

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Guilherme Manassés Pegoraro

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE  $ZrO_2/SO_4^{2-}$  E  $ZrO_2/Fe^{3+}$  POR MÉTODO  
SOLVOTÉRMICO E APLICAÇÃO NA CATÁLISE DE REAÇÕES DE  
ESTERIFICAÇÃO**

Sorocaba

2024

Guilherme Manassés Pegoraro

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE  $ZrO_2/SO_4^{2-}$  E  $ZrO_2/Fe^{3+}$  POR MÉTODO  
SOLVOTÉRMICO E APLICAÇÃO NA CATÁLISE DE REAÇÕES DE  
ESTERIFICAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientação: Prof. Dr. Giovanni Pimenta Mambri

Financiamento: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

Sorocaba

2024

Pegoraro, Guilherme Manassés

Síntese de nanopartículas de  $ZrO_2/SO_4^{2-}$  e  $ZrO_2/Fe^{3+}$  por método solvotérmico e aplicação na catálise de reações de esterificação / Guilherme Manassés Pegoraro -- 2024.  
100f.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba

Orientador (a): Giovanni Pimenta Mambrini

Banca Examinadora: Ana Paula de Azevedo Marques, Aparecido Junior de Menezes

Bibliografia

1. Óxido de zircônio. 2. Síntese. 3. Esterificação. I. Pegoraro, Guilherme Manassés. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática (SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano -  
CRB/8 6979



# UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade  
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

---

## Folha de Aprovação

---

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Guilherme Manassés Pegoraro, realizada em 01/02/2024.

### Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Giovanni Pimenta Mambrini (UFSCar)

Profa. Dra. Ana Paula de Azevedo Marques (UNIFESP)

Prof. Dr. Aparecido Junior de Menezes (UFSCar)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.

## AGRADECIMENTO

À minha família, Edson, Mônica, Giovanna e Tânia, agradeço o amor incondicional e apoio constante em cada etapa desse percurso acadêmico.

À minha namorada, Amanda, agradeço por ser minha fonte de inspiração e incentivo, tornando essa jornada mais significativa.

Aos meus amigos do PPGCM, em especial os “*Mustelida*”, agradeço a amizade leal e pelas risadas compartilhadas, tornando os desafios acadêmicos mais leves.

Aos professores que contribuíram para o meu aprendizado, compartilhando conhecimento e orientação ao longo dessa trajetória.

À Universidade Federal de São Carlos pelo apoio constante, pela excelência acadêmica proporcionada e pelas oportunidades de crescimento durante meu percurso no mestrado.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

## RESUMO

Com o advento da nanotecnologia e produção de materiais nanoestruturados, pesquisas das últimas décadas identificaram que muitas vezes é possível aprimorar propriedades físico-químicas de materiais ao alterar sua escala. O óxido de zircônio ( $ZrO_2$ ), estudado neste trabalho, apresenta propriedades catalíticas frente a algumas reações químicas. Ao produzir nanopartículas desse material, aumenta-se a área superficial específica, onde ocorre a catálise. Dentre as reações catalisadas, destaca-se a esterificação, relevante para a produção do biodiesel como uma alternativa renovável aos combustíveis fósseis. O óxido de zircônio puro, sulfatado ou dopado com ferro(III) foi sintetizado pela rota solvotérmica com e sem incidência de micro-ondas. Ambas as rotas de síntese permitiram obter produtos na forma de pó com rendimentos similares, e a sulfatação foi confirmada por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Essa técnica também forneceu indícios de que a etapa de lavagem não foi capaz de eliminar todo o resíduo orgânico adsorvido no  $ZrO_2$ . Os resultados de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espalhamento dinâmico de luz (DLS) indicaram que o material se encontrava bastante aglomerado, mas que existiam partículas de dimensões inferiores a alguns micrômetros. Após análise por espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS), houve forte indício da formação do material desejado, assim como da presença do ferro como dopante e a presença de carbono e cloro no material, provenientes da rota de síntese. A difratometria de raios X (DRX) mostrou que as amostras sintetizadas em chapa de aquecimento cristalizaram na estrutura tetragonal com tamanho médio de cristalito variando entre 2 e 7 nm, enquanto com incidência de micro-ondas houve formação amorfa. Os parâmetros ideais de calcinação foram determinados com a técnica de DRX, notando que calcinação por 30 minutos a 500 °C era o suficiente para cristalização na forma tetragonal, dobrando o tamanho de cristalito de algumas amostras, variando entre 7 e 16 nm, além de eliminar os resíduos adsorvidos. As nanopartículas foram aplicadas na catálise da esterificação entre o ácido oleico e metanol ou etanol a 60 °C. As taxas de conversão foram determinadas por meio da elaboração de curvas de calibração e a deconvolução de picos das carbonilas nos espectros na região do infravermelho dos produtos de reação. Notou-se atividade catalítica para praticamente todas as amostras puras, funcionalizadas e dopadas, sendo as amostras dopadas com ferro(III) as que obtiveram o melhor desempenho, como a amostra de  $ZrO_2/Fe^{3+}$  feita em chapa de aquecimento, com 86,3% de conversão.

Palavras-chave: Óxido de zircônio; nanopartículas; síntese; catálise; esterificação.

## ABSTRACT

With the advent of nanotechnology and the production of nanostructured materials, research in recent decades has identified that it is often possible to improve the physical-chemical properties of materials by changing their scale. Zirconium oxide ( $\text{ZrO}_2$ ), studied in this work, presents catalytic properties for some chemical reactions. When producing nanoparticles of this material, the specific surface area is increased, where catalysis occurs. Among the catalyzed reactions, esterification stands out, which is relevant to produce biodiesel as a renewable alternative to fossil fuels. Pure, sulfated or iron(III) doped zirconium oxide were synthesized by the solvothermal route with and without microwave incidence. Both synthesis routes allowed obtaining powders with similar yields, and sulfate functionalization was confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). This technique also provided evidence that the washing steps were not able to eliminate all the organic residue adsorbed on  $\text{ZrO}_2$ . Scanning electron microscopy (SEM) and dynamic light scattering (DLS) results indicated that the material was highly agglomerated, but that there were particles smaller than a few micrometers. After analysis by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), there was a strong indication of the formation of the desired material, as well as the presence of iron(III) as a dopant and the presence of carbon and chlorine in the material, coming from the synthesis route. X-ray diffractometry (XRD) showed that the samples synthesized on the heating plate crystallized in the tetragonal structure with an average crystallite size varying between 2 and 7 nm, while with microwave incidence there was an amorphous structure. The ideal calcination parameters were determined with the XRD technique, noting that calcination for 30 minutes at 500 °C was enough for crystallization in the tetragonal phase, doubling the crystallite size of some samples, varying between 7 and 16 nm, in addition to eliminating the adsorbed residues. The nanoparticles were applied in the catalysis of the esterification between oleic acid and methanol or ethanol at 60 °C. The conversion rates were determined through the elaboration of calibration curves and the deconvolution of carbonyl peaks in the infrared spectra of the reaction products. Catalytic activity was noted for practically all pure, functionalized and doped samples, with iron(III) doped samples having the best performance, such as  $\text{ZrO}_2/\text{Fe}^{3+}$  sample produced with the heating plate, with 86.3% conversion.

Keywords: Zirconium oxide; nanoparticles; synthesis; catalysis; esterification.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	9
LISTA DE TABELAS .....	10
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS .....	11
1 INTRODUÇÃO.....	12
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	13
2.1 NANOTECNOLOGIA E NANOMATERIAIS .....	13
2.2 ÓXIDOS METÁLICOS.....	15
<b>2.2.1 Óxido de Zircônio</b> .....	16
2.3 SÍNTESE DE NANOMATERIAIS.....	18
<b>2.3.1 Rota de Síntese Solvotérmica</b> .....	21
2.4 REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO.....	23
2.5 CATÁLISE SÓLIDO-ÁCIDA .....	26
2.6 FUNCIONALIZAÇÃO E DOPAGEM DE MATERIAIS .....	29
<b>2.6.1 Funcionalização do Óxido de Zircônio com Sulfato</b> .....	29
<b>2.6.2 Dopagem do Óxido de Zircônio com Ferro</b> .....	30
2.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS .....	32
<b>2.7.1 Difractometria de Raios X</b> .....	32
<b>2.7.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho</b> .....	33
<b>2.7.3 Microscopia Eletrônica de Varredura</b> .....	35
<b>2.7.4 Espalhamento dinâmico de luz</b> .....	36
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
3.1 REAGENTES E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS .....	38
3.2 SÍNTESE SOLVOTÉRMICA EM CHAPA DE AQUECIMENTO .....	41
3.3 SÍNTESE SOLVOTÉRMICA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS .....	42
3.4 FUNCIONALIZAÇÃO COM SULFATO .....	44
3.5 CARACTERIZAÇÃO POR DIFRACTOMETRIA DE RAIOS X.....	44
3.6 CATÁLISE DE REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO .....	45
3.7 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO .....	45
3.8 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....	46
3.9 CARACTERIZAÇÃO POR ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ .....	46
3.10 CÁLCULO DAS TAXAS DE CONVERSÃO .....	47
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
4.1 SÍNTESES SOLVOTÉRMICAS E FUNCIONALIZAÇÃO COM SULFATO .....	48
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIO NÃO CALCINADO .....	53



<b>4.2.1 Difratomia de Raios X</b> .....	53
<b>4.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho</b> .....	60
<b>4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura</b> .....	61
<b>4.3 CALCINAÇÃO DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIO</b> .....	67
<b>4.3.1 Determinação de Parâmetros Ideais de Calcinação</b> .....	68
<b>4.3.2 Difratomia de Raios X dos Pós Calcinados</b> .....	75
<b>4.3.3 Espalhamento dinâmico de luz</b> .....	78
<b>4.3.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho dos Pós Calcinados</b> .....	80
<b>4.4 CATÁLISE DE REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO</b> .....	82
<b>5 CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	93
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	95

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mudança de cor conforme o raio de pontos quânticos de CdSe .....	14
Figura 2 - Estruturas cristalinas do óxido de zircônio .....	17
Figura 3 - Esquema representativo da escala de materiais e os métodos top-down e bottom-up.....	19
Figura 4 - Reação de esterificação de Fischer entre ácido acético e etanol .....	24
Figura 5 - Exemplo geral de reações de transesterificação .....	25
Figura 6 - Esquema geral de funcionamento de um catalisador .....	27
Figura 7 - Exemplo da reação de saponificação.....	28
Figura 8 - Fluxograma geral do projeto de pesquisa.....	41
Figura 9 - Aparato reacional com forno de micro-ondas.....	43
Figura 10 - Suspensões resultantes da síntese de amostras dopadas com ferro(III).....	49
Figura 11 - Sulfatação com as amostras SM2 e SM3 em destaque .....	51
Figura 12 - Pós obtidos pela reação solvotérmica após secagem .....	52
Figura 13 - Difratogramas das amostras de óxido de zircônio puras .....	53
Figura 14 - Difratogramas das amostras de óxido de zircônio sulfatadas .....	55
Figura 15 - Difratogramas das amostras de óxido de zircônio dopadas com ferro .....	56
Figura 16 - Integração dos picos no difratograma do padrão de silício.....	57
Figura 17 - Integração dos picos no difratograma da amostra SC1-2.....	58
Figura 18 - Espectros FTIR dos pós comparando a amostra PM3-2 com amostras sulfatadas .....	60
Figura 19 - Micrografia eletrônica de varredura da amostra PC1 .....	61
Figura 20 - Distribuição elementar por espectroscopia de raios X por dispersão em energia na micrografia da amostra PC1 .....	63
Figura 21 - Micrografia eletrônica de varredura da amostra PM3 .....	64
Figura 22 - Distribuição elementar por espectroscopia de raios X por dispersão em energia na micrografia da amostra PM3.....	65
Figura 23 - Micrografia eletrônica de varredura da amostra FC1-2.....	66
Figura 24 - Distribuição elementar por espectroscopia de raios X por dispersão em energia na micrografia da amostra FC1-2 .....	67
Figura 25 - Evolução dos difratogramas da amostra PM3-2 com aumento de temperatura de calcinação .....	69
Figura 26 - Evolução dos difratogramas da amostra FM3 com aumento de temperatura de calcinação ...	70
Figura 27 - Evolução dos difratogramas da amostra PM3 a 500 °C com aumento de tempo de calcinação	71
Figura 28 - Evolução dos difratogramas da amostra PM3 a 600 °C com aumento de tempo de calcinação	72
Figura 29 - Pós obtidos por método solvotérmico após calcinação em mufla .....	74
Figura 30 - Difratogramas das amostras de óxido de zircônio puras e calcinadas .....	75
Figura 31 - Difratogramas das amostras de óxido de zircônio sulfatadas e calcinadas.....	76
Figura 32 - Difratogramas das amostras de óxido de zircônio dopadas com ferro e calcinadas .....	77
Figura 33 - Espectros FTIR da amostra PM3-2 antes e depois da calcinação .....	81
Figura 34 - Espectros FTIR das misturas de ácido oleico e oleato de metila .....	82
Figura 35 - Espectros FTIR das misturas de ácido oleico e oleato de etila.....	83
Figura 36 - Evolução dos picos das carbonilas do ácido oleico e oleato de etila nas misturas .....	84
Figura 37 - Curva de calibração para esterificações com ácido oleico e metanol .....	86
Figura 38 - Curva de calibração para esterificações com ácido oleico e etanol .....	88
Figura 39 - Comparação entre os espectros FTIR dos produtos de esterificação com metanol e etanol após 60 minutos .....	90

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Massas de cloreto de ferro(III) usadas na síntese solvotérmica.....	48
Tabela 2 - Massas medidas para as amostras sintetizadas e rendimento estimado após lavagem com hexano.....	49
Tabela 3 - Massas medidas para as amostras sintetizadas e rendimento estimado sem lavagem com hexano.....	50
Tabela 4 - Alargamento dos picos no difratograma do padrão de Si.....	58
Tabela 5 - Tamanho médio de cristalito para amostras cristalinas obtidas do frasco reacional.....	59
Tabela 6 - Tamanho médio de cristalito da amostra PM3 em diferentes tempos e temperaturas de calcinação.....	73
Tabela 7 - Tamanho médio de cristalito para amostras cristalinas antes e após calcinação em mufla.....	78
Tabela 8 - Distribuição de picos e tamanho de partículas nas amostras em suspensão aquosa.....	79
Tabela 9 - Diâmetros hidrodinâmicos e polidispersão das amostras em suspensão aquosa.....	80
Tabela 10 - Valores obtidos para elaboração da curva de calibração para o metanol.....	85
Tabela 11 - Valores obtidos para elaboração da curva de calibração para o etanol.....	87
Tabela 12 - Taxas de conversão das reações de esterificação com metanol.....	89
Tabela 13 - Taxas de conversão das reações de esterificação com etanol.....	91

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ATR: Reflectância total atenuada

DLS: Espalhamento dinâmico de luz.

DRX: Difractometria de raios-X.

EDS/EDX: Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia.

FTIR: Espectroscopia na região do infravermelho.

ICDD: International Centre for Diffraction Data.

JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards.

MEV: Microscopia eletrônica de varredura.

OPEP: Organização dos Países Exportadores de Petróleo.

UV-vis: Espectroscopia na região do ultravioleta-visível.

## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da área da nanociência permite que materiais nanoestruturados sejam descobertos, caracterizados e manipulados a fim de aproveitar as diferentes propriedades físico-químicas que podem apresentar. Tais diferenças de propriedades existem porque os nanomateriais se encontram em uma escala dimensional intermediária entre moléculas e materiais microscópicos. Essa ordem de grandeza faz com que se lide muitas vezes com apenas algumas centenas de átomos em uma nanopartícula, nanofilme, ou qualquer outra nanoestrutura, modificando sua área superficial específica, propriedades térmicas, eletrônicas e muitas outras (ATKINS; JONES; LAVERMAN, 2016).

O óxido de zircônio, ou zircônia ( $ZrO_2$ ), se encontra entre os materiais que podem ter vantagens ao ser utilizado na escala nanométrica. Sendo um óxido metálico, o  $ZrO_2$  já apresenta em escala macrométrica boas propriedades mecânicas e catalíticas, sendo usado para pigmentos de tintas, sensores, piezoelétricos e células a combustível e como catalisador sólido-ácido. Além disso, é encontrado naturalmente no Brasil, fator motivador para pesquisas nacionais envolvendo esse material (ELVERS, 2011).

Quando trabalhado como nanomaterial, pode ter sua área superficial específica aumentada e ser estabilizado em fases cristalinas metaestáveis, como a tetragonal ou a cúbica. Além disso, pode ser modificado com a funcionalização com sulfato e dopado com diversos outros metais. Todos esses fatores podem ser ajustados, assim como os parâmetros de reação de síntese, uso de diferentes precursores e solventes, para que as características do produto final sejam adequadas à aplicação do nanomaterial (DWIVEDI et al., 2011; NIEDERBERGER; GARNWEITNER, 2006).

Por ser um catalisador sólido-ácido, é uma alternativa ao uso de catalisadores homogêneos convencionais usados em reações de esterificação e transesterificação, permite a produção de menos resíduos e sendo mais facilmente manipulado. Essas reações são de grande importância para a produção do biodiesel, um combustível renovável e biodegradável que pode ser combinado com o diesel convencional para reduzir custos e impactos ambientais (ZABETI; WAN DAUD; AROUA, 2009).

Com isso, a presente pesquisa teve como objetivo sintetizar e caracterizar nanopartículas de óxido de zircônio puro, funcionalizado com sulfato ou dopado com ferro(III) pelo método solvotérmico. Isso foi feito na ausência ou com a incidência de micro-ondas, para a qual foi usado um aparato reacional com instrumentos simples e de baixo custo, em

comparação com um reator de micro-ondas de laboratório. As nanopartículas foram caracterizadas para determinar cristalinidade, tamanho de cristalito e a presença de solvente adsorvido. Foram também determinados os parâmetros ideais de calcinação para obtenção da fase tetragonal da zircônia. Finalmente, as nanopartículas foram aplicadas na catálise de reações de esterificação entre ácido oleico e álcool, como o metanol ou o etanol, verificando suas propriedades catalíticas.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta seção do texto, todos os diferentes temas essenciais para a compreensão deste projeto de pesquisa são apresentados conceitualmente com base em relatos prévios na literatura. São discutidos a nanotecnologia e os nanomateriais, os óxidos metálicos com ênfase no óxido de zircônio, a síntese de nanomateriais com ênfase em métodos *bottom-up*, em especial a rota solvotérmica, as reações de esterificação e transesterificação, os catalisadores sólido-ácidos, a funcionalização e dopagem de materiais e finalmente as técnicas de caracterização utilizadas no projeto de pesquisa.

### 2.1 NANOTECNOLOGIA E NANOMATERIAIS

A nanotecnologia e os nanomateriais se encarregam de todos os materiais em que ao menos uma de suas dimensões se encontra na escala de 1 a 100 nm e que tenha propriedades diferenciadas em relação à estrutura massiva, seja o material em questão uma nanopartícula, nanofilme, nanotubo ou qualquer outro. Os nanomateriais são maiores que moléculas de um mesmo composto, mas podem diferir de materiais em escala macrométrica em propriedades físico-químicas, sejam estas mecânicas, ópticas, eletrônicas ou magnéticas, como exemplificado na Figura 1 pela mudança de cor nos pontos quânticos de seleneto de cádmio. Essas diferenças geralmente são oriundas de efeitos de superfície, a variação da proporção entre superfície e volume ocupado e até efeitos quânticos (ATKINS; JONES; LAVERMAN, 2016; NIKAM; PRASAD; KULKARNI, 2018).

Deve-se destacar que o surgimento e o avanço da nanociência só foi possível graças ao desenvolvimento de novas tecnologias, especialmente as técnicas de caracterização capazes de identificar ou resolver os nanomateriais, tais como a microscopia de força atômica ou as microscopias eletrônicas de varredura e transmissão (SHRIVER et al., 2014).

**Figura 1 - Mudança de cor conforme o raio de pontos quânticos de CdSe**



Fonte: Atkins, Jones e Laverman (2016).

A área da nanociência pode abranger diferentes atividades nessa escala pouco maior que a atômica e molecular, tal como a produção de compostos, a sua observação e realização de medidas e também a predição de novas propriedades que acompanham a mudança de escala do macroscópico para o nanométrico (NIEDERBERGER; GARNWEITNER, 2006).

Um exemplo dessas mudanças de propriedades ocorre com o ouro, que é um metal bastante inerte e de coloração amarela em escala macro. Contudo, quando se produz nanopartículas de ouro, nota-se que elas são reativas e apresentam variadas cores, como vermelho ou roxo. Fenômenos como esse costumam ser explicados pelo fato de que mais átomos estão expostos na superfície em comparação com o volume ocupado pelo nanomaterial (ROBINSON; MCMURRY; FAY, 2019).

Sendo exemplos voltados para aplicações em baterias, eletrônicos, células solares e outras aplicações, nanomateriais baseados em carbono têm sido relevantes em pesquisas recentes. Os nanotubos de carbono são formados por folhas enroladas de grafeno e podem ter propriedades físico-químicas que se aproximam daquelas dos metais ou dos semicondutores, sendo estas dependentes de como o nanomaterial foi produzido (BROWN et al., 2019; SHRIVER et al., 2014).

