applications, Livro, Editora Academic Press, San Diego, London, Boston, New York, Sydney, Tokyo, Toronto, 1999.
- [26] Andreão, P.S.S; Giacomini, R.A; Stumbo, A.M; Waldman, S.R; Filho, R.B. Química Nova, Vol. 33, Nº 1, 212-215, 2010.
- [27] IUPAC – Internacional Union of Pure and Applied Chemistry, Handbook, vol, Nº 2, pp 57, 1976.

APPLICATION OF ZrO₂ CATALYST IN ETHYL ESTERIFICATION COTTON OIL FOR BIODIESEL PRODUCTION

ABSTRACT

This study evaluates the ZrO₂ performance synthesized by combustion reaction and commercial, as catalysts in the esterification of cottonseed oil. The sample was produced by combustion of 15 g batch, using as the precursor zirconium n-propoxide IV and urea as fuel. During synthesis were measured time and combustion temperature. The commercial ZrO₂ was used as received. The catalytic tests were carried out with 30 grams of oil, 2% (w/w) of catalyst 1:12 molar ratio between oil and alcohol, at a temperature of 160°C for 3 hours. The samples were characterized by XRD, textural analysis (BET), FTIR, TG and gas chromatography. The results showed the major monoclinic phase formation with traces of orthorhombic phase. The commercial sample showed only the monoclinic phase. The morphology presented caking soft and wide distribution. The chromatographic analysis showed a conversion of 26 and 28% in methyl esters for ZrO₂ as synthesized and commercial, respectively.

Key-words: ZrO₂, combustion reaction, calcination, catalyst, esterification.