## 2.2 ÓXIDOS METÁLICOS

Os óxidos são um grupo de compostos químicos em que o oxigênio se combina com um outro elemento químico (ZUMDAHL; ZUMDAHL; DECOSTE, 2017). Devido à grande variedade de possíveis combinações e ainda à existência de cátions estáveis de um mesmo elemento químico com cargas diferentes, os óxidos podem apresentar diversas propriedades físico-químicas diferentes. O exemplo mais simples é o caráter iônico, mais comum em óxidos metálicos como o  $ZrO_2$  ou  $Al_2O_3$ , em comparação com o caráter covalente, presente em óxidos não metálicos, como  $CO_2$  ou  $H_2O$  (ATKINS; JONES; LAVERMAN, 2016).

Assim como a maioria dos haletos metálicos, a maior parte dos óxidos metálicos são compostos iônicos e sólidos em condições normais de pressão e temperatura (BROWN et al., 2019). Na crosta terrestre, muitos óxidos metálicos podem ser encontrados, estes podem ser inclusive precursores para a produção de metais, por exemplo por eletrólise. É justamente devido ao surgimento de uma camada protetora de um óxido metálico sobre o metal puro que este se torna mais resistente à corrosão (KOTZ et al., 2018). Estima-se que o elemento oxigênio contribui com cerca de metade da massa da crosta da Terra (TRO, 2019).

Os óxidos metálicos são uma classe de materiais com uma ampla gama de propriedades mecânicas, eletrônicas e magnéticas como dureza, ferromagnetismo, supercondução ou até formação de diferentes fases cristalinas. Dessa forma, podem ser aplicados nos ramos de catálise, células de combustível, armazenamento de energia, sensores e piezoelétricos (NIEDERBERGER; GARNWEITNER, 2006; NIKAM; PRASAD; KULKARNI, 2018).

As cerâmicas muitas vezes são constituídas de óxidos metálicos, e costumam apresentar elevada dureza, serem insolúveis em água e capazes de resistir à corrosão e altas temperaturas. Podem ser isolantes elétricos, salvo em alguns casos em que são semicondutores, como o óxido do zinco ou o titanato de bário (ATKINS; JONES; LAVERMAN, 2016). O século XX foi marcado pela descoberta de diversas cerâmicas com propriedades supercondutoras em temperaturas cada vez maiores, como é o caso do  $YBa_2Cu_3O_7$ , que apresenta essa propriedade a 90 K, ou o  $Hg_{0,8}Tl_{0,2}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8,33}$ , com supercondução a 138 K (KOTZ et al., 2018). Dessa forma, os óxidos metálicos são materiais versáteis e poderosos para diversas aplicações diferentes, e isso se aplica ao óxido de zircônio.



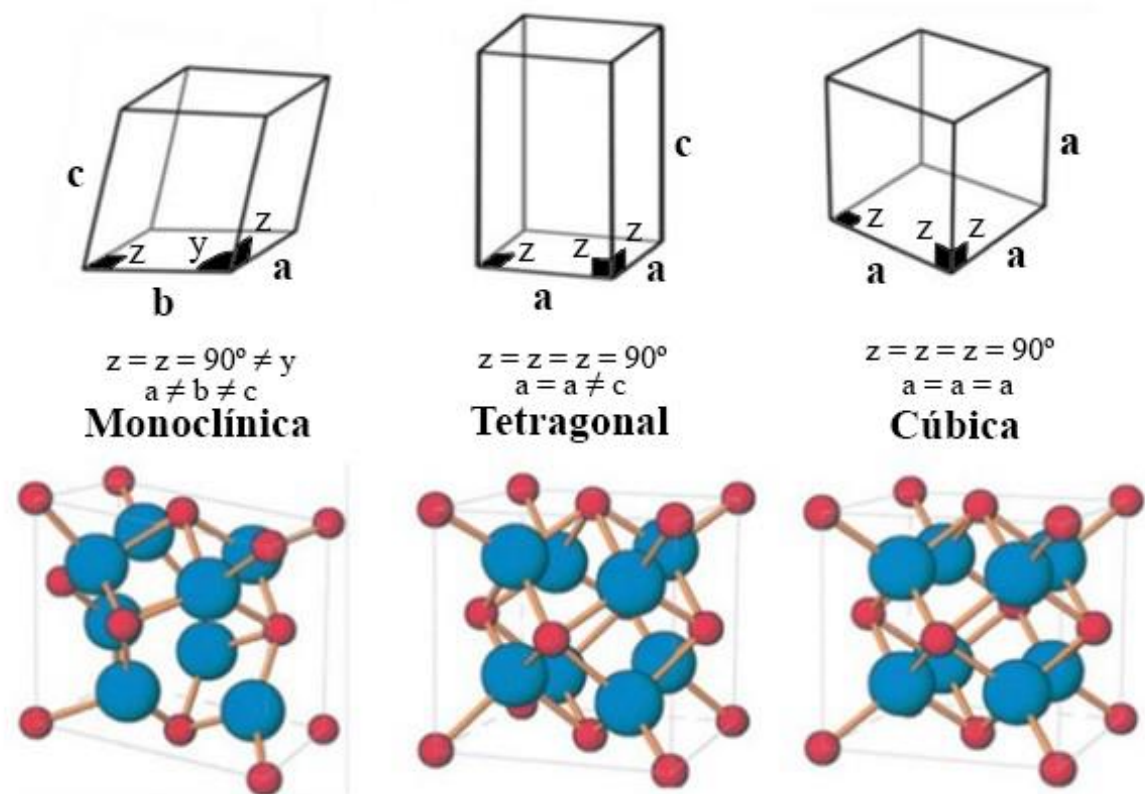
### 2.2.1 Óxido de Zircônio

O óxido de zircônio ( $ZrO_2$ ) foi o composto preparado por Klaproth a partir do mineral zircão ( $ZrSiO_4$ ), o que permitiu que o elemento zircônio fosse descoberto em 1789. O  $ZrO_2$  é também conhecido como zircônia, um sólido branco sob condições normais de temperatura e pressão. O elemento metálico foi isolado posteriormente por Berzelius em 1824 (ELVERS, 2011).

Na grande maioria dos compostos de zircônio, tal como o óxido, o cátion  $Zr^{4+}$  é o encontrado. O  $ZrO_2$  é encontrado naturalmente junto com o  $ZrSiO_4$  no mineral chamado de baddeleíta, sendo o Brasil um dos maiores detentores de suas reservas no mundo. O elemento háfnio é muito similar ao zircônio, sendo uma impureza comumente encontrada nos compostos de Zr. O zircão existente na Austrália e África do Sul é também uma reserva natural importante do elemento químico (ELVERS, 2011; KING, 2005).

As temperaturas de fusão e ebulição do  $ZrO_2$  são registradas em 2710 °C e 4300 °C, respectivamente. A zircônia apresenta três principais fases cristalinas estáveis em diferentes temperaturas quando em pressão atmosférica. A fase monoclínica é a mais comum, sendo encontrada no mineral baddeleíta e estável em temperaturas inferiores a 1170 °C. Entre 1170 °C e 2370 °C, a fase tetragonal é predominante, enquanto acima de 2370 °C a fase cúbica é observada. Essas estruturas estão ilustradas na Figura 2 (BROG et al., 2013; RUMBLE, 2023).

**Figura 2 - Estruturas cristalinas do óxido de zircônio**



Fonte: Adaptado de Brog et al. (2013).

É possível estabilizar todas essas diferentes fases cristalinas da zircônia em temperatura ambiente, produzindo estruturas metaestáveis. Para isso, muitas são as alternativas, tais como o uso de rotas de síntese que favorecem a nucleação e o crescimento já na forma cristalina ou até a introdução de impurezas na estrutura de maneira intencional, chamadas de dopantes. A dimensão do material também pode auxiliar na estabilização de fases. Essas estratégias podem atuar no sentido de contrariar os efeitos de variação de volume do material durante a transição de suas fases, eliminando os efeitos negativos de defeitos mecânicos que tornariam o material instável. Destaca-se como dopantes os elementos ítrio, magnésio, cério e cálcio, capazes de estabilizar as estruturas tetragonal e cúbica (BROG et al., 2013; ELVERS, 2011; GARNWEITNER; ANTONIETTI; NIEDERBERGER, 2005).

Dentre as principais aplicações do óxido de zircônio, destaca-se pigmentos para tintas resistentes à luz ultravioleta ou tintas empregadas em ambientes com neve devido às suas propriedades espectroscópicas na região do infravermelho e micro-ondas. Além disso, pode ser usada no ramo de joias, pequenas peças que exijam materiais duros e resistentes, sensores de

oxigênio, células a combustível, cristais piezoelétricos, e até como suporte para outros catalisadores (DWIVEDI et al., 2011; ELVERS, 2011; LIU et al., 2015).

O óxido de zircônio pode também ter aplicações na área biomédica, já que apresenta baixa citotoxicidade, resistência à corrosão e é capaz de evitar a adesão de bactérias em grandes quantidades. Aliadas às propriedades mecânicas, a zircônia tem tido relevância em pesquisas odontológicas e para implantes, apesar de ainda não contar com resultados a longo prazo para comprovar sua eficácia nessas áreas (CHEN et al., 2016).

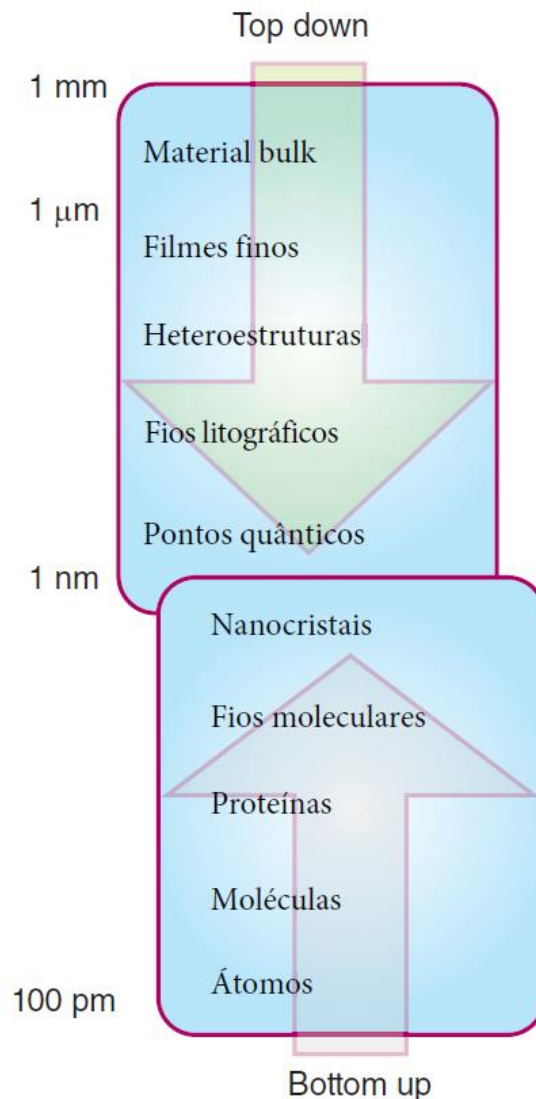
### 2.3 SÍNTESE DE NANOMATERIAIS

As sínteses de nanomateriais podem ser categorizadas em *top-down* ou *bottom-up*, sendo a primeira com a formação do material na escala nanométrica oriunda de uma escala maior, geralmente por métodos físicos. Muitas vezes, os processos *top-down* são caros, complexos, envolvem altos gastos de energia e não produzem nanomateriais com tamanhos e formatos uniformes (NIKAM; PRASAD; KULKARNI, 2018).

São exemplos de métodos *top-down* a moagem de alta energia ou a nanolitografia, esta que produz nanomateriais bastante homogêneos, mas tende a ser cara e ser limitada em quantidade de amostra sintetizada. Já a moagem de alta energia é mais barata e pode produzir maior quantidade de amostra, mas tende a gerar materiais com mais variação de forma e tamanho (RUCHITA; SRIVASTAVA; YADAV, 2016; SHRIVER et al., 2014).

No caso das sínteses *bottom-up*, o nanomaterial é construído a partir da menor escala, geralmente por interações químicas entre espécies químicas muito pequenas, como átomos ou moléculas. Um esquema mostrando as escalas envolvidas nos métodos *top-down* e *bottom-up* pode ser visto na Figura 3. É possível realizar ajustes em vários parâmetros de reação em sínteses *bottom-up* para modificar o nanomaterial produzido, tais como tipo de solvente, precursores e suas concentrações, tempo e temperatura de reação ou até a fonte de aquecimento (NIKAM; PRASAD; KULKARNI, 2018).

**Figura 3 - Esquema representativo da escala de materiais e os métodos top-down e bottom-up**



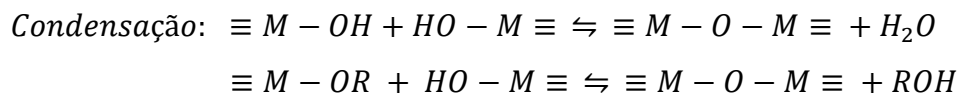
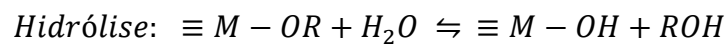
Fonte: Adaptado de Shriver et al. (2014)

Os métodos *bottom-up* realizados em solução costumam contar com três etapas, apesar de haver diferenças entre cada um. Na primeira etapa, as espécies químicas e aditivos são solvatados. Em seguida, processos de nucleação começam a acontecer. Finalmente, o crescimento até a escala nanométrica é feito de maneira controlada com base nos parâmetros de reação (SHRIVER et al., 2014).

Nessa linha, o uso de surfactantes é visto com frequência em reações desse tipo, já que permitem um maior controle do tamanho e forma de partícula, além de evitar que ocorra o fenômeno da maturação de Ostwald, em que pequenas partículas acabam por se desintegrar levando à formação de um menor número total de partículas, mas com dimensões maiores, o

que é prejudicial para aplicações que demandam maior área superficial específica e menores partículas (SHRIVER et al., 2014).

Como exemplo de rota *bottom-up*, se tem as sínteses sol-gel, que consistem em transformar o precursor do metal em uma dispersão de partículas coloidais em um líquido, momento a partir do qual a reação que leva à formação do gel passa a ocorrer. Essa reação pode ser bastante complexa, e geralmente envolve processos de hidrólise e condensação (NIEDERBERGER; GARNWEITNER, 2006). As equações abaixo mostram um exemplo geral para a transformação de um alcóxido metálico em óxido metálico pela rota sol-gel:



Nas reações de síntese sol-gel, muitas vezes o óxido formado é amorfo, requerendo uma etapa adicional de tratamento térmico como a calcinação para que o nanomaterial se torne cristalino. Essa etapa adicional vem acompanhada de algumas desvantagens, como o crescimento de partícula e a perda da regularidade na sua forma. Entretanto, a reatividade de diferentes precursores em água pode variar, afetando a reação de hidrólise e podendo afetar a replicabilidade das sínteses negativamente (NIEDERBERGER; GARNWEITNER, 2006).

Na tentativa de evitar sínteses aquosas, o que pode ser necessário quando se usa um precursor prejudicado pela hidrólise, o doador de oxigênio pode ser trocado com o uso de outros solventes, tais como álcoois, éteres, cetonas, aldeídos ou alcóxidos. Diversos são os óxidos metálicos cuja síntese em solventes não aquosos foi relatada na literatura. Entre eles, destaca-se os óxidos de titânio, ferro, manganês, zircônio, cobre, cobalto, zinco, níquel, estanho e tungstênio. Visto que alguns dos precursores contendo esses metais são também hidratados, é importante ressaltar que a água não necessariamente está ausente durante a reação de síntese, podendo inclusive ser formada durante esse processo (NIEDERBERGER; GARNWEITNER, 2006; PINNA; KARMAOUI; WILLINGER, 2011).

Uma das vantagens do uso de solventes orgânicos como álcoois, cetonas ou aldeídos para a síntese de nanopartículas de óxidos metálicos é o maior controle sobre tamanho e forma de partículas e a produção de materiais cristalinos em temperaturas menores. Além disso, há o fato de poder dispensar o uso de surfactantes, podendo reduzir custos e facilitar a gestão de resíduos. O próprio solvente pode atuar no sentido de favorecer a formação de nanopartículas

homogêneas em tamanho e forma. Entretanto, existe a possibilidade de que a adsorção da substância orgânica aconteça, o que pode dificultar no uso do nanomaterial em aplicações dependentes da superfície, como a catálise, ou seu uso em sistemas biológicos, devido à citotoxicidade ocasionada por moléculas residuais de solventes não aquosos (NIEDERBERGER; GARNWEITNER, 2006; PINNA; KARMAOUI; WILLINGER, 2011).

O álcool benzílico como solvente para síntese de nanomateriais de óxidos metálicos já é consolidado, tendo sido utilizado para produzir óxidos de titânio, zircônio, háfnio, nióbio, vanádio, tântalo, estanho, índio e até óxidos multimetálicos como titanato de bário, titanato de estrôncio e zirconato de bário (NIEDERBERGER et al., 2004, 2006; PINNA et al., 2004; PINNA; ANTONIETTI; NIEDERBERGER, 2004; PINNA; KARMAOUI; WILLINGER, 2011).

Todavia, a escalabilidade de diferentes rotas de síntese é sempre um problema a ser considerado, já que a concentração dos precursores, a temperatura e a pressão de execução da reação podem ser fatores dificultadores em uma escala industrial. Contudo, evidenciando que o aumento de escala é possível, a síntese de nanopartículas de óxido de zircônio já foi realizada em larga escala anteriormente, produzindo 20 g de amostra em uma única batelada usando álcool benzílico como solvente (GARNWEITNER et al., 2007).

### **2.3.1 Rota de Síntese Solvotérmica**

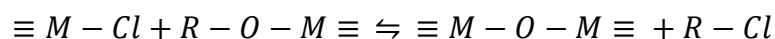
A rota de síntese solvotérmica para produção de nanomateriais consiste em uma rota *bottom-up* com aquecimento de um solvente, seja este orgânico ou mesmo a água, para a qual o processo pode ser chamado de hidrotérmico. Na síntese solvotérmica, os processos de nucleação e crescimento dos nanomateriais são feitos de maneira moderada em termos de tempo, o que permite maior reprodutibilidade e controle de parâmetros de reação. Além disso, a obtenção de produtos cristalinos costuma ser função do tempo total de reação, que pode durar por várias horas (NIKAM; PRASAD; KULKARNI, 2018).

Quando esse tipo de reação é feito com incidência de micro-ondas, os tempos de reação podem ser grandemente reduzidos, indo de várias horas para apenas alguns minutos. Não obstante, existe maior limitação na escolha de solventes, já que nem todos apresentam constantes dielétricas favoráveis ao aquecimento por micro-ondas. O álcool benzílico, por exemplo, possui constante dielétrica de 11,9, frente a 1,9 de solventes como hexano ou heptano (RUMBLE, 2023). A reprodutibilidade pode ser ainda melhorada, já que os fenômenos de nucleação e crescimento são acelerados uniformemente em todo o frasco reacional que é

atingido por micro-ondas, ao contrário do gradiente de temperatura gerado pelo aquecimento tradicional em chapas de aquecimento (NIKAM; PRASAD; KULKARNI, 2018).

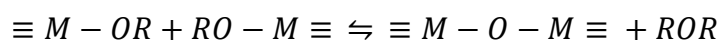
As rotas de síntese com incidência de micro-ondas têm se consolidado na literatura, tendo sido empregadas para produção de óxidos de ferro, zinco, cobre, titânio, cobalto e zircônio (BILECKA et al., 2011; BILECKA; DJERDJ; NIEDERBERGER, 2008; DAR et al., 2014; DWIVEDI et al., 2011; HYEON et al., 2001; NIKAM et al., 2014; WANG et al., 2006; WANG; ZHU; RUAN, 2007).

As reações de síntese solvotérmicas podem apresentar diversos mecanismos de reação, sendo estes dependentes dos precursores e solventes que são utilizados. No caso de o precursor do metal ser um haleto metálico - geralmente cloretos – o mecanismo de reação mais encontrado é o da eliminação de haleto de alquila. Esse processo ocorre com a formação de alcóxidos metálicos a partir do haleto metálico (NIEDERBERGER; GARNWEITNER, 2006). Ambos reagem subsequentemente para formar o óxido metálico e eliminar o haleto de alquila, conforme o exemplo abaixo:

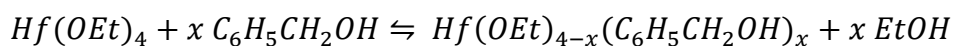


Em que M-Cl é o haleto metálico, sendo aqui o cloro usado como exemplo de haleto, R-O-M é o alcóxido metálico formado na etapa anterior, M-O-M é o óxido metálico desejado e R-Cl é o haleto de alquila eliminado no processo.

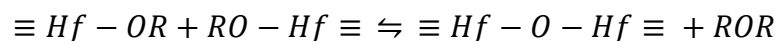
Outro tipo de mecanismo de reação comumente encontrado para reações solvotérmicas é o de eliminação de éter (NIEDERBERGER; GARNWEITNER, 2006). Nesse caso, os alcóxidos metálicos reagem entre si para formar o óxido metálico e o éter, tal como abaixo:



Sendo M-OR e RO-M os alcóxidos metálicos, M-O-M o óxido metálico desejado e ROR o éter formado e eliminado na reação. No caso específico deste projeto, em que o propóxido de zircônio é o precursor do Zr e o solvente utilizado é o álcool benzílico, o mecanismo de reação envolvido é justamente o da eliminação de éter. Entretanto, o éter a ser produzido não tem suas cadeias orgânicas necessariamente oriundas do alcóxido inicial, visto que o solvente alcoólico pode também gerar alcóxidos metálicos até mesmo em temperatura ambiente, conforme mostram as equações abaixo que usam como exemplo a síntese do óxido de háfnio (NIEDERBERGER; GARNWEITNER, 2006):



Sendo  $0 \leq x \leq 4$ .



Sendo R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub> ou Et.

No caso acima, o háfnio é usado como exemplo, sendo o alcóxido inicial é o etóxido de háfnio. Na primeira reação, o álcool benzílico usado como solvente pode reagir com o alcóxido inicial e formar um novo alcóxido, o benzóxido de háfnio, liberando etanol nessa etapa. Isso é explicado em partes pelo excesso de álcool benzílico no sistema reacional, mas também devido à estabilização por efeito de ressonância. A segunda reação acima representa a eliminação de éter (ROR), produzindo o óxido de háfnio e podendo ser os radicais R tanto etóxido quanto benzil alcóxido (NIEDERBERGER; GARNWEITNER, 2006).

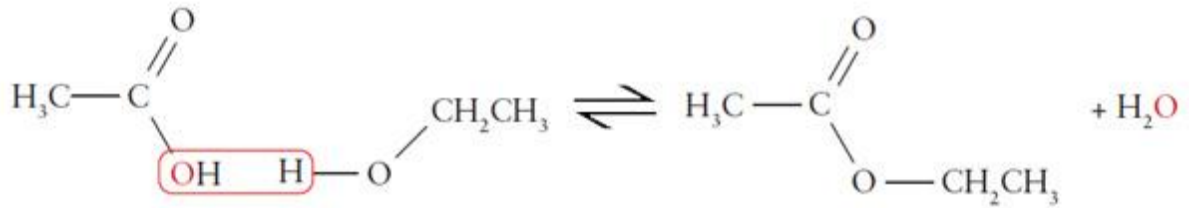
## 2.4 REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO

Os ésteres podem ser produzidos por reações de esterificação, sendo frequentemente encontrados em indústrias, produtos do dia a dia e em processos biológicos. É essa classe de moléculas que é responsável pelo sabor de algumas frutas e o odor de substâncias naturais, como é o caso do acetato de benzila, constituinte do óleo essencial de jasmim (KOTZ et al., 2018).

A reação de esterificação é uma reação de condensação, já que duas moléculas formam uma molécula maior com a eliminação de uma outra molécula menor. A esterificação mais comum é a esterificação de Fischer, ilustrada na Figura 4, que consiste na reação entre um ácido carboxílico e um álcool, produzindo éster e água (ATKINS; JONES; LAVERMAN, 2016; MCMURRY, 2015). A reação inversa também é possível, em que um éster reage com água para formar um ácido carboxílico e um álcool, chamada de hidrólise de ésteres (BRUICE, 2016).



**Figura 4 - Reação de esterificação de Fischer entre ácido acético e etanol**



Fonte: Atkins, Jones e Laverman (2016).

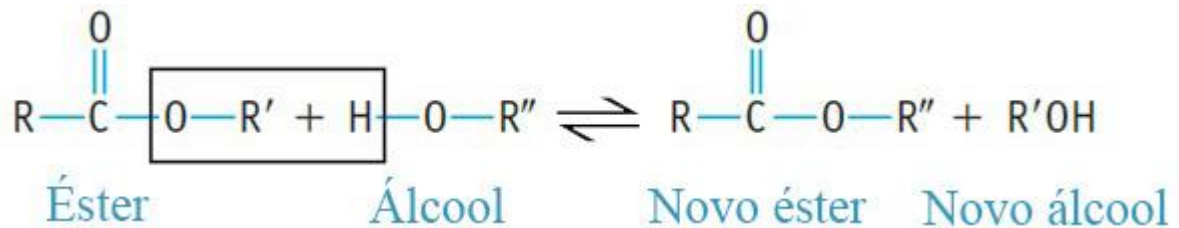
Normalmente, as reações de esterificação são catalisadas por ácidos fortes, como os ácidos clorídrico ou sulfúrico. Isso é feito porque sem o uso do catalisador esse tipo de reação tarda a atingir o equilíbrio químico. Para a catálise ácida, o oxigênio da carbonila do ácido carboxílico é protonado, transformando a ligação dupla entre o carbono e o oxigênio em uma ligação simples. Isso faz com que o carbono possa ser atacado pela hidroxila do álcool, gerando um intermediário tetraédrico instável que então elimina uma molécula de água para formar o éster (KOTZ et al., 2018).

A Figura 4 apresenta um dos átomos de oxigênio em cor vermelha. Sabe-se que o oxigênio remanescente no éster produzido é oriundo do álcool devido a experimentos com a marcação isotópica do álcool com  $^{18}\text{O}$ . Portanto, o oxigênio eliminado na molécula de água é proveniente do ácido carboxílico (MCMURRY, 2015).

Existem algumas maneiras de explorar o equilíbrio químico dessa reação para favorecer a formação de produtos, favorecendo a formação de produtos devido ao princípio de Le Chatelier. As mais comuns envolvem a adição em excesso de álcool, a destilação direta dos produtos ou a remoção de água por dessecação ou destilação azeotrópica com benzeno (CAREY et al., 2023; KLEIN, 2017; SMITH, 2020). A esterificação pode inclusive ser uma etapa inicial exigida antes das reações de transesterificação. Isso ocorre em situações em que os óleos e gorduras não contêm altas quantidades de ésteres (RAMU et al., 2004).

A reação de transesterificação envolve a reação de um éster com um álcool, formando um novo éster e outro álcool (KOTZ et al., 2018). Um exemplo geral da reação de transesterificação está ilustrado na Figura 5:

**Figura 5 - Exemplo geral de reações de transesterificação**



Fonte: Adaptado de Kotz et al. (2018).

As reações de transesterificação sem uso de catalisador costumam ser feitas sob elevada pressão e temperatura, sendo também um tipo de reação lenta (ZABETI; WAN DAUD; AROUA, 2009). Dessa forma, muitas vezes é preferível realizar a transesterificação com o uso de catalisadores. Contrariamente às reações de esterificação, a transesterificação pode ser catalisada tanto por ácidos fortes quanto bases fortes. Além disso, também podem ser usados catalisadores de óxidos metálicos, compostos de paládio, zinco, ítrio e até catalisadores orgânicos (SMITH, 2020).

O biodiesel é um importante produto de reações de transesterificação, já que é constituído por ésteres de ácidos graxos e pode ser produzido a partir de fontes como óleos vegetais ou até gordura animal na transesterificação (RAMU et al., 2004; ZHANG; WONG; YUNG, 2014). Dessa forma, pode ser considerado um combustível renovável. A soja, por exemplo, pode ter seu óleo extraído tanto mecanicamente quanto quimicamente, como é o caso do uso do hexano que pode ser recuperado por evaporação. Esse óleo de soja pode então ser empregado na produção de biodiesel (BAIRD; CANN, 2012; GHEDINI et al., 2021; KARPAGAM; JAWAHARRAJ; GNANAM, 2021).

Além disso, o biodiesel é também biodegradável, trazendo menos impactos negativos ao meio ambiente no longo prazo. Sua produção é desejada em virtude do fato de que o uso direto de óleos vegetais em motores traz consigo muitos fatores negativos, como a deposição de camadas de resíduos ou a má performance na partida a frio do motor (JITPUTTI et al., 2006; ZABETI; WAN DAUD; AROUA, 2009). Ademais, um dos produtos comumente encontrados em reações de transesterificação, o glicerol, pode ser separado dos produtos e comercializado por ter importância na área da saúde (KOTZ et al., 2018).

Entretanto, levando em consideração a área recoberta pelas plantações que são fontes de óleos vegetais, deve-se destacar que o Brasil, Malásia e Indonésia são apenas alguns exemplos de países que têm desmatado grandes áreas de florestas tropicais para cobrir mais terras com plantações especificamente adaptadas a esses biomas, o que gera preocupações em

termos de conservação e até da emissão de mais gases contribuintes do efeito estufa. Esse efeito de desmatamento poderia ser evitado com o uso de algas para obtenção de óleos contendo triglicerídeos, estes passíveis de serem usados na transesterificação (BAIRD; CANN, 2012).

Fatores econômicos também devem ser considerados. Os combustíveis fósseis têm sua precificação grandemente afetada pela produção e comercialização de petróleo pelos países da Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP), que podem atuar como cartéis ao regular a oferta de petróleo para que a *commodity* atinja os preços desejados. Para minimizar os efeitos econômicos dessas medidas, os demais países podem buscar alternativas de combustíveis, como é o caso do biodiesel (JITPUTTI et al., 2006; KLEIN, 2017).

Nessa linha, um outro aspecto positivo a se destacar é a capacidade de usar o biodiesel em conjunto com o diesel convencional por meio de misturas com diferentes proporções. Isso é possível devido a algumas propriedades físico-químicas similares entre ambos, tal como viscosidade e capacidade calorífica volumétrica (BAIRD; CANN, 2012; JITPUTTI et al., 2006; KOTZ et al., 2018).

Nesses casos, seu uso combinado permite a redução de emissão de compostos deletérios pelo motor, que também não requer adaptações para funcionar com a mistura (ZABETI; WAN DAUD; AROUA, 2009). Dentre as emissões reduzidas pelo uso combinado entre biodiesel e diesel, destaca-se o monóxido de carbono, alguns hidrocarbonetos e matéria particulada (BAIRD; CANN, 2012; ZHANG; WONG; YUNG, 2014).

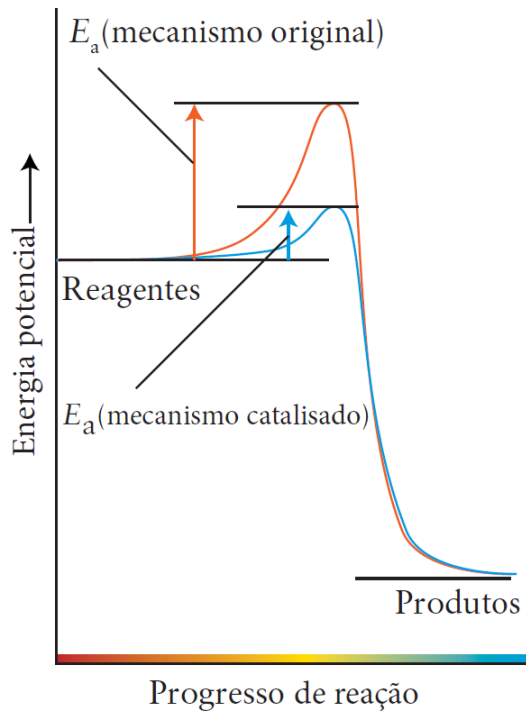
Infelizmente, o biodiesel traz consigo também algumas desvantagens em relação aos combustíveis fósseis. Exemplos são a degradação desse biocombustível ao ser armazenado por longos períodos devido à oxidação em suas cadeias carbônicas, especialmente por conta da presença de duplas ligações entre carbonos. Outro fator a se considerar é a possível corrosão de peças em motores por conta da absorção de água por glicerídeos remanescentes das reações de esterificação ou transesterificação (BAIRD; CANN, 2012). Tendo isso em mente, é importante que se desenvolva bons catalisadores para ambos os tipos de reações, dentre os quais os catalisadores sólido-ácidos são promissores.

## 2.5 CATÁLISE SÓLIDO-ÁCIDA

Um catalisador é uma espécie química capaz de fornecer um mecanismo alternativo para que uma reação química aconteça e que envolva uma menor energia de ativação, o que significa que em determinadas condições de pressão e temperatura uma quantidade maior de

reagentes poderá ser convertida em produtos até que se atinja o equilíbrio químico (ATKINS; JONES; LAVERMAN, 2016). A Figura 6 ilustra esse fenômeno.

**Figura 6 - Esquema geral de funcionamento de um catalisador**



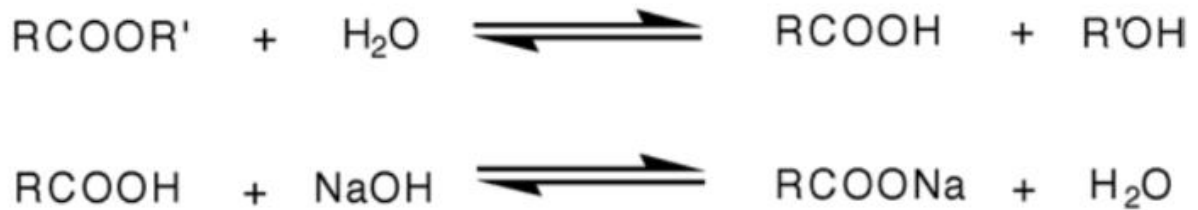
Fonte: Adaptado de Atkins, Laverman e Jones (2016).

Os catalisadores podem ser classificados em homogêneos ou heterogêneos. Os homogêneos se misturam na mesma fase em que a reação acontece, e apresentam a desvantagem de não serem facilmente recuperados. Existe uma elevação de custeio para que a gestão de resíduos seja feita de maneira adequada, o que leva a preocupações a respeito dos efeitos dos resíduos no meio ambiente caso não sejam manejados de maneira adequada (ZABETI; WAN DAUD; AROUA, 2009). Além disso, especificamente para algumas reações que requerem catalisadores muito ácidos ou básicos, deve-se levar em consideração os possíveis danos aos equipamentos em que a reação é realizada, especialmente no caso de corrosão (QI et al., 2009; ZHANG; WONG; YUNG, 2014).

São exemplos de catalisadores homogêneos ácidos para as reações de esterificação e transesterificação os ácidos sulfúrico ou clorídrico, embora a catálise ácida para essas reações demande uma maior quantidade de álcool em excesso. Para a catálise homogênea básica, realizada apenas em transesterificações, os exemplos mais comuns são hidróxidos de sódio ou

potássio, mas estes podem ser consumidos pela reação de saponificação, ilustrada na Figura 7 (JITPUTTI et al., 2006; SARAVANAN et al., 2015; ZABETI; WAN DAUD; AROUA, 2009).

**Figura 7 - Exemplo da reação de saponificação**



Fonte: Jitputti et al. (2006).

Os catalisadores heterogêneos, dentre os quais estão categorizados os catalisadores sólido-ácidos, permanecem em uma diferente fase enquanto a catálise ocorre, sendo mais facilmente separados dos produtos de reação (JITPUTTI et al., 2006). A catálise costuma acontecer na interface entre o catalisador e a outra fase, que pode ser líquida ou gasosa (BROWN et al., 2019). Isso leva não apenas às reduções de custo com a recuperação do catalisador, mas também a menos impactos ambientais, já que não é necessária uma etapa de tratamento de resíduos, como a neutralização de resíduos líquidos muito ácidos ou básicos. Ademais, pode-se trabalhar também com catalisadores menos tóxicos (REDDY; SREEKANTH; REDDY, 2005).

São exemplos de catalisadores heterogêneos alguns metais, óxidos metálicos, hidróxidos metálicos, complexos metálicos ou também catalisadores suportados em outros compostos. Diversos tipos de óxidos metálicos têm sido pesquisados frequentemente como catalisadores sólido-ácidos, como o  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  (JITPUTTI et al., 2006). Contudo, esse tipo de catálise não está limitado à pesquisa acadêmica. O  $\text{V}_2\text{O}_5$  é utilizado como catalisador na cadeia de produção do ácido sulfúrico, enquanto o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pode ser usado na síntese de Haber-Bosch para produção de amônia ou na síntese industrial do metanol. Já o  $\text{CuO}$  e o  $\text{ZnO}$  podem ser empregados na produção de gás hidrogênio, mostrando a versatilidade desses materiais (KOTZ et al., 2018).

Quando aplicados à catálise de reações de esterificação ou transesterificação, os óxidos metálicos possibilitam a adsorção do álcool, promovendo a quebra entre a ligação do oxigênio e hidrogênio do grupo hidroxila e formando um alcóxido reativo capaz de atacar o ácido carboxílico ou o éster para produzir um outro éster. Dadas as devidas proporções, é um mecanismo de atuação similar àquele da catálise ácida homogênea mencionada na seção 2.4

(ZABETI; WAN DAUD; AROUA, 2009). Para aprimorar essas propriedades catalíticas, os catalisadores sólido-ácidos podem ser modificados por meio da funcionalização ou da dopagem, temas da seção subsequente.

## 2.6 FUNCIONALIZAÇÃO E DOPAGEM DE MATERIAIS

O processo de funcionalização trata-se da introdução de um grupo funcional à uma outra espécie química, o que pode ser feito superficialmente com grupos reativos através de simples fenômenos de adsorção ou também pela substituição de átomos na estrutura original. O principal motivo que justifica funcionalizar materiais é que o material resultante apresente as propriedades do componente principal, mas tenha também a modificação desejada que é oriunda do grupo funcional (ATKINS; JONES; LAVERMAN, 2016).

O grafeno, por exemplo, pode ser funcionalizado para modificar suas propriedades eletrônicas e de *band gap*, alterar sua solubilidade em diferentes solventes para que se facilite a exploração de suas propriedades em solução e a produção de novos materiais. O mesmo acontece para nanotubos de carbono, especialmente para que possa ser ligado a outros substratos (HOUSECROFT, 2018; SHRIVER et al., 2014).

A funcionalização do óxido de zircônio com ânions como sulfato ou tungstato é capaz de aumentar a acidez do material (RAMU et al., 2004; ZABETI; WAN DAUD; AROUA, 2009). Destaca-se como frequentemente pesquisados em trabalhos anteriores de catálise os óxidos funcionalizados  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ , além da sulfatação da alumina ou óxido de nióbio e a introdução do tungstato no óxido de zircônio ou de estanho (ÁLVAREZ et al., 2009; JITPUTTI et al., 2006; SARKAR; GHOSH; PRAMANIK, 2010). Sendo tema deste trabalho, a funcionalização da zircônia com sulfato é discutida brevemente na próxima subseção, assim como a sua dopagem com ferro.

### 2.6.1 Funcionalização do Óxido de Zircônio com Sulfato

A zircônia sulfatada tem importância na catálise em reações de esterificação, transesterificação, polimerização, acilação, alquilação, nitração, eterificação, isomerização e até no *cracking*, frequentemente encontrado na indústria petroquímica (KING, 2005; QI et al., 2009). A sulfatação do óxido de zircônio produz modificações na superfície do material, podendo aumentar grandemente a área superficial específica, o que possibilita um aumento no caráter catalítico da zircônia (QI et al., 2009).

Ademais, a sulfatação do  $ZrO_2$  pode favorecer a estabilização da fase tetragonal da zircônia, muito desejada para algumas aplicações como a catálise de reações de esterificação ou transesterificação (QI et al., 2009).

O precursor escolhido para o grupo sulfato gera variação de alguns efeitos no óxido de zircônio sulfatado que é produzido, especialmente no que se refere à área superficial e na aglomeração de partículas. Exemplos são o  $HClSO_3$  em comparação com o  $H_2SO_4$ , que apresentou melhores propriedades de área superficial em relação ao primeiro (ZHANG; WONG; YUNG, 2014). A adição de ácido sulfúrico favoreceu a formação da fase tetragonal, enquanto a fase monoclinica de menor importância para a aplicação catalítica apareceu para a funcionalização com  $HClSO_3$ . Embora tenha apresentado essas diferentes características, o ácido clorossulfúrico apresentou melhor desempenho frente às reações catalisadas (ZHANG; WONG; YUNG, 2014).

Uma das desvantagens do uso da funcionalização para aprimorar um catalisador sólido-ácido é o fato de que o material não pode ser diretamente reaproveitado em outras reações catalisadas sem um tratamento de regeneração. Estudos anteriores mostraram que após o uso da zircônia sulfatada em reações de transesterificação, o óxido de zircônio não regenerado com sulfato e reaproveitado em outros ensaios apresentou baixas taxas de conversão similares às daquelas de reações não catalisadas (JITPUTTI et al., 2006). Contudo que o nanomaterial possa ser recuperado com facilidade, a sulfatação pode ser feita novamente.

## 2.6.2 Dopagem do Óxido de Zircônio com Ferro

A dopagem trata-se da introdução proposital de impurezas em um material para que este tenha suas características modificadas visando a aplicação desejada (MOORE et al., 2009; ROBINSON; MCMURRY; FAY, 2019). O termo dopagem é frequentemente usado na literatura mesmo quando a concentração da impureza é alta, como 10% em mol em relação ao material original (BILECKA et al., 2011).

Tendo isso em mente, existem dois tipos de dopagem comumente encontrados: a dopagem substitucional e a dopagem intersticial. No primeiro caso, átomos são substituídos na estrutura do material, havendo a formação de novas ligações químicas que não existiriam no material puro. Para o caso da dopagem intersticial, os agentes dopantes se encontram nos espaços vazios entre os átomos constituintes do material original, sem a realização de ligações químicas (CALLISTER; RETHWISCH, 2020). A introdução desses diferentes elementos químicos na estrutura original ocasiona distorções espaciais no material. É justamente isso que

permite que a zircônia cúbica possa ser estabilizada com ítrio em temperatura ambiente, por exemplo (ELVERS, 2011).

O processo de dopagem é encontrado por exemplo em semicondutores, em que o agente dopante permite mudar propriedades eletrônicas por meio da modificação dos elétrons disponíveis nas bandas de valência e de condução. O caso da adição de arsênio ou índio ao silício é um exemplo disso, produzindo respectivamente semicondutores do tipo n e tipo p (ATKINS; JONES; LAVERMAN, 2016; ROBINSON; MCMURRY; FAY, 2019). Para dopagem em semicondutores do tipo n, o nível de Fermi, que representa a maior energia de um elétron, é alterado para uma região de energia maior do *band gap* e se aproxima da banda de condução, enquanto os dopantes em semicondutores tipo p fazem com que o nível de Fermi se aproxime da banda de valência, com energia menor (CALLISTER; RETHWISCH, 2020).

Em estudos anteriores, foi identificado que tanto pequenas quanto elevadas concentrações de ferro como dopante, variando de 3% a 30%, foram capazes de induzir ferromagnetismo em temperatura ambiente para o óxido de zinco, o que pode facilitar grandemente processos de separação caso as nanopartículas fossem aplicadas como catalisadoras. Essas propriedades magnéticas variam de acordo com a rota de síntese escolhida, conforme relatado pelos autores (BILECKA et al., 2011; LIU et al., 2009). Embora seja mais comum encontrar o óxido de zircônio com dopantes como cálcio, magnésio, ítrio e cério, nota-se na literatura o surgimento de novas combinações conforme as propriedades de óxidos dopados são descobertas (ELVERS, 2011).

O óxido de zircônio dopado com ferro é encontrado na literatura prévia, que demonstra que é possível produzir nanopartículas ferromagnéticas de fácil separação após reações de esterificação. Em pesquisas anteriores, autores identificaram que o ferro(III) e ferro(II) podem formar uma solução sólida com a zircônia sulfatada, tendo bom desempenho em termos de atividade catalítica (GHAFURI et al., 2015).

Outra pesquisa revelou que o mesmo material,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2$ , pode ser produzido pelo método de coprecipitação, gerando nanopartículas magnéticas para aplicações catalíticas ou biomédicas. Entretanto, a zircônia no nanomaterial produzido apresentou estrutura amorfa, exigindo a etapa adicional de calcinação para que possa formar uma estrutura cristalina mais apropriada para catálise (GUO et al., 2009).

De acordo com outros autores, o método de preparação da zircônia dopada com ferro pode causar alterações importantes na estrutura do material final, que pode ser amorfo, tetragonal ou até cúbico. Isso também é válido para os cátions divalentes e trivalentes, respectivamente  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . A formação de fases de óxidos de ferro como a hematita também



pode ser observada em casos de alta concentração de ferro como dopante (KURLISZYN-KUDELSKA et al., 2015). Todos esses fatores contribuem para o desempenho catalítico das nanopartículas resultantes, sendo importante explorar as diferentes combinações por meio de investigações a esse respeito.

## 2.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS

Esta seção apresenta os conceitos fundamentais para compreensão e justificativa do uso de algumas técnicas de caracterização em diversos momentos do trabalho. Contam com uma subseção a difratometria de raios X, a espectroscopia na região do infravermelho e a microscopia eletrônica de varredura associada à espectroscopia de raios X por dispersão em energia.

### 2.7.1 Difratometria de Raios X

A difratometria de raios X (DRX) é fundamentada no espalhamento de radiação por mais de um ponto no espaço ao atingir o analito, produzindo interferências construtivas e destrutivas na radiação difratada, gerando padrões de difração (CULLITY; STOCK, 2014; FULTZ; HOWE, 2012). Essa difração acontece com os fótons do raio X ao serem espalhados pelos elétrons existentes no analito e permite explorar os ângulos e intensidades de raio X para determinar a posição de átomos em um cristal. Esses cristais são compostos por átomos ou moléculas arranjados de maneira específica no espaço, que formam unidades repetidas chamadas células unitárias, que podem ser pensadas como blocos a serem empilhados para representar a estrutura conjunta do cristal (CULLITY; STOCK, 2014; GRANGER et al., 2017).

O difratômetro de raios X é composto por três partes principais: um tubo emissor de raios X, um porta amostras e um detector de raios X. O feixe de raios X é emitido pelo tubo e transformado em um feixe praticamente monocromático que é então colimado e direcionado à amostra (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2017). O equipamento ainda conta com um goniômetro, responsável pelos movimentos mecânicos que devem ser precisos tanto para o porta amostras quanto para o detector (CULLITY; STOCK, 2014; FULTZ; HOWE, 2012).

A radiação pode ser incidida na amostra sob diferentes ângulos, provendo difratogramas de intensidade por ângulo de incidência. A técnica ainda permite obter a partir dos difratogramas alguns parâmetros do material com uso de relações matemáticas, tais como a

distância interplanar ou até calcular o tamanho de cristalito, conforme a equação de Scherrer (CALLISTER; RETHWISCH, 2020; FULTZ; HOWE, 2012):

$$\tau = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

Sendo  $\tau$  o tamanho de cristalito em nanômetros,  $K$  o fator de forma dependente da forma do nanomaterial,  $\lambda$  o comprimento de onda dos raios X emitidos pelo tubo de raios X,  $\beta$  o valor de largura à meia altura de cada pico analisado considerando o valor de alargamento instrumental e  $\theta$  o ângulo de incidência em radianos (FULTZ; HOWE, 2012).

A maior parte dos pesquisadores usa o DRX como uma técnica de caracterização qualitativa, comparando os difratogramas obtidos em suas análises com aqueles disponíveis em outros estudos ou até em fichas catalográficas específicas para a difratometria de raios X, como é o caso das fichas JCPDS do International Centre for Diffraction Data (ICDD), que contêm mais de 800 mil materiais catalogados, desde materiais inorgânicos, orgânicos, ligas metálicas, minerais, metais, entre outros (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2017).

Os materiais caracterizados por DRX quando cristalinos apresentam picos muito definidos e podem ser comparados com os catálogos existentes. A intensidade tem menos importância nesses casos, sendo mais relevante a proporção entre os picos conhecidos. No caso de materiais amorfos, não há picos bem definidos (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2017).

### **2.7.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho**

O principal fundamento por trás da espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é o fato de que uma molécula pode absorver fótons quando irradiada por radiação infravermelha, fazendo com que uma transição entre estados vibracionais ocorra por meio de uma excitação. Visto que existem vibrações das ligações químicas presentes em uma molécula e que cada estado vibracional excitado apresenta uma certa frequência ou comprimento de onda associados, é possível deduzir quais são as ligações químicas presentes em uma molécula a partir do seu espectro na região do infravermelho. Dessa forma, essa interpretação dos espectros se estende à dedução de quais átomos e quais grupos funcionais estão presentes em uma molécula (GRANGER et al., 2017; SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2017).

Diferentemente das técnicas de espectroscopia que permitem a dispersão de luz através de um monocromador, a espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier permite a passagem de toda a radiação proveniente da amostra simultaneamente, já que seu detector é capaz de medir todos os comprimentos de onda como função do tempo. A transformada de Fourier permite isolar as diferentes frequências de radiação que atingem o detector, levando em consideração a interferência construtiva ou destrutiva conforme o tempo (GRANGER et al., 2017).

A região do infravermelho do espectro eletromagnético se encontra entre 14000 e 10  $\text{cm}^{-1}$ , sendo subdividida entre infravermelho próximo (14000 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ ), médio (4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ ) e distante (400 a 10  $\text{cm}^{-1}$ ). As análises por FTIR costumam ser realizadas no infravermelho médio entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , sendo que entre 1500 e 500  $\text{cm}^{-1}$  se encontra a chamada região *fingerprint*, na qual diversos picos aparecem e podem ajudar a diferenciar moléculas (GRANGER et al., 2017).

Diversos picos diferentes podem aparecer em um espectro na região do infravermelho, e cada um está associado a um tipo de vibração, como estiramentos ou deformações angulares de diferentes ligações e grupos funcionais. Entretanto, esses picos costumam ser bem definidos e estreitos, ao contrário de picos observados em algumas outras técnicas de instrumentação, como a espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-vis). Dessa forma, a grande maioria dos pesquisadores usa a espectroscopia na região do infravermelho como uma técnica qualitativa, enquanto o UV-vis costuma ser usado de maneira quantitativa (GRANGER et al., 2017).

Isso não significa que não seja possível usar o FTIR de maneira quantitativa. Diversos autores apresentam métodos para obter dados quantitativos a partir de espectros FTIR e algumas operações matemáticas. Esse é o caso na determinação de taxas de conversão de reações de esterificação, em que uma curva de calibração pode ser feita a partir de vários espectros na região do infravermelho de misturas de reagente e produto, simulando diversas razões entre ambos em uma reação real (KOLLAR et al., 2017; PEGORARO et al., 2022).

O preparo de amostras para a caracterização FTIR costuma ser simples. No caso dos equipamentos mais tradicionais, é comum usar pastilhas de brometo de potássio (KBr) como substrato para colocar o analito, já que esse composto é transparente à radiação infravermelha comumente usada nas análises. Dessa forma, não interfere no espectro obtido ao final do ensaio (GRANGER et al., 2017; SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2017).

Entretanto, alguns espectrômetros usam a reflectância total atenuada (ATR) para facilitar o preparo de amostras. Nesse caso, a radiação infravermelha passa por um cristal de

elevado índice de refração, sobre o qual o analito é colocado, antes de chegar ao detector. Na interface de ambos, ocorre reflexão total que resulta em ondas evanescentes capazes de penetrar a superfície do analito (GRANGER et al., 2017).

### 2.7.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de caracterização pertencente à categoria de microscopia eletrônica, dentro da própria microscopia. A microscopia, de uma maneira geral, tem o intuito de ampliar uma imagem do material estudado a fim de que se possa observar características que não seriam observáveis a olho nu, tais como forma, tamanho médio de partícula, fraturas, contornos de grão, entre outros (KNOLL; RUSKA, 1932; MERTZ, 2019).

Entretanto, existem diferentes tipos de microscopia. As mais simples são englobadas na microscopia óptica, que emprega lentes capazes de ampliar a luz visível advinda do objeto de estudo. Isso é feito por meio de duas lentes, uma mais próxima do material (lente objetiva) e uma mais próxima do observador (lente ocular). Sendo mais simples, a microscopia óptica tem a limitação inerente ao comprimento de onda da luz visível, que não permite resoluções capazes de diferenciar pontos na escala nanométrica, por exemplo (MERTZ, 2019).

Essa limitação do comprimento da luz visível é superada por meio dos microscópios eletrônicos, tal como o microscópio eletrônico de varredura. Diferentemente, a resolução desses microscópios é limitada pelo comprimento de onda de *de Broglie*. Nesse caso, um feixe de elétrons é emitido de um filamento específico, que pode ser de tungstênio ou hexaboreto de lantânio, por exemplo. Esse feixe é colimado de forma a produzir um *spot*, que atinge a superfície do material e faz uma varredura. Ao interagir com o objeto de estudo, são emitidos elétrons secundários e elétrons retroespalhados, que fornecem informações acerca da superfície, topografia e composição do material ao serem detectados pelo equipamento (GRANGER et al., 2017).

Dessa forma, é possível produzir imagens de nanomateriais com melhor resolução por meio do uso do MEV. Associado à espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDX ou EDS), disponível em alguns equipamentos de microscopia eletrônica, é possível também, além de verificar a forma e tamanho de partícula, caracterizar os elementos químicos presentes na amostra (GRANGER et al., 2017).

Essa análise é possível porque o feixe de elétrons é capaz de excitar outros elétrons presentes nos átomos do analito, os levando a um estado de maior energia. Quando um elétron passa a ocupar o estado de menor energia que se encontra vazio, essa diferença de energia pode resultar na emissão de raios X, detectável por um espectrômetro de energia dispersiva. Esse fenômeno pode ser diferenciado conforme a estrutura atômica de cada elemento químico, identificando a composição do analito (GRANGER et al., 2017).

#### **2.7.4 Espalhamento dinâmico de luz**

A técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS) se baseia no fenômeno de movimento Browniano de partículas em fluidos. Esse movimento aleatório faz com que um feixe de luz proveniente do equipamento se espalhe irregularmente conforme incide na suspensão que está sendo analisada, resultando em diferentes intensidades espalhadas com o passar do tempo. O tamanho da partícula influencia o seu movimento no fluido, fazendo com que as flutuações de espalhamento de luz sejam mais irregulares do que para partículas maiores (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2017).

Essas variações de intensidade localizadas podem ser medidas pelo equipamento e o tamanho das partículas pode ser calculado por uma equação chamada de Stokes-Einstein, que depende, por exemplo, da temperatura de análise, o coeficiente de difusão no meio e a viscosidade do solvente. Uma limitação desse tipo de técnica de caracterização é a dificuldade de obter conclusivamente o tamanho de partícula no caso de suspensões não homogêneas em termos de tamanho. Contudo, essa limitação é superada pela facilidade do preparo de amostras e a rapidez de análise, atuando como uma boa técnica de caracterização para um grande número de amostras ou uma verificação preliminar, antes de técnicas mais complexas e custosas (HOO et al., 2008).

Associadas às medições de tamanho hidrodinâmico por espalhamento dinâmico de luz muitas vezes estão as medidas de potencial zeta. Essa propriedade, também chamada de potencial eletrocinético, descreve a diferença de potencial entre a camada de Stern da partícula, onde íons podem ser ligados fortemente à mesma, e a camada de difusão, onde a associação dos íons é mais fraca. O potencial zeta fornece informações sobre a estabilidade da partícula na suspensão coloidal. Altos potenciais zeta significam grande acúmulo de cargas elétricas na superfície do material, fazendo com que as partículas sejam repelidas mutuamente, reduzindo a formação de agregados, enquanto baixos potenciais zeta fazem com que as forças de atração,

como as forças de van der Waals, superem as forças repulsivas, causando agregação (BHATTACHARJEE, 2016; BIRDI, 2015).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção descreve todos os materiais e equipamentos utilizados neste trabalho, além dos métodos embasados na literatura empregados para sintetizar as nanopartículas de óxido de zircônio puras, funcionalizadas com sulfato e dopadas com ferro(III). Descreve-se também o procedimento experimental realizado para as reações de esterificação como aplicação catalítica das amostras. Também foi relatado como as técnicas de caracterização foram usadas para verificar as propriedades das nanopartículas sintetizadas e os produtos reacionais de esterificação, além das abordagens matemáticas e gráficas para obtenção de tamanho médio de cristalito e as taxas de conversão de esterificação.

Inicialmente, foi criado um sistema de nomenclatura para as amostras de nanopartículas de óxido de zircônio a serem sintetizadas. A primeira letra indica se a amostra produzida é apenas óxido de zircônio puro, se o óxido foi sulfatado ou se foi dopado com ferro(III). Respectivamente, foram atribuídas a essas amostras as letras P, S ou F.

A segunda letra representa a forma de aquecimento da reação solvotérmica, sendo C a chapa de aquecimento e M o forno de micro-ondas. O terceiro algarismo representa o tempo de reação. Para as amostras feitas com incidência de micro-ondas, os números 1, 2 e 3 representam 10, 20 e 30 minutos de reação. As amostras da chapa de aquecimento tiveram tempo de reação constante, sendo atribuído o número 1.

Finalmente, já que algumas amostras tiveram de ser sintetizadas novamente pela ocorrência de problemas, estes discutidos adiante na seção 4.1, foi adicionado um traço seguido de mais um número que representa a replicata da amostra. Sendo assim, o quadro a seguir mostra as 12 amostras sintetizadas neste trabalho em que foram focadas as caracterizações ou aplicações:

**Quadro 1 – Lista de amostras sintetizadas e selecionadas para caracterização no presente estudo.**

Amostra	Composição	Aquecimento	Tempo de reação	Replicata
PC1-2	ZrO <sub>2</sub>	Chapa de aquecimento	72 h	2
PM1-2	ZrO <sub>2</sub>	Micro-ondas	10 min	2
PM2	ZrO <sub>2</sub>	Micro-ondas	20 min	1
PM3-2	ZrO <sub>2</sub>	Micro-ondas	30 min	2
SC1-3	ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Chapa de aquecimento	72 h	3
SM1	ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Micro-ondas	10 min	1
SM2	ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Micro-ondas	20 min	1
SM3	ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Micro-ondas	30 min	1
FC1-3	ZrO <sub>2</sub> /Fe <sup>3+</sup>	Chapa de aquecimento	72 h	3
FM1-2	ZrO <sub>2</sub> /Fe <sup>3+</sup>	Micro-ondas	10 min	2
FM2	ZrO <sub>2</sub> /Fe <sup>3+</sup>	Micro-ondas	20 min	1
FM3	ZrO <sub>2</sub> /Fe <sup>3+</sup>	Micro-ondas	30 min	1

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

### 3.1 REAGENTES E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

O quadro a seguir lista todos os reagentes químicos utilizados neste estudo, sendo na própria síntese das nanopartículas por método solvotérmico, sua dopagem, funcionalização e lavagem. Além disso, também estão listados reagentes usados para as reações de esterificação e para a caracterização por microscopia eletrônica de varredura.

**Quadro 2 – Lista de reagentes utilizados no presente estudo.**

<b>Reagente</b>	<b>Pureza</b>	<b>Fornecedor</b>
Ácido clorídrico	37% em água (P.A.)	Synth
Ácido oleico	90% (99% ácidos graxos)	Sigma Aldrich
Ácido sulfúrico	95-98% (P.A.)	Êxodo científica
Álcool benzílico	99% (P.A.)	Êxodo científica
Cloreto de ferro(III) hexahidratado	97%	Êxodo científica
Etanol	99,5%	Sigma Aldrich
Hexano	98,5% (P.A.)	Synth
Metanol	99,8%	Sigma Aldrich
Oleato de etila	98%	Sigma Aldrich
Oleato de metila	70%	Sigma Aldrich
Propóxido de zircônio	98% (70% em massa em 1- propanol)	Sigma Aldrich
Tetrahidrofurano	99% (P.A.)	Synth

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

No quadro 3, estão listados todos os equipamentos usados neste trabalho. Assim como os reagentes, os equipamentos mencionados foram usados desde a síntese das amostras até sua aplicação e caracterização.



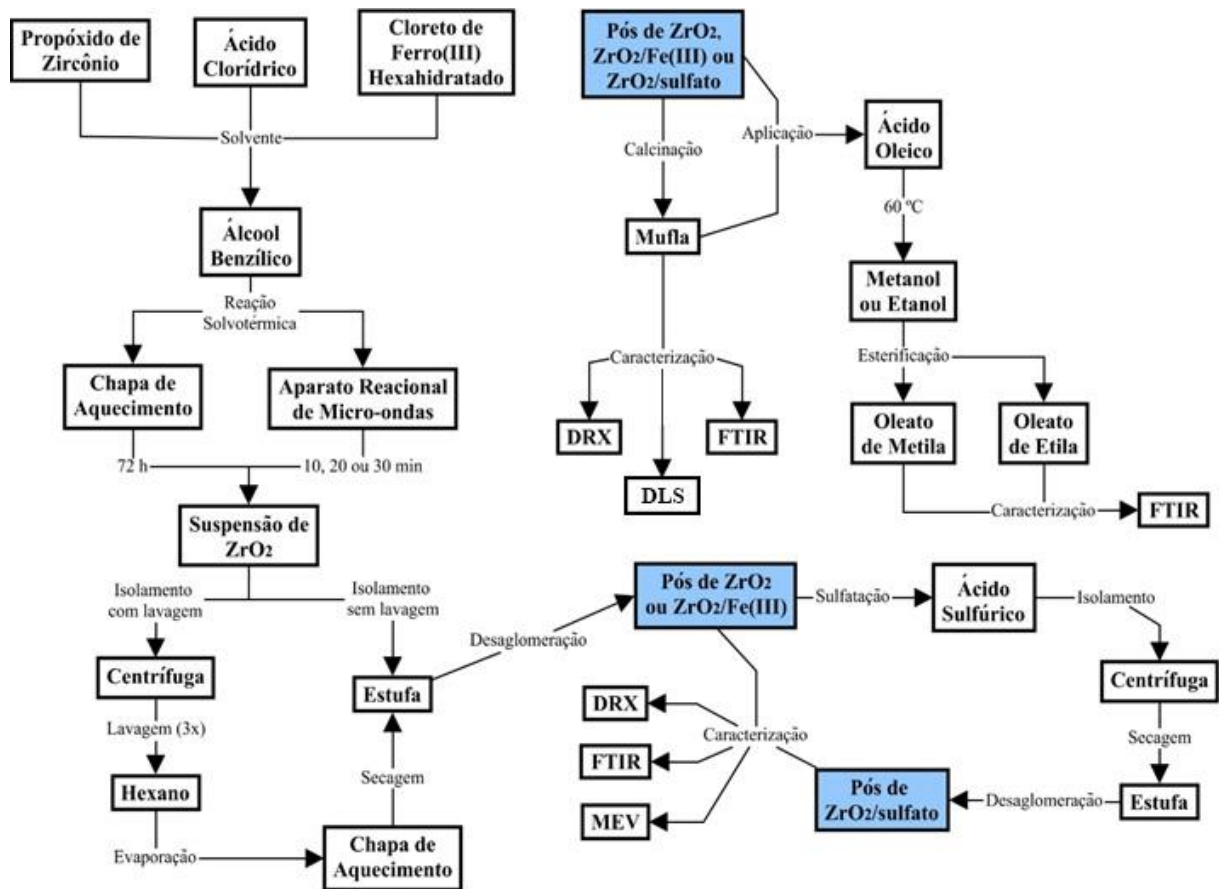
**Quadro 3 – Lista de equipamentos usados no presente estudo.**

<b>Equipamento</b>	<b>Modelo</b>	<b>Marca</b>	<b>Localização</b>
Balança analítica	AUW220D	Marte	UFSCar Sorocaba
Banho de ultra-som	USC-1600A	Unique	UFSCar Sorocaba
Centrífuga	206 BL	FANEM	UFSCar Sorocaba
Chapa de aquecimento	AA-840 220 V	Gehaka	UFSCar Sorocaba
	D0320-230V	Labnet	UFSCar Sorocaba
Difratômetro de raios X	XRD-6100	Shimadzu	UFSCar Sorocaba
Espectrômetro FTIR	Frontier FT-IR Spectrometer	PerkinElmer	FATEC Sorocaba
Estufa	402-3D	Ethik Technology	UFSCar Sorocaba
Forno de micro-ondas	MEF30 127 V	Electrolux	UFSCar Sorocaba
Instrumento de espalhamento dinâmico de luz	Litesizer DLS 500	Anton Paar	UFSCar Sorocaba
Microscópio eletrônico de varredura	TM3000	Hitachi	UFSCar Sorocaba
Mufla	0212 220 V	Jung	UFSCar Sorocaba

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Com isso, apresenta-se na Figura 8 um fluxograma geral que envolve todas as etapas deste estudo, identificando em quais momentos foram usados os reagentes e equipamentos listados anteriormente. Cada etapa é descrita em detalhes nas seções textuais subsequentes.

Figura 8 - Fluxograma geral do projeto de pesquisa



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

### 3.2 SÍNTESE SOLVOTÉRMICA EM CHAPA DE AQUECIMENTO

Foram produzidas no total oito amostras em chapa de aquecimento, das quais três foram selecionadas para caracterização e/ou aplicação, conforme o quadro 1, haja vista algumas dificuldades encontradas na síntese discutidas adiante. A rota de síntese solvotérmica foi adaptada da literatura (GARNWEITNER et al., 2007; PUCCI et al., 2009).

Inicialmente, 20,0 mL de álcool benzílico foram adicionados a um frasco reacional de vidro. Este foi tampado e colocado sob agitação em chapa de aquecimento até que o solvente atingisse 170 °C. Em seguida, 2000 µL de propóxido de zircônio foram adicionados ao meio reacional com uma micropipeta. O mesmo processo foi feito com 230 µL de ácido clorídrico, momento a partir do qual iniciou-se a contagem do tempo de reação de 72 h, que transcorreu por inteiro ainda sob agitação.

Para o caso da amostra dopada com  $Fe^{3+}$ , logo após a adição de HCl, foi adicionada ao frasco reacional uma massa de 0,0244 g de  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ , correspondendo a uma fração em mol

de  $\text{Fe}^{3+}$  de 2% em relação à quantidade de  $\text{Zr}^{4+}$ . Concluído o tempo de reação de 72 h, a suspensão resultante foi mantida em repouso até resfriar à temperatura ambiente para que o frasco pudesse ser manipulado com segurança.

Após resfriamento, duas alternativas de isolar as partículas sólidas foram empregadas: na primeira, usada para as amostras PC1, SC1 e FC1, as suspensões foram transferidas para tubos de ensaio e centrifugadas durante cinco minutos a 2800 rpm para separação do sobrenadante das partículas precipitadas. Os precipitados foram lavados em triplicata com hexano, sendo dispersados em hexano em cada uma das vezes e novamente centrifugados sob as mesmas condições entre as lavagens. Após a lavagem final, as suspensões de hexano com as partículas foram secadas em chapa de aquecimento a 50 °C em uma placa de Petri. Os pós resultantes foram desaglomerados com almofariz e pistilo, suas massas foram medidas, e os pós foram armazenados para posterior caracterização e aplicação.

Em um segundo método de isolamento das suspensões, usado para as amostras PC1-2, SC1-2, SC1-3 e FC1-2, cada suspensão foi diretamente transferida para uma placa de Petri e secada em estufa a 100 °C durante cinco dias, dispensando centrifugação e lavagem. Os pós resultantes foram desaglomerados com almofariz e pistilo e suas massas foram determinadas. Conhecendo a massa, selecionou-se metade da massa de cada amostra e calcinou-se em mufla durante 30 minutos a 500 °C. Esses parâmetros foram considerados ideais para cristalização com base na literatura e no estudo de calcinação *in situ* realizado com difratometria de raios X, explicado na próxima seção. Finalmente, todas as amostras sintetizadas em chapa de aquecimento, calcinadas ou não, foram armazenadas para caracterização e aplicação.

### 3.3 SÍNTESE SOLVOTÉRMICA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS

Foram produzidas no total 12 amostras com aquecimento em forno de micro-ondas, das quais nove foram selecionadas para caracterização e/ou aplicação, conforme o quadro 1. Tal como mencionado na seção anterior, a rota de síntese solvotérmica foi adaptada da literatura (GARNWEITNER et al., 2007; PUCCI et al., 2009). Entretanto, para que houvesse a incidência de micro-ondas na amostra, foi usado um aparato em que o magnétron do aparelho de micro-ondas foi controlado por um controlador eletrônico de temperatura conectado a um termopar para medir a temperatura instantânea dentro de um frasco de Teflon, conforme a Figura 9.

**Figura 9 - Aparato reacional com forno de micro-ondas**



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

De início, 20 mL de álcool benzílico foram adicionados ao frasco reacional de Teflon. Em seguida, 2000  $\mu\text{L}$  de propóxido de zircônio e 230  $\mu\text{L}$  de ácido clorídrico foram adicionados ao solvente. Para o caso das amostras dopadas com  $\text{Fe}^{3+}$ , uma massa de 0,0244 g de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foi adicionada, também correspondendo a 2 mol% de  $\text{Fe}^{3+}$  em relação ao  $\text{Zr}^{4+}$ . O frasco foi fechado com a tampa de Teflon com a inserção do termopar para que se pudesse medir a temperatura instantânea durante a reação. Foi ajustada a temperatura alvo de 170  $^\circ\text{C}$  no controlador eletrônico, fazendo com que o aquecimento iniciasse, momento a partir do qual começou a se contar o tempo desejado de reação, de 10, 20 ou 30 minutos. Para todas as amostras sintetizadas em micro-ondas, não houve agitação.

Após o tempo de reação transcorrer, o aparato reacional foi desligado e o frasco repousou até que atingisse a temperatura ambiente para manipulação. Cada suspensão resultante foi transferida para uma placa de Petri e secada em estufa a 100  $^\circ\text{C}$  durante cinco dias, dispensando centrifugação e lavagem. Os pós resultantes foram desaglomerados com almofariz e pistilo e suas massas foram determinadas. Com isso, metade da massa de cada amostra foi calcinada em mufla durante 30 minutos a 500  $^\circ\text{C}$ . Todas as amostras sintetizadas em micro-ondas, calcinadas ou não, foram armazenados para caracterização e aplicação.

### 3.4 FUNCIONALIZAÇÃO COM SULFATO

A funcionalização das amostras SC1, SC1-2, SC1-3, SM1, SM2 e SM3 foi realizada com base em métodos relatados na literatura (QI et al., 2009; SARAVANAN et al., 2015). Foram preparados 150 mL de uma solução de concentração  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de ácido sulfúrico. Cada uma das amostras supracitadas foi imersa em 20 mL da solução ácida sob agitação por 1 h em temperatura ambiente, sendo posteriormente isoladas por centrifugação e secagem a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  em estufa durante um dia.

### 3.5 CARACTERIZAÇÃO POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Todas as amostras do quadro 1 foram caracterizadas por difratometria de raios X com um difratômetro Shimadzu XRD-6100. Essa caracterização foi feita para as 12 amostras diretamente obtidas da rota solvotérmica e para as 12 amostras calcinadas em mufla. Foram realizadas varreduras contínuas no intervalo  $2\theta$  de  $20,000^\circ$  até  $75,000^\circ$ , com velocidade de varredura de 2,000 graus por minuto a uma voltagem de 40,0 kV e corrente elétrica de 30,0 mA no gerador de raios X. As análises foram feitas com uma fenda de divergência de 1 grau, fenda de espalhamento de 1 grau e fenda de 0,3 mm do receptor.

Os dados obtidos foram tratados no software OriginLab e foram elaborados os difratogramas para cada amostra, totalizando 24 difratogramas. No caso das amostras cristalinas, a equação de Scherrer foi utilizada para determinar o tamanho médio de cristalito dos pós obtidos pela reação solvotérmica e após calcinação em mufla, em nanômetros. Na equação, foi aplicado também um fator de correção de alargamento do pico. Esse fator de correção foi obtido da média de  $\beta$  para difratogramas de uma amostra padrão de silício, discutido em detalhes na seção 4.2.1.

O difratômetro de raios X foi também usado para determinar as condições ideais de calcinação para cristalização do  $\text{ZrO}_2$ . Com base nas temperaturas e tempos de calcinação relatados na literatura, o acessório de forno com porta amostras HA-1001 do difratômetro de raios X foi usado para realizar calcinações e geração de difratogramas *in situ* das amostras PM3-2 e FM3. Em uma primeira análise, buscando a temperatura em que a cristalização se inicia, os pós foram calcinados por 30 minutos em 100, 200, 300, 400, 500 e 600  $^\circ\text{C}$ . Foram feitas varreduras contínuas nas temperaturas relatadas, com aquecimento a 10  $^\circ\text{C}$  por minuto, no intervalo  $2\theta$  de  $20,000^\circ$  até  $40,000^\circ$ , com velocidade de varredura de 2,000 graus por minuto a uma voltagem de 40,0 kV e corrente elétrica de 30,0 mA no gerador de raios X.

Uma segunda análise visou determinar a influência do tempo de calcinação. Para isso, a calcinação *in situ* foi feita novamente sob as mesmas condições de análise, variando apenas tempo de calcinação enquanto a temperatura esteve fixa em 500 °C ou 600 °C. A amostra PM3 foi calcinada a 500 °C em um ensaio durante 180 minutos, enquanto outro ensaio foi feito a 600 °C por 90 minutos. Os difratogramas foram obtidos nas temperaturas supracitadas em intervalos de 30 minutos, acompanhando a evolução da calcinação conforme o tempo.

### 3.6 CATÁLISE DE REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO

As reações de esterificação tiveram seus parâmetros reacionais ideais baseados na literatura, sendo a quantidade em mol do álcool 20 vezes maior que a do ácido carboxílico. Para as reações catalisadas, o catalisador consistiu em 3% em massa em relação ao ácido carboxílico (RAMU et al., 2004; SARAVANAN et al., 2015; ZHANG; WONG; YUNG, 2014). No total, foram realizados 12 ensaios, sendo 9 catalisados pelos pós de óxido de zircônio após a calcinação em mufla e três ensaios sem nenhum catalisador como controle para comparação.

Para a execução das reações, 0,0250 g de catalisador foram usados em cada reação, sendo pesados e transferidos para um frasco reacional de 10 mL de vidro com tampa. Em seguida, foram adicionados 1040 µL de ácido oleico ao mesmo frasco, que foi levado a uma chapa de aquecimento a 60 °C sob agitação. Após atingir a temperatura, adicionou-se 2390 µL de metanol ou 3460 µL de etanol, a depender do álcool desejado para cada reação de esterificação. As reações com metanol ou etanol ocorreram durante 60 minutos nessa mesma temperatura, sendo a cada 30 minutos retirada uma alíquota do produto de reação com uma micropipeta para caracterização por espectroscopia na região do infravermelho e determinação da taxa de conversão.

### 3.7 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Para a caracterização por espectroscopia na região do infravermelho, foi usado um equipamento PerkinElmer Frontier no modo de reflexão total atenuada. Os ensaios foram realizados com 16 acumulações entre os comprimentos de onda de 4000  $\text{cm}^{-1}$  e 400  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

A espectroscopia na região do infravermelho foi usada em três momentos do presente trabalho. Inicialmente, as amostras PM3-2 calcinada em mufla a 500 °C e PM3-2 não calcinada

foram caracterizadas, verificando a influência da calcinação nas bandas presentes nos espectros. As amostras SC1-3, SM1 e SM2 funcionalizadas com sulfato também foram caracterizadas, verificando a influência do sulfato nas bandas dos espectros. Os produtos reacionais de esterificação também foram caracterizados por FTIR, possibilitando a determinação das taxas de conversão das reações com base em curvas de calibração elaboradas para misturas de ácido oleico com metanol ou etanol, procedimento descrito na seção 3.10.

### 3.8 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Os pós produzidos por meio solvotérmico foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura com um microscópio de bancada Hitachi TM3000 associado a um espectrômetro de energia dispersiva. Para isso, as amostras PC1, PM3 e FC1-2 foram dispersadas em tetrahidrofurano e gotejadas em placas monocristalinas de silício, secando rapidamente para que o pó ficasse aderido na placa. Cada placa foi colada com fita de carbono no porta amostras, que foi inserido no microscópio para análise.

Foram obtidas imagens com aproximações variando entre 1500 e 3000 vezes, resolvendo até alguns micrômetros. As mesmas imagens foram analisadas com o EDS, determinando em quais partes do material os elementos químicos estavam distribuídos.

### 3.9 CARACTERIZAÇÃO POR ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ

O diâmetro hidrodinâmico dos pós sintetizados foi medido com um equipamento Anton Paar Litesizer DLS 500. Para isso, conforme a literatura, uma suspensão com proporção de 1:1000 em massa de amostra para água destilada foi feita em tubos de ensaio tampados, posteriormente levados ao banho de ultra-som de frequência 40 kHz com aquecimento a 40 °C durante 30 minutos (GRABS et al., 2012). Em seguida, as suspensões foram caracterizadas por DLS, obtendo diretamente do software do equipamento, Kalliope, os valores de diâmetro hidrodinâmico e polidispersão. Os ensaios foram realizados no modo rápido com ângulo de medida automático, tempo de medição de 10 segundos, número máximo de análises de 30, temperatura alvo de 25 °C e tempo de equilíbrio de 30 segundos.

### 3.10 CÁLCULO DAS TAXAS DE CONVERSÃO

As taxas de conversão das reações de esterificação foram obtidas a partir de espectros na região do infravermelho dos produtos de reação, conforme metodologia previamente desenvolvida e publicada na literatura (KOLLAR et al., 2017; PEGORARO et al., 2022). Esse método consistiu na elaboração de uma curva de calibração a partir de misturas com frações molares conhecidas de ácido oleico e oleato de metila ou de ácido oleico com oleato de etila, obtendo equações que permitem calcular a taxa de conversão da reação de esterificação para os diferentes álcoois.

Conforme a literatura, os espectros FTIR dos produtos reacionais devem apresentar picos próximos das regiões de  $1717\text{ cm}^{-1}$  e  $1747\text{ cm}^{-1}$ , correspondendo respectivamente ao ácido oleico (reagente) e os oleato de metila ou etila (produtos) (PEGORARO et al., 2022; SILVERSTEIN, 2005). Usando o software OriginLab, esses picos nos espectros FTIR dos produtos reacionais podem ser integrados usando uma função Lorentziana, obtendo a área sob a curva do gráfico especificamente para o reagente e para os produtos. Usando as equações da curva de calibração, foi possível determinar a taxa de conversão de todas as reações de esterificação realizadas, comparando a efetividade dos catalisadores usados em relação às reações não catalisadas.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção estão dispostos os resultados obtidos desde a síntese das nanopartículas até sua caracterização e aplicação na catálise de reações de esterificação. Conforme são apresentados os dados, eles são discutidos e comparados com a literatura previamente existente.

### 4.1 SÍNTESES SOLVOTÉRMICAS E FUNCIONALIZAÇÃO COM SULFATO

Todas as sínteses solvotérmicas seguiram os parâmetros definidos nas seções 3.2 e 3.3, com exceção das amostras SC1-2 e FC1-2, que tiveram seu tempo de reação cessado antes do transcorrer das 72 h devido a quedas de energia durante sua execução, fazendo com que o frasco reacional não pudesse mais ser aquecido pela chapa de aquecimento ou a suspensão ser agitada. Conforme mencionado anteriormente, essas amostras foram novamente sintetizadas sob as mesmas condições e chamadas de SC1-3 e FC1-3. Para as amostras dopadas com ferro, a tabela abaixo contém as massas de cloreto de ferro(III) hexahidratado que foram usadas nas sínteses. A proporção de 2% em mol de  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Zr}^{4+}$  foi mantida, baseando o volume a ser adicionado de propóxido de zircônio na massa de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  medida:

**Tabela 1 – Massas de cloreto de ferro(III) usadas na síntese solvotérmica**

<b>Amostra</b>	<b>Massa de cloreto de ferro(III) medida <math>\pm 0,00001</math> (g)</b>
FC1	0,02171
FC1-2	0,02630
FC1-3	0,02631
FM1	0,02960
FM1-2	0,02520
FM2	0,02626
FM3	0,02761

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

As sínteses realizadas com ambas as formas de aquecimento resultaram em suspensões condizentes com relatos prévios na literatura, algumas dessas suspensões com variação em sua

coloração, tal como mostrado na figura abaixo para as amostras dopadas com ferro(III) (BILECKA et al., 2011; DWIVEDI et al., 2011).

**Figura 10 - Suspensões resultantes da síntese de amostras dopadas com ferro(III)**



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Para o isolamento das nanopartículas a partir de suas suspensões, a rota de síntese inicial previa a centrifugação e a lavagem em triplicata das suspensões com hexano. Esse processo seria seguido de secagem e pesagem. Entretanto, após medir a massa de nanopartículas das amostras PC1, PM1, PM3, SC1 e FC1, as primeiras que foram produzidas, notou-se que o rendimento estimado estava muito baixo, conforme a tabela abaixo. É importante destacar que o cálculo realizado na tabela 2 é apenas uma estimativa, já que os pós obtidos pela rota solvotérmica podem apresentar adsorção de álcool benzílico, o solvente utilizado, gerando distorções na massa total.

**Tabela 2 – Massas medidas para as amostras sintetizadas e rendimento estimado após lavagem com hexano**

Amostra	Massa obtida após secagem $\pm 0,00001$ (g)	Rendimento estimado (%)
PC1	0,02782	$9,99 \pm 0,01$
PM1	0,03390	$12,17 \pm 0,01$
PM3	0,37010	$66,43 \pm 0,03$
SC1	0,07981	$28,65 \pm 0,01$
FC1	0,02000	$7,11 \pm 0,01$

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Essa observação do baixo rendimento levou a uma adaptação na rota de síntese, havendo a hipótese de perda de grande parte das nanopartículas sintetizadas no descarte do sobrenadante nos processos de centrifugação. Com a alteração na rota de síntese para todas as demais amostras, os processos de centrifugação e lavagem foram dispensados, e as amostras foram diretamente secadas em estufa. Conforme a tabela 3, a estimativa de rendimento dos pós obtidos aumentou consideravelmente.

**Tabela 3 – Massas medidas para as amostras sintetizadas e rendimento estimado sem lavagem com hexano**

<b>Amostra</b>	<b>Massa obtida após secagem <math>\pm 0,00001</math> (g)</b>	<b>Rendimento estimado (%)</b>
PC1-2	0,41634	74,73 $\pm$ 0,04
PM1-2	0,42864	76,93 $\pm$ 0,04
PM2	0,45320	81,34 $\pm$ 0,04
PM3-2	0,50477	90,60 $\pm$ 0,05
SC1-2	0,38678	69,42 $\pm$ 0,03
SC1-3	0,44473	79,82 $\pm$ 0,04
SM1	0,47680	85,58 $\pm$ 0,04
SM2	0,49871	89,51 $\pm$ 0,04
SM3	0,46880	84,14 $\pm$ 0,04
FC1-2	0,47807	85,73 $\pm$ 0,04
FC1-3	0,32572	57,91 $\pm$ 0,03
FM1	0,44430	79,66 $\pm$ 0,04
FM1-2	0,45265	80,51 $\pm$ 0,04
FM2	0,46842	83,29 $\pm$ 0,04
FM3	0,36306	64,52 $\pm$ 0,03

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Comparando com uma rota de síntese similar já relatada pela literatura, o rendimento estimado foi menor do que os 95% reportados. Entretanto, isso pode ter acontecido em virtude da diferença de pressão e da temperatura de reação, que neste projeto foi de 170 °C em face aos 210 °C realizados anteriormente na literatura (GARNWEITNER et al., 2007).

Os ensaios de sulfatação realizados para as amostras funcionalizadas podem ser vistos na Figura 11, em que as amostras SM2 e SM3 estão em destaque e se encontram imersas na solução 1,0 M de ácido sulfúrico sob agitação da chapa de aquecimento. Na centrifugação da suspensão ácida, não foi notada perda significativa dos pós ao descartar o sobrenadante, o que foi mais um indicativo de que havia adsorção de solvente nas nanopartículas obtidas pela rota solvotérmica. Essa hipótese será discutida novamente adiante na seção de espectroscopia na região do infravermelho.

**Figura 11 - Sulfatação com as amostras SM2 e SM3 em destaque**



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A Figura 12 apresenta todas as amostras de  $ZrO_2$  puras, funcionalizadas com sulfato e dopadas com ferro(III) obtidas na síntese solvotérmica após sua secagem. Todas foram armazenadas para posterior caracterização e aplicação.

Figura 12 - Pós obtidos pela reação solvotérmica após secagem



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

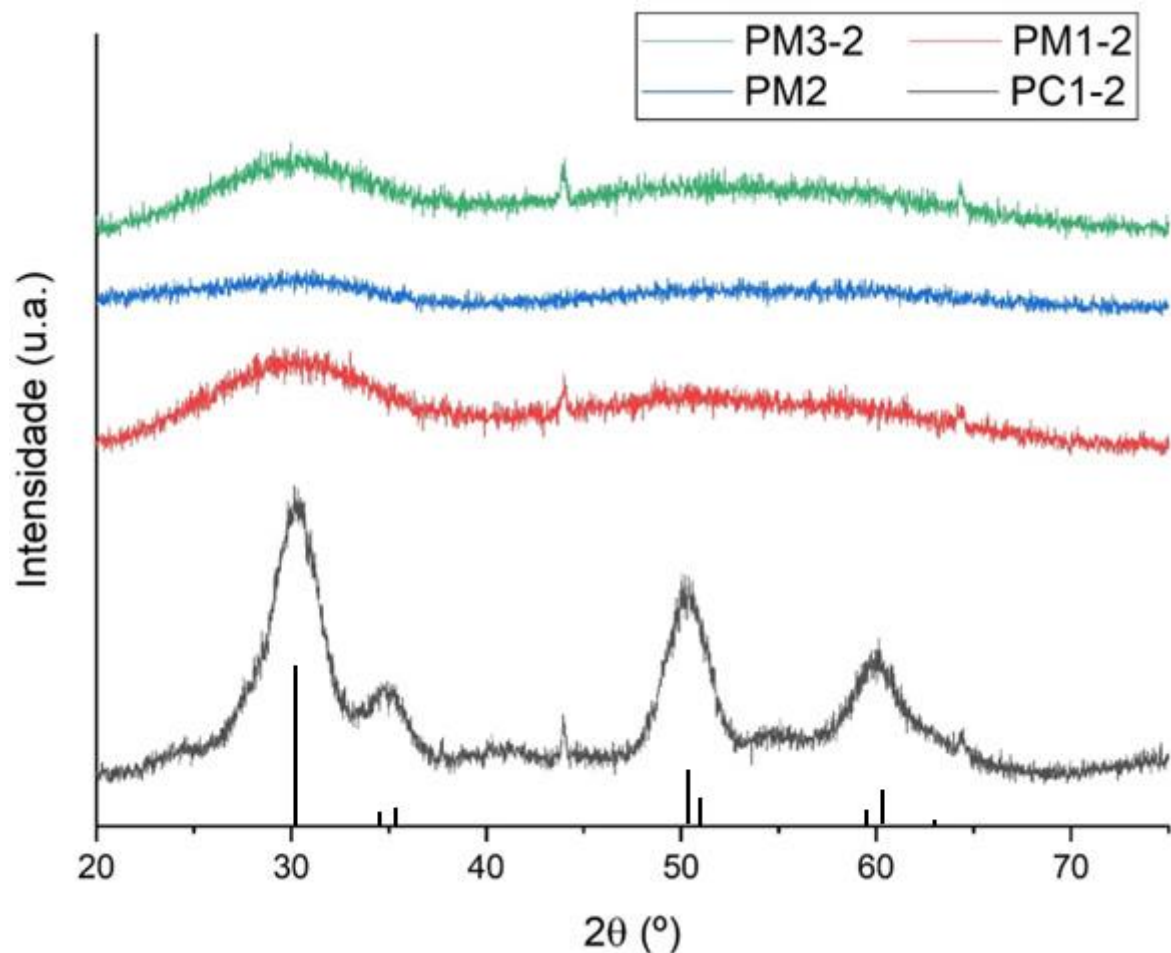


## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIO NÃO CALCINADO

### 4.2.1 Difratometria de Raios X

Todas as amostras ilustradas na Figura 12 foram caracterizadas por difratometria de raios-X. Na Figura 13, estão dispostos os difratogramas para as amostras puras de óxido de zircônio, sendo PC1-2 sintetizada em chapa de aquecimento e PM1-2, PM2 e PM3-2 produzidas usando o aparato reacional com incidência de micro-ondas.

**Figura 13 - Difratomogramas das amostras de óxido de zircônio puras**



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

É possível notar que houve cristalização da amostra PC1-2. Consoante à literatura, houve a formação da fase tetragonal (JCPDS 79-1771, barras verticais na figura) da zircônia (DWIVEDI et al., 2011; ZHANG; WONG; YUNG, 2014). Ademais, o alargamento dos picos

é um fenômeno comumente observado para nanomateriais, sendo oriundo da perda de definição da técnica de caracterização em virtude das pequenas dimensões envolvidas, que contêm um menor número de planos de difração (FULTZ; HOWE, 2012).

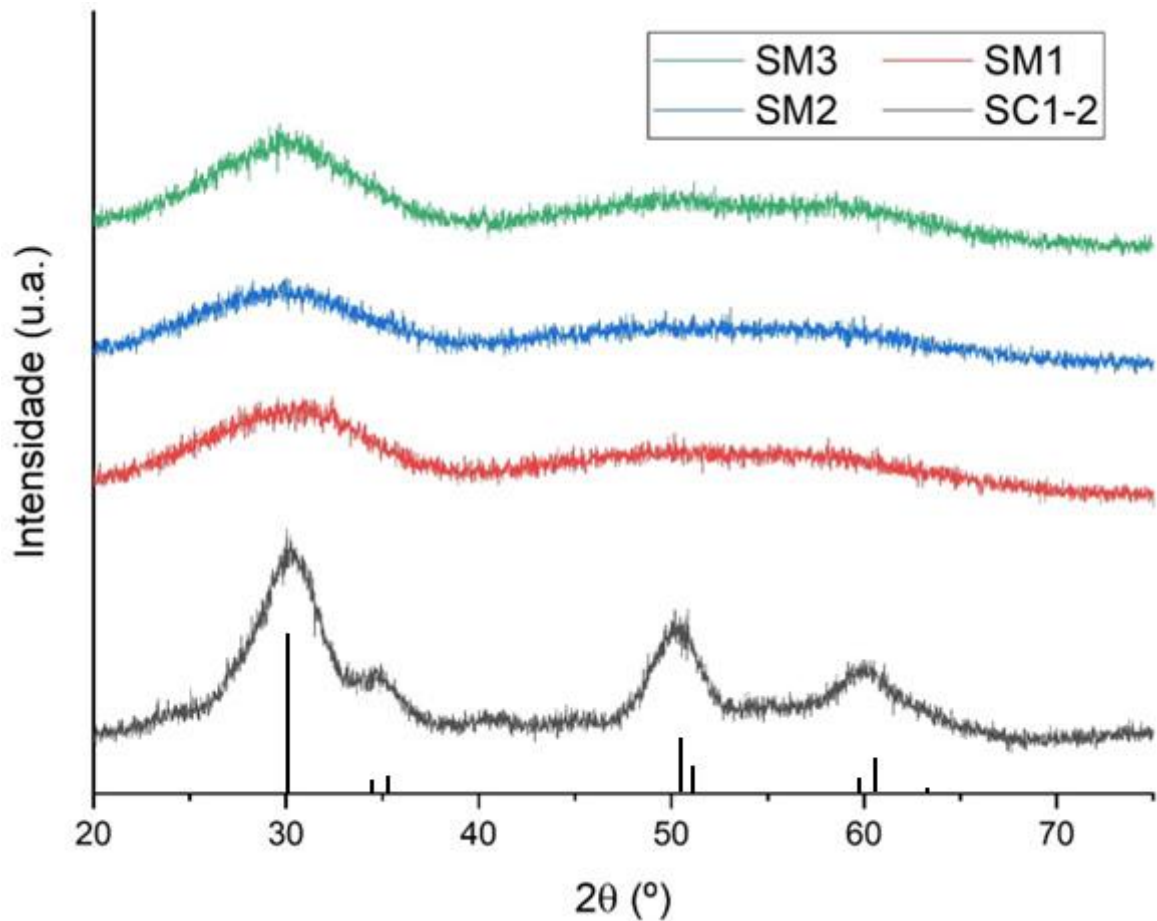
Destaca-se que os picos vistos em  $2\theta$  de  $44^\circ$  e  $64^\circ$  são referentes ao porta amostras de alumínio utilizado para a análise dessas amostras. Contrariamente, todas as reações de síntese de  $ZrO_2$  com incidência de micro-ondas, representadas pelos difratogramas das amostras PM1-2, PM2 e PM3-2 resultaram em pós amorfos, o que também foi condizente com relatos na literatura, que apontam que uma etapa de calcinação foi necessária para os pós sintetizados com incidência de micro-ondas (DWIVEDI et al., 2011).

Esse fenômeno vai ao encontro do que é relatado pela literatura, que aponta que a cristalinidade do método solvotérmico sem incidência de micro-ondas costuma ser função do tempo de reação. Já no caso de incidência de micro-ondas, os processos de nucleação e crescimento são muito mais rápidos e a cristalização é mais dependente do precursor utilizado (BILECKA; DJERDJ; NIEDERBERGER, 2008; NIKAM; PRASAD; KULKARNI, 2018).

De acordo com pesquisas anteriores, o uso do propóxido de zircônio como precursor em álcool benzílico sem incidência de micro-ondas para a formação de nanopartículas de  $ZrO_2$  resultou em produtos cristalinos tais como a amostra PC1-2 em temperaturas de reação de  $300^\circ C$ , muito maior do que a realizada no presente projeto (KONGWUDTHITI et al., 2003; NIEDERBERGER; GARNWEITNER, 2006).

Na Figura 14, encontram-se os difratogramas para as amostras de óxido de zircônio funcionalizadas com sulfato. Visto que a sulfatação é um processo feito após a síntese dos pós, a observação de difratogramas similares àqueles das amostras puras é esperada. Dessa forma, nota-se a cristalização da amostra da chapa de aquecimento SC1-3 na estrutura tetragonal (JCPDS 79-1771, barras verticais na figura), enquanto as amostras produzidas com incidência de micro-ondas, SM1, SM2 e SM3 apresentaram estrutura amorfa (DWIVEDI et al., 2011; ZHANG; WONG; YUNG, 2014).

Figura 14 - Difratomogramas das amostras de óxido de zircônio sulfatadas

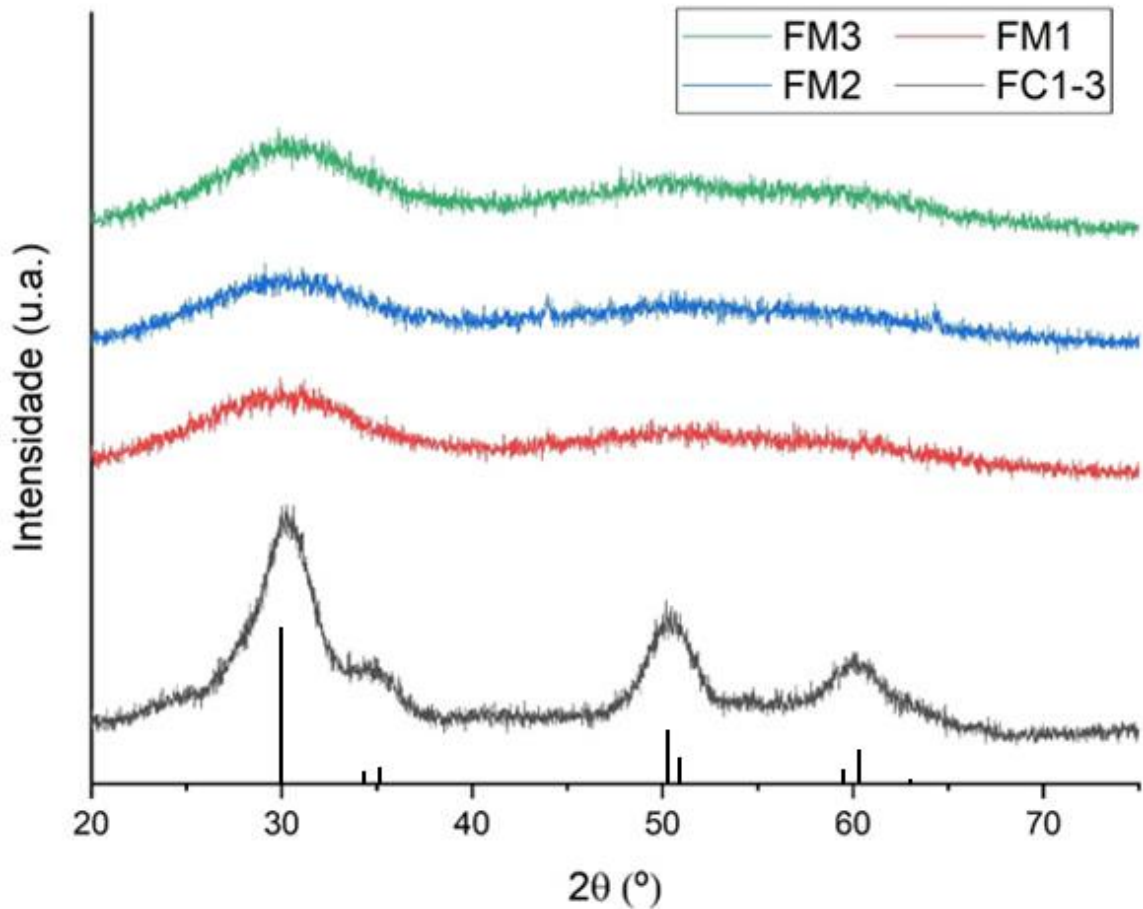


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Já na Figura 15 foram colocados os difratogramas das amostras dopadas com 2% em mol de  $\text{Fe}^{3+}$  em relação à quantidade em mol de  $\text{Zr}^{4+}$ . Assim como nos difratogramas anteriores, a amostra sintetizada em chapa de aquecimento FC1-3 cristalizou na estrutura tetragonal (JCPDS 79-1771, barras verticais na figura), enquanto as amostras feitas com incidência de micro-ondas em tempos menores, FM1, FM2 e FM3 tiveram estrutura amorfa (DWIVEDI et al., 2011; ZHANG; WONG; YUNG, 2014). Com base na literatura, pode-se considerar que a pequena proporção em mol de ferro para zircônio é insuficiente para ocasionar quaisquer alterações estruturais no óxido de zircônio cristalino em FC1-3 (KURLISZYN-KUDELSKA et al., 2015).



**Figura 15 - Difratogramas das amostras de óxido de zircônio dopadas com ferro**

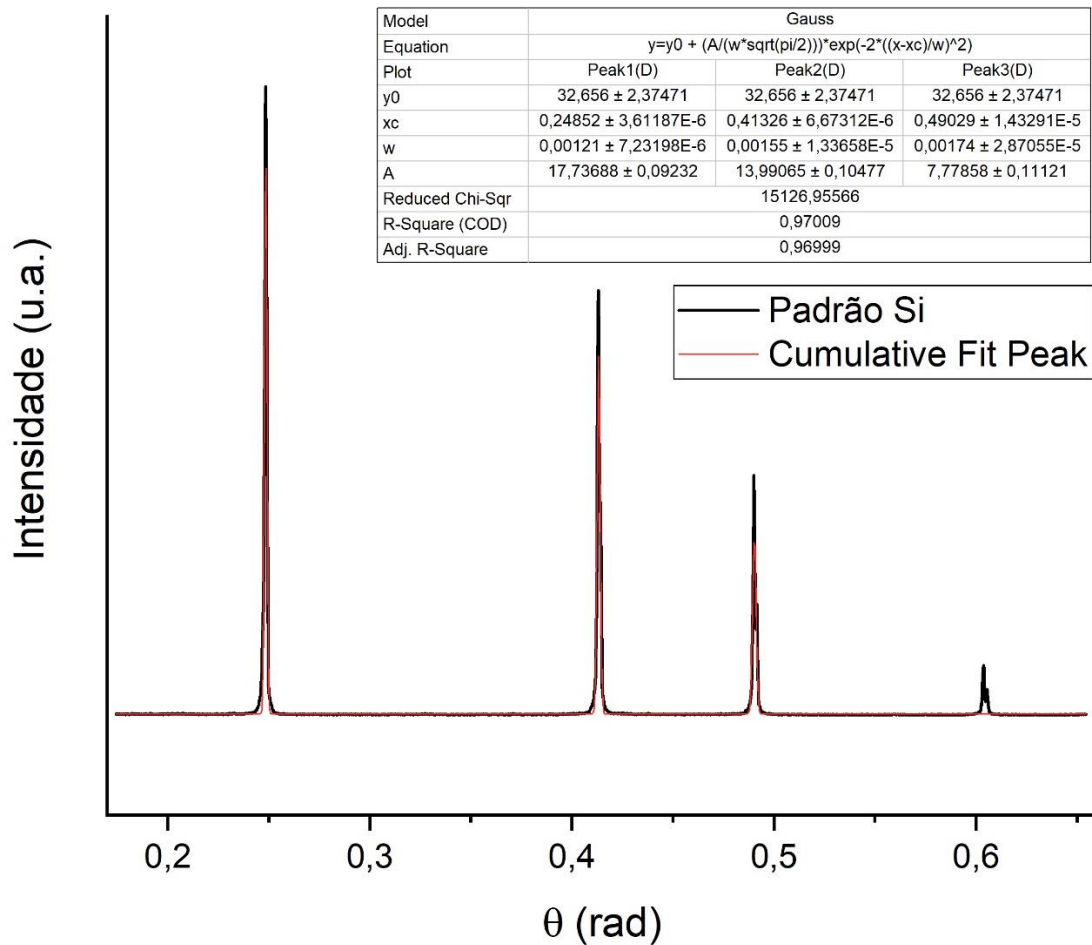


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Logo, as amostras PC1-2, SC1-3 e FC1-3 apresentaram difratogramas muito similares àqueles previamente relatados na literatura, também atribuídas pelos pesquisadores à formação da fase tetragonal (DWIVEDI et al., 2011; KONGWUDTHITI et al., 2003). As amostras supracitadas foram obtidas com estrutura cristalina a partir da reação solvotérmica sem a necessidade de um pós-tratamento como a calcinação, sendo possível usar a equação de Scherrer para determinar o tamanho médio de cristalito nessas três amostras.

Entretanto, para minimizar os efeitos de alargamento de pico oriundos do equipamento de difratometria de raios X, primeiramente foram realizados cálculos com base em difratogramas de um padrão de silício, para o qual as condições de análise foram similares àquelas empregadas na obtenção dos difratogramas das amostras de óxido de zircônio (FULTZ; HOWE, 2012). Na Figura 16, é possível observar quatro picos bem definidos no difratograma do padrão de Si.

**Figura 16 - Integração dos picos no difratograma do padrão de silício**



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

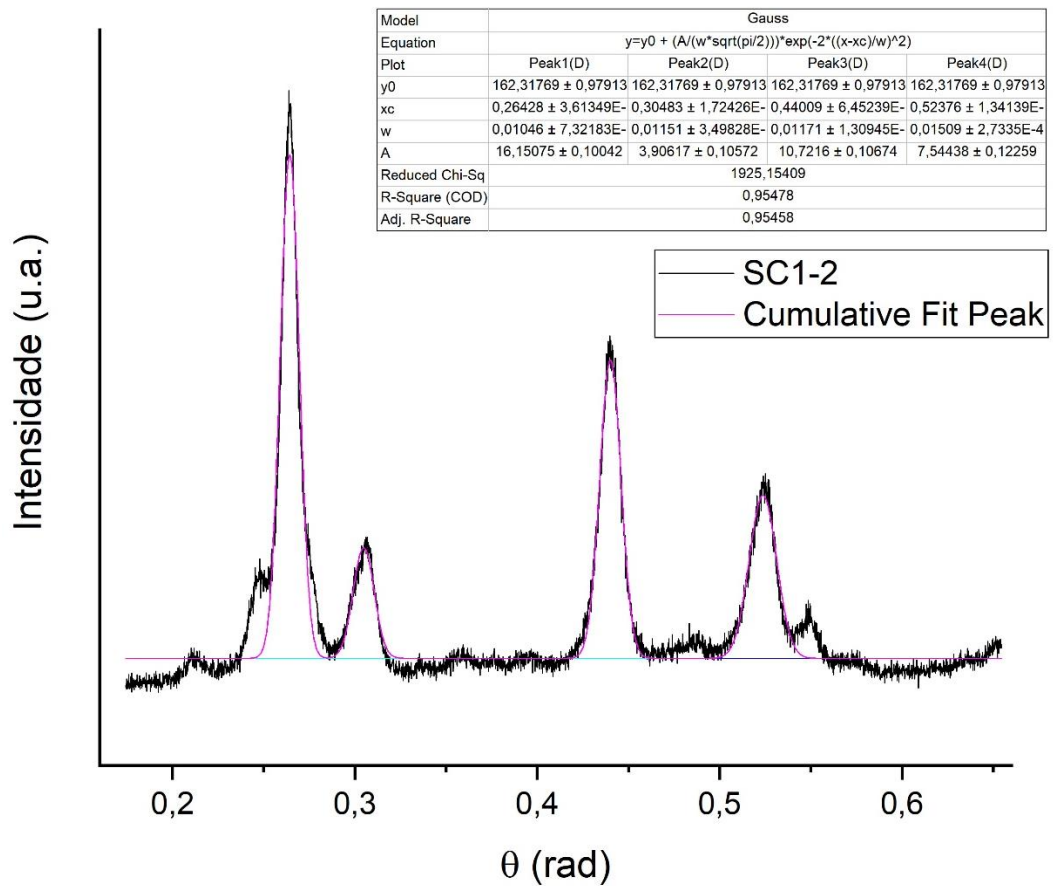
Nota-se que, para os cálculos com a equação de Scherrer, o ângulo de incidência dos raios X foi convertido apenas para  $\theta$  em radianos, tal como exemplificado nas Figuras 16 e 17. Os três picos mais intensos foram integrados, obtendo alguns parâmetros como área sob cada um e a largura à meia altura. Os valores de largura à meia altura foram usados como referência de alargamento dos picos a ser observado em qualquer análise sob essas condições. Portanto, o valor médio de alargamento foi usado como fator de correção nos cálculos de tamanho médio de cristalito das amostras de óxido de zircônio. Os valores de alargamento para os picos do padrão de silício estão dispostos na tabela a seguir:

**Tabela 4 – Alargamento dos picos no difratograma do padrão de Si**

Posição do pico (rad)	Largura à meia altura (FWHM)
$0,249 \pm 0,001$	$0,00142 \pm 0,00001$
$0,413 \pm 0,001$	$0,00183 \pm 0,00002$
$0,490 \pm 0,001$	$0,00205 \pm 0,00003$

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

**Figura 17 - Integração dos picos no difratograma da amostra SC1-2**



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Na Figura 17 está ilustrado o mesmo processo de integração dos picos para SC1-2, uma amostra de  $ZrO_2/SO_4^{2-}$ , em que quatro picos foram usados de referência para calcular o tamanho de cristalito. Foram obtidos quatro valores de tamanho de cristalito para cada amostra, dos quais o valor médio de tamanho de cristalito foi calculado conforme a equação de Scherrer:

$$\tau = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

Sendo  $\tau$  o tamanho de cristalito em nanômetros,  $K$  o fator de forma para o qual foi usado o valor 0,9 correspondente à forma esférica,  $\lambda$  o comprimento de onda dos raios X emitidos pelo tubo de raios X de cobre, 0,15406 nm,  $\beta$  o valor de largura à meia altura de cada pico analisado considerando o valor de alargamento instrumental e  $\theta$  o ângulo de incidência em radianos. Como exemplo, o cálculo para o pico em 0,264 rad da amostra SC1-2 é de:

$$\tau = \frac{0,9 \cdot 0,15406 \text{ nm}}{(0,03902 - 0,00177) \cdot \cos(0,264)}$$

$$\tau = 3,85 \text{ nm}$$

Após repetir os cálculos conforme o exemplo acima para todos os quatro picos de cada uma das amostras PC1-2, SC1-2, SC1-3 e FC1-3 e calcular o valor médio de tamanho de cristalito, obteve-se os valores dispostos na tabela 5:

**Tabela 5 – Tamanho médio de cristalito para amostras cristalinas obtidas do frasco reacional**

<b>Amostra</b>	<b>Tamanho médio de cristalito (nm)</b>
PC1-2	6,15 ± 0,11
SC1-2	5,11 ± 0,09
SC1-3	2,76 ± 0,05
FC1-3	5,23 ± 0,09

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

É possível notar que todas as amostras sintetizadas em chapa de aquecimento apresentaram valores abaixo de 10 nm de tamanho de cristalito. Os valores aqui calculados são similares àqueles obtidos previamente e relatados na literatura, como é o caso da zircônia obtida em álcool benzílico a partir de isopropóxido de zircônio a 230 °C. Apesar da temperatura de reação ter sido um pouco maior, os tamanhos de cristalito variaram entre 4 e 6 nm. Em outro estudo presente na literatura, cuja temperatura de reação foi de 300 °C em diferentes álcoois

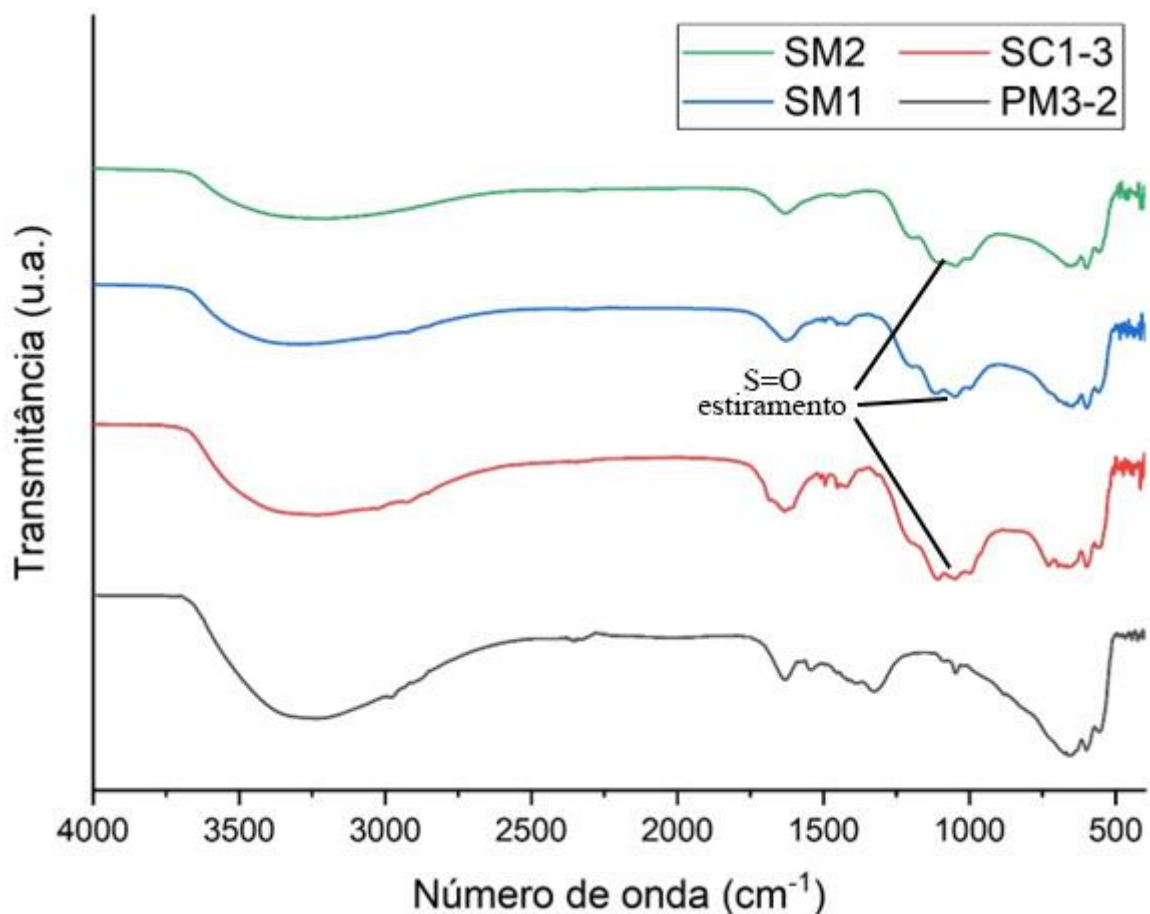
com o propóxido de zircônio como precursor, foram observados tamanhos de cristalito entre 3 e 5 nm (KONGWUDTHITI et al., 2003; NIEDERBERGER; GARNWEITNER, 2006).

Outra síntese similar aponta a obtenção de cristalitos da ordem de 2,8 nm. Esses pequenos tamanhos de cristalito permitem que as fases tetragonal ou cúbica sejam estabilizadas em temperatura ambiente sem que necessariamente sejam introduzidos dopantes estabilizadores, como seria o caso do cálcio, magnésio ou ítrio (GARNWEITNER et al., 2007).

#### 4.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho foi usada para determinar a efetividade da etapa de sulfatação, que poderia originar bandas relativas ao sulfato ao funcionalizar a zircônia. Na figura seguinte, estão dispostos os espectros FTIR da amostra pura PM3-2 e das amostras sulfatadas SC1-3, SM1 e SM2.

**Figura 18 - Espectros FTIR dos pós comparando a amostra PM3-2 com amostras sulfatadas**



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

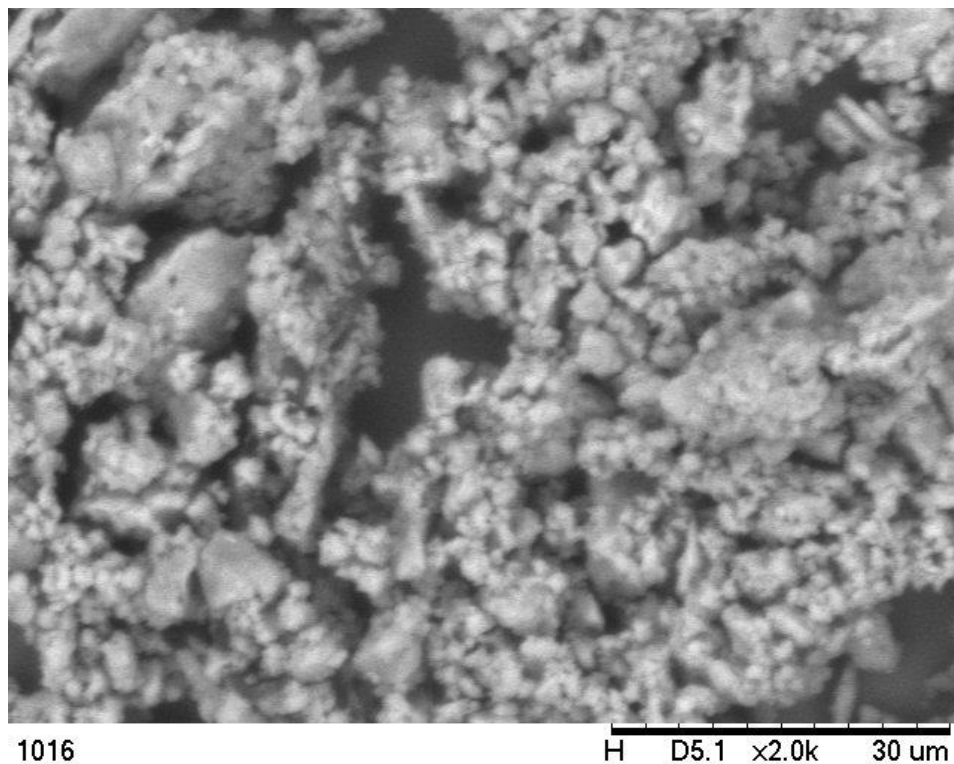
Pode-se notar nos espectros das amostras SC1-3, SM1 e SM2 o aparecimento das bandas em aproximadamente  $1003\text{ cm}^{-1}$ ,  $1053\text{ cm}^{-1}$ ,  $1148\text{ cm}^{-1}$  e  $1244\text{ cm}^{-1}$ , as quais são características dos grupos sulfato e não foram observadas para a amostra pura PM3-2, sendo indícios de que a etapa de sulfatação foi realizada com sucesso (QI et al., 2009; SILVERSTEIN, 2005; ZHANG; WONG; YUNG, 2014).

#### 4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada para verificar a microestrutura das nanopartículas, principalmente para que as micrografias pudessem ser comparadas com os resultados de espectroscopia de raios X por dispersão em energia obtidos em conjunto com as imagens usando o mesmo equipamento.

Dessa forma, foi possível verificar a presença dos elementos químicos desejados ou indesejados no material final após a síntese solvotérmica. Na figura a seguir se tem a micrografia da amostra PC1 de óxido de zircônio puro sintetizado em chapa de aquecimento com ampliação de duas mil vezes.

**Figura 19 - Micrografia eletrônica de varredura da amostra PC1**



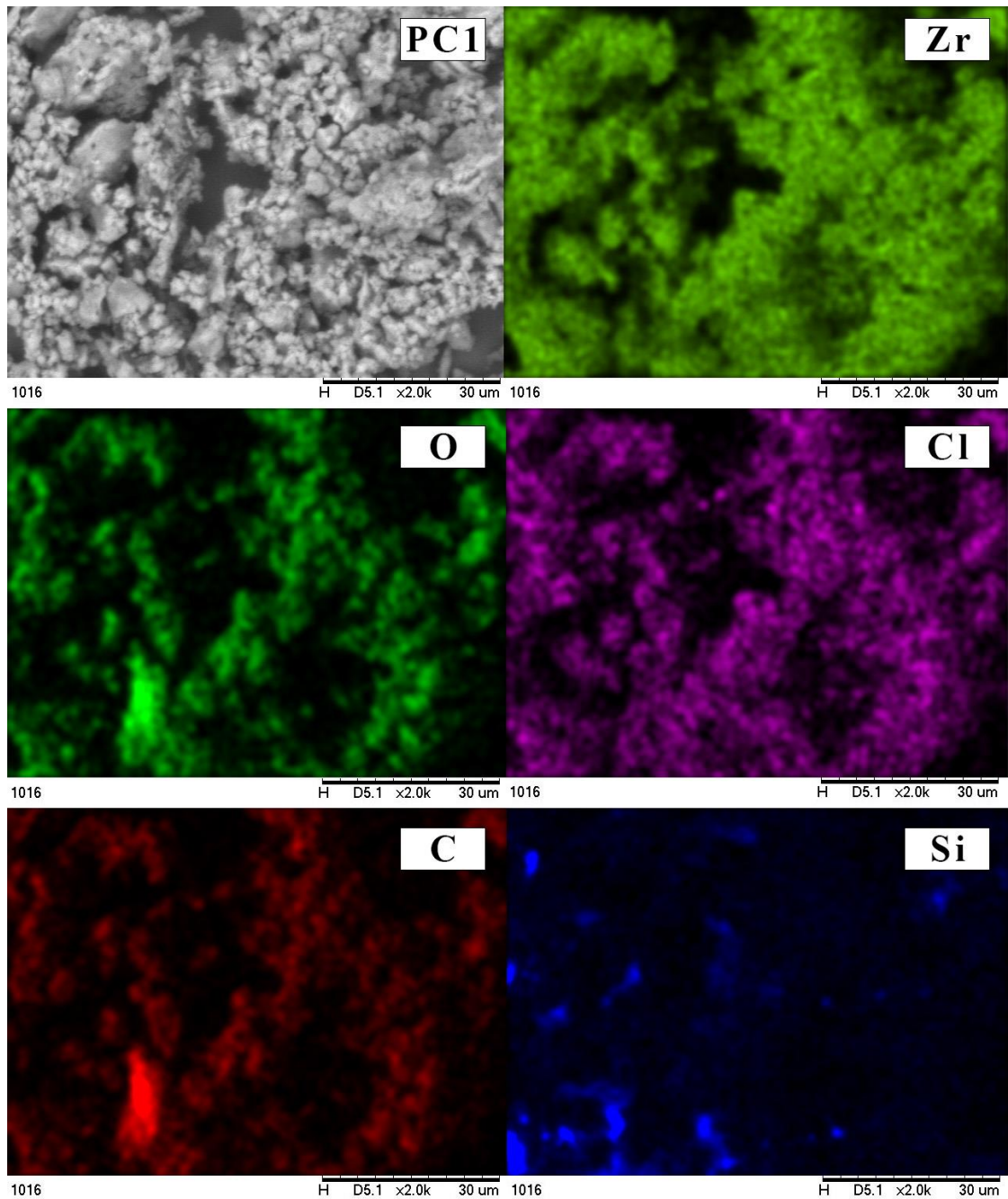
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

É possível afirmar que houve aglomeração das nanopartículas, sendo os maiores aglomerados da ordem de vários micrômetros. Essa agregação pode estar relacionada à ausência de surfactantes na rota de síntese nas nanopartículas, conforme observado e discutido na literatura (GARNWEITNER et al., 2007). Os resultados de EDS foram analisados em busca da distribuição de alguns elementos químicos, como o zircônio, oxigênio, cloro, carbono e o silício, este último referente ao monocristal de Si usado para deposição das amostras para análise por microscopia eletrônica de varredura.

A Figura 20 mostra a distribuição dos elementos químicos supracitados em relação à micrografia original. Pode-se constatar que além da formação do óxido de zircônio, o cloro permanece retido na estrutura final.



**Figura 20 - Distribuição elementar por espectroscopia de raios X por dispersão em energia na micrografia da amostra PC1**

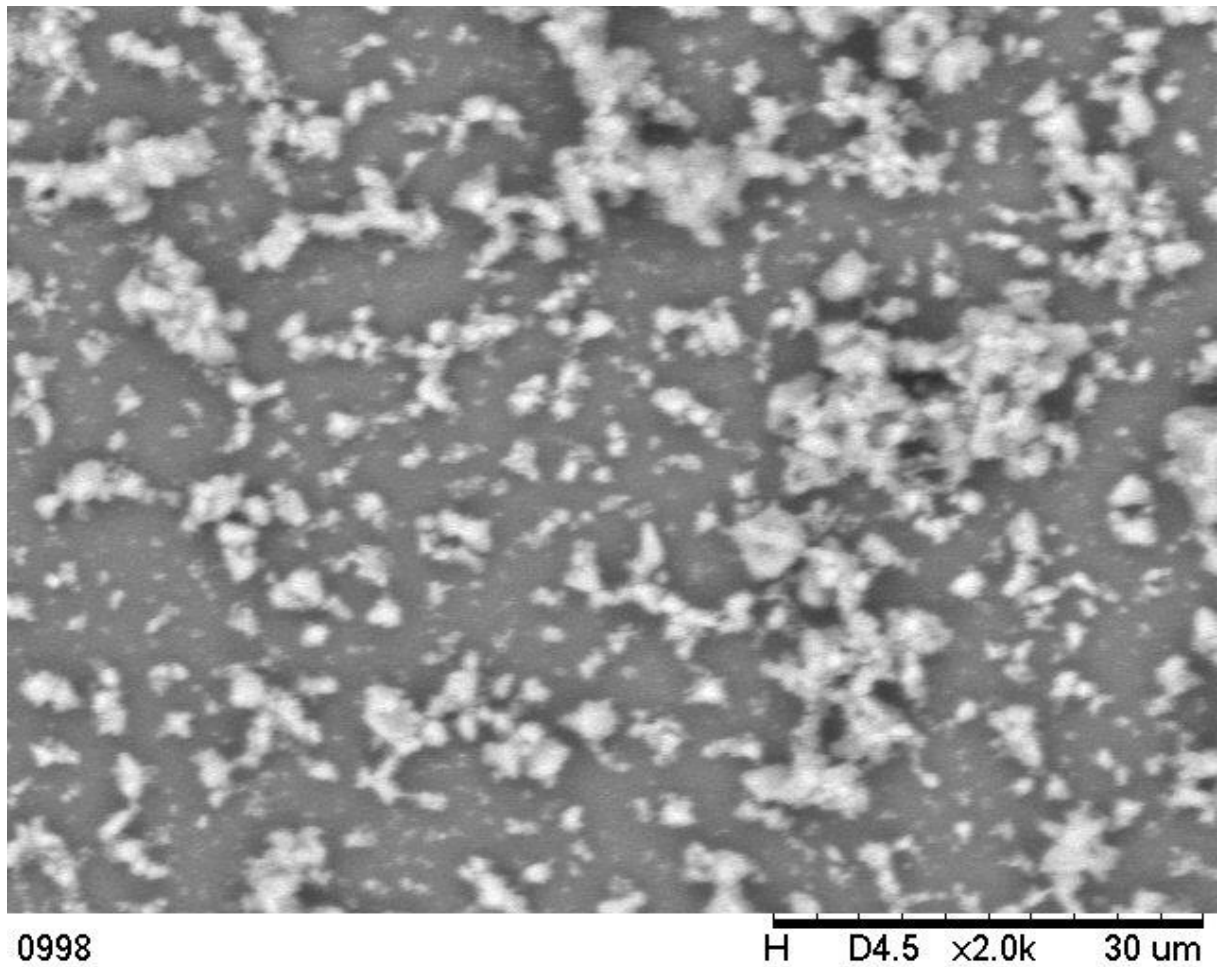


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Conforme conjecturado anteriormente, os átomos de carbono foram também evidentes na amostra PC1, mais um indício de que havia solvente adsorvido nas nanopartículas de  $\text{ZrO}_2$ . A amostra PC1 havia sido lavada em triplicata com hexano, dessa forma, os resultados de EDS evidenciaram que a etapa de lavagem não foi suficiente para remover o álcool benzílico.



**Figura 21 - Micrografia eletrônica de varredura da amostra PM3**

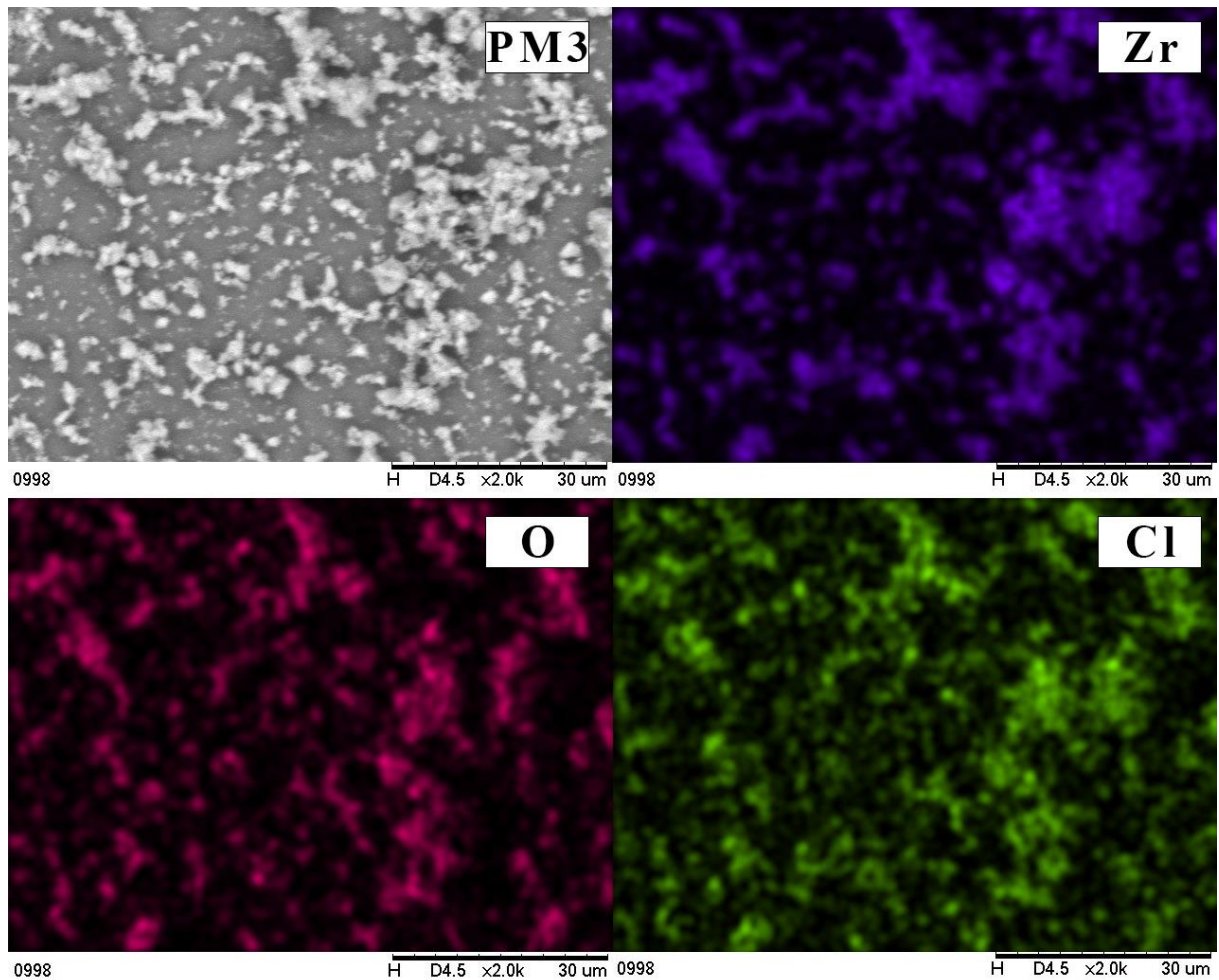


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A Figura 21 apresenta a micrografia com duas mil vezes de ampliação da amostra de óxido de zircônio pura sintetizada em micro-ondas, PM3. Tal como para a amostra PC1, é possível observar a formação de aglomerados, embora menos presentes nesta micrografia. Entretanto, essa imagem possibilita notar a presença de pequenas partículas menores que micrômetros e que não puderam ser resolvidas com a resolução do equipamento de microscopia eletrônica de varredura utilizado.

Os resultados de EDS na figura a seguir corroboram o que foi observado para a amostra PC1. O zircônio e o oxigênio se concentram em regiões sobrepostas, mas o cloro também permaneceu na estrutura final.

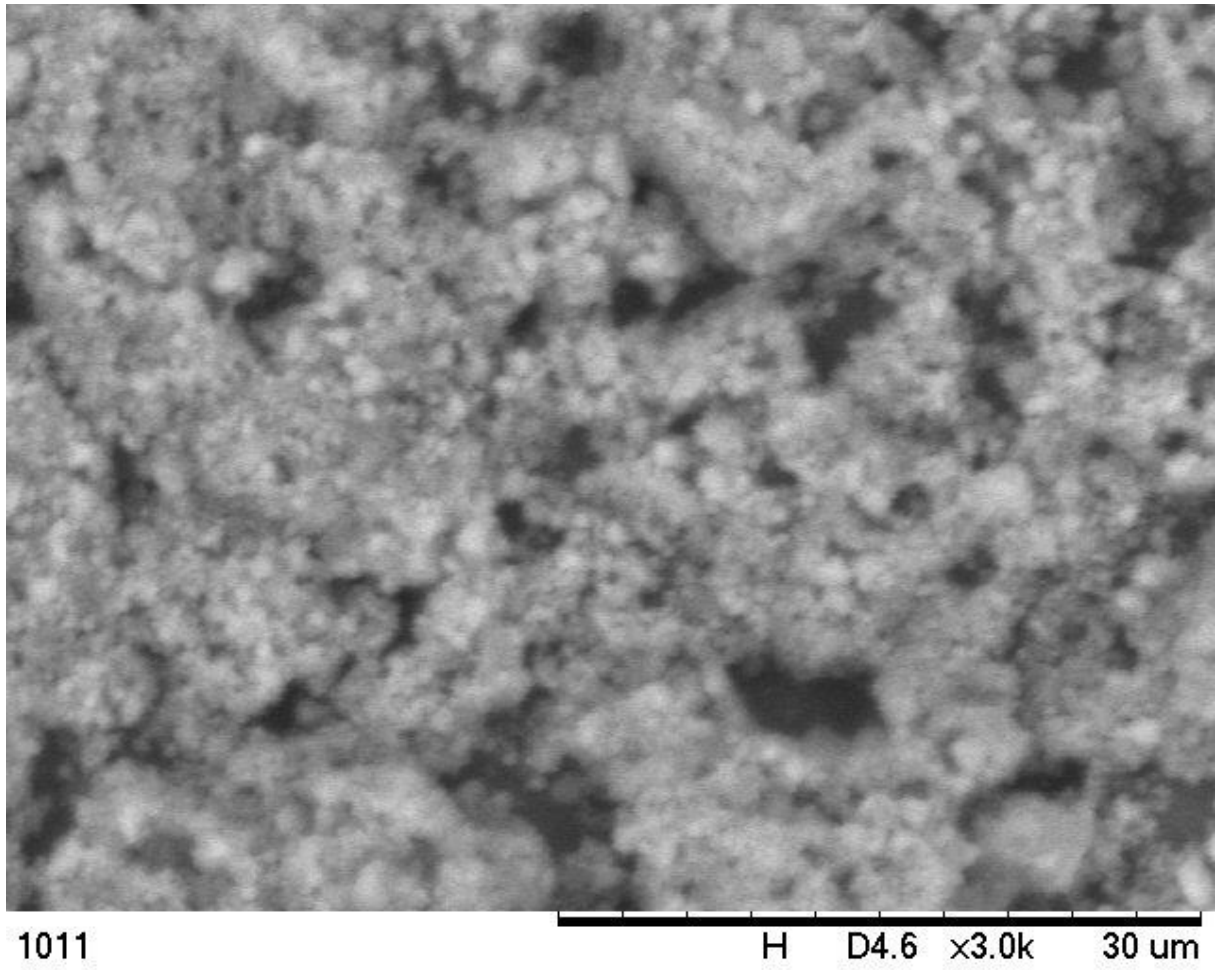
**Figura 22 - Distribuição elementar por espectroscopia de raios X por dispersão em energia na micrografia da amostra PM3**



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Finalmente, a amostra FC1-2 de zircônia dopada com ferro(III) também foi analisada por MEV, sendo sua micrografia com três mil vezes de ampliação ilustrada na Figura 23. As observações são similares às aquelas feitas para as amostras puras. Houve intensa aglomeração de ordem superior a micrômetros.

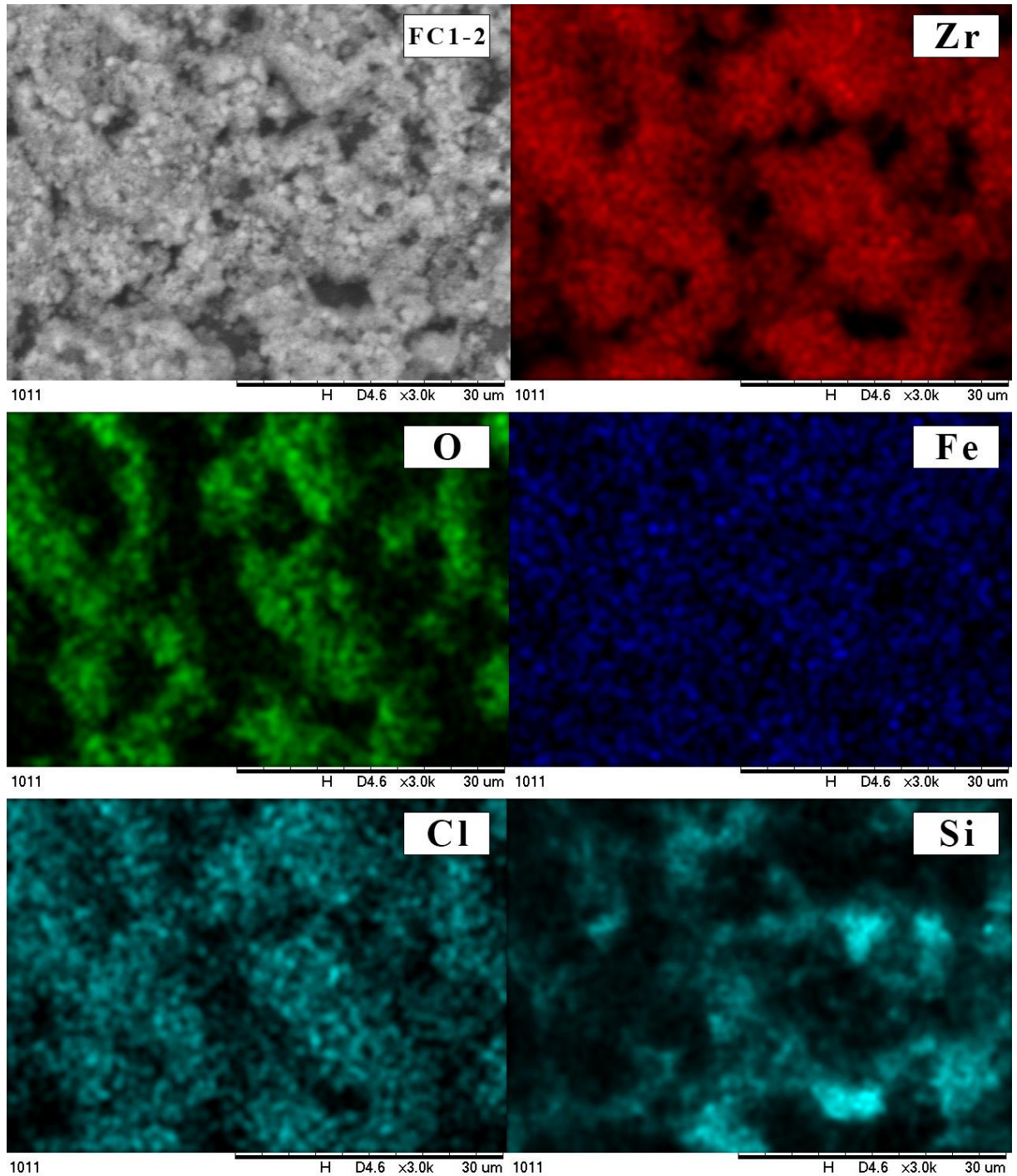
**Figura 23 - Micrografia eletrônica de varredura da amostra FC1-2**



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Para a amostra FC1-2, as imagens com resultados de EDS mostram a retenção do ferro na estrutura final, mas também evidenciam a permanência do cloro.

**Figura 24 - Distribuição elemental por espectroscopia de raios X por dispersão em energia na micrografia da amostra FC1-2**



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

#### 4.3 CALCINAÇÃO DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIO

Tendo em vista a não cristalização de todas as amostras produzidas com incidência de micro-ondas e a permanência de solvente adsorvido nas nanopartículas mesmo realizando as

etapas de lavagem e secagem, uma etapa de calcinação tornou-se imperativa no andamento do projeto. Esta seção apresenta e discute os resultados obtidos na calcinação do óxido de zircônio puro, funcionalizado com sulfato ou dopado com ferro(III).

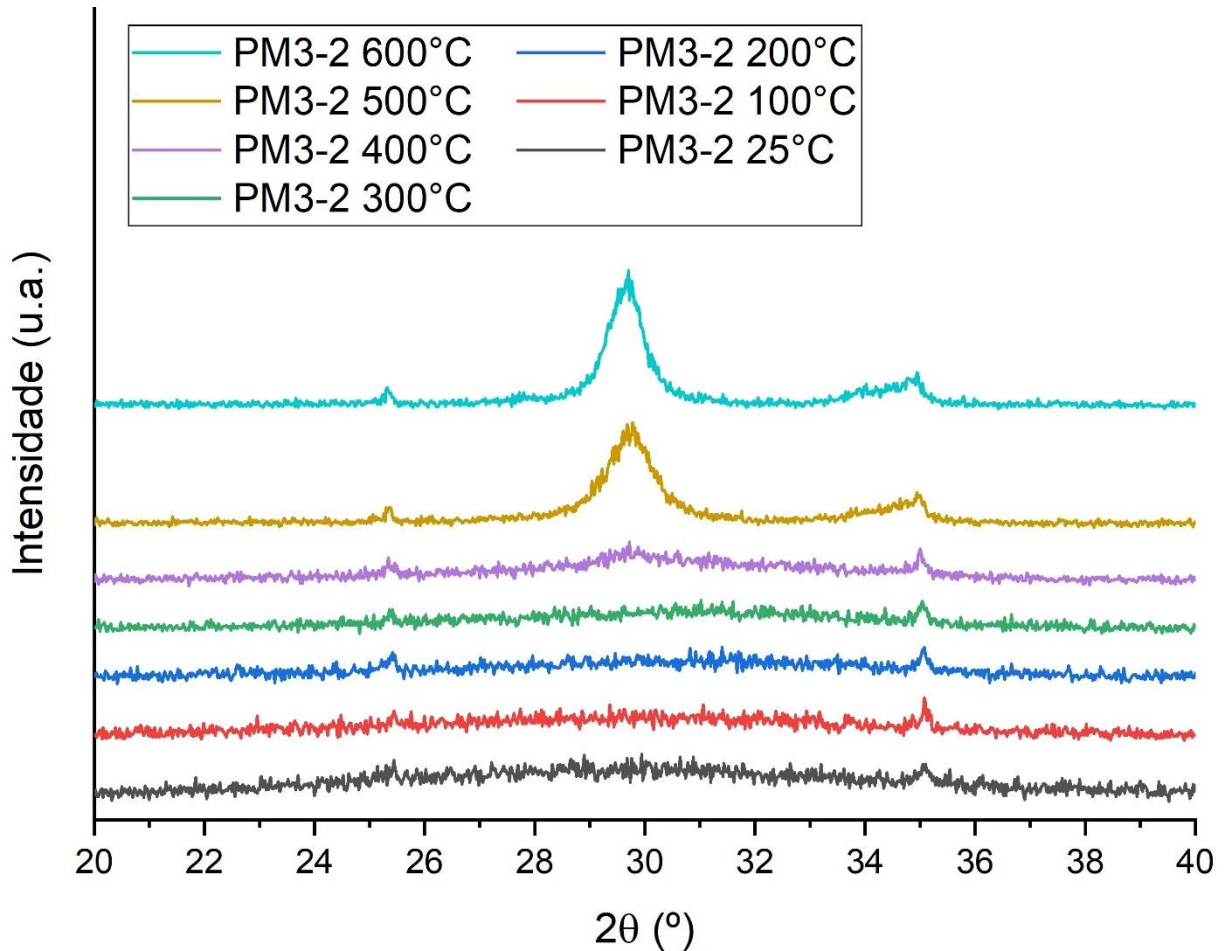
#### **4.3.1 Determinação de Parâmetros Ideais de Calcinação**

Embora na literatura haja diversos relatos de parâmetros de calcinação para o óxido de zircônio, especialmente visando a obtenção do material na estrutura tetragonal, não existe um consenso entre as temperaturas e tempos de calcinação. Ainda, relatos apontam que se a temperatura for elevada além do necessário, a fase tetragonal pode coexistir com a fase monoclínica. A fase monoclínica não apresenta boa performance como catalisador para certas reações químicas, inclusive a reação de esterificação (DWIVEDI et al., 2011; QI et al., 2009; RACHMAT et al., 2017; RAMU et al., 2004; SARAVANAN et al., 2015).

Sendo assim, optou-se pelo uso do acessório HA-1001 do difratômetro de raios X para determinar os parâmetros ideais de calcinação para o óxido de zircônio produzido pela rota solvotérmica. Primeiramente, visou-se determinar a temperatura em que se inicia a cristalização da fase tetragonal.



**Figura 25 - Evolução dos difratogramas da amostra PM3-2 com aumento de temperatura de calcinação**

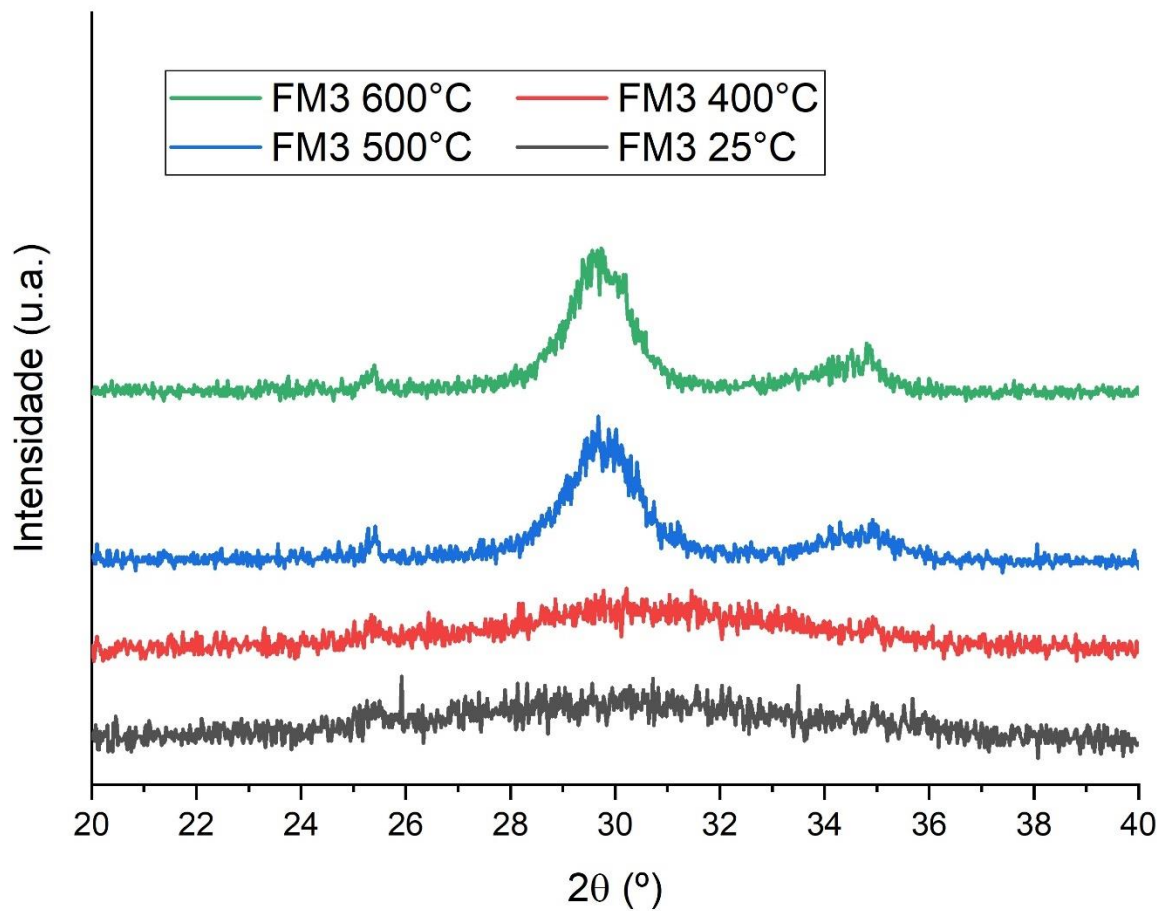


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Na Figura 25, se tem os difratogramas para a amostra PM3-2 obtidos em temperatura ambiente e em patamares de 100 °C de temperatura até 600 °C. Já que o acessório permite a obtenção dos difratogramas com ângulo  $2\theta$  de incidência até 40°, foi possível observar o surgimento de dois picos referentes à fase tetragonal da zircônia, um em 30° e outro menos intenso em 35°. Para a amostra PM3-2, foi possível verificar que a cristalização se iniciou a 500 °C (DWIVEDI et al., 2011; ZHANG; WONG; YUNG, 2014).

Esse tipo de ensaio foi repetido para a amostra FM3. Na figura seguinte, estão dispostos seus difratogramas em temperatura ambiente, a 400, 500 e 600 °C. Assim como para a amostra PM3-2, a cristalização na fase tetragonal se iniciou na temperatura de 500 °C (DWIVEDI et al., 2011; ZHANG; WONG; YUNG, 2014).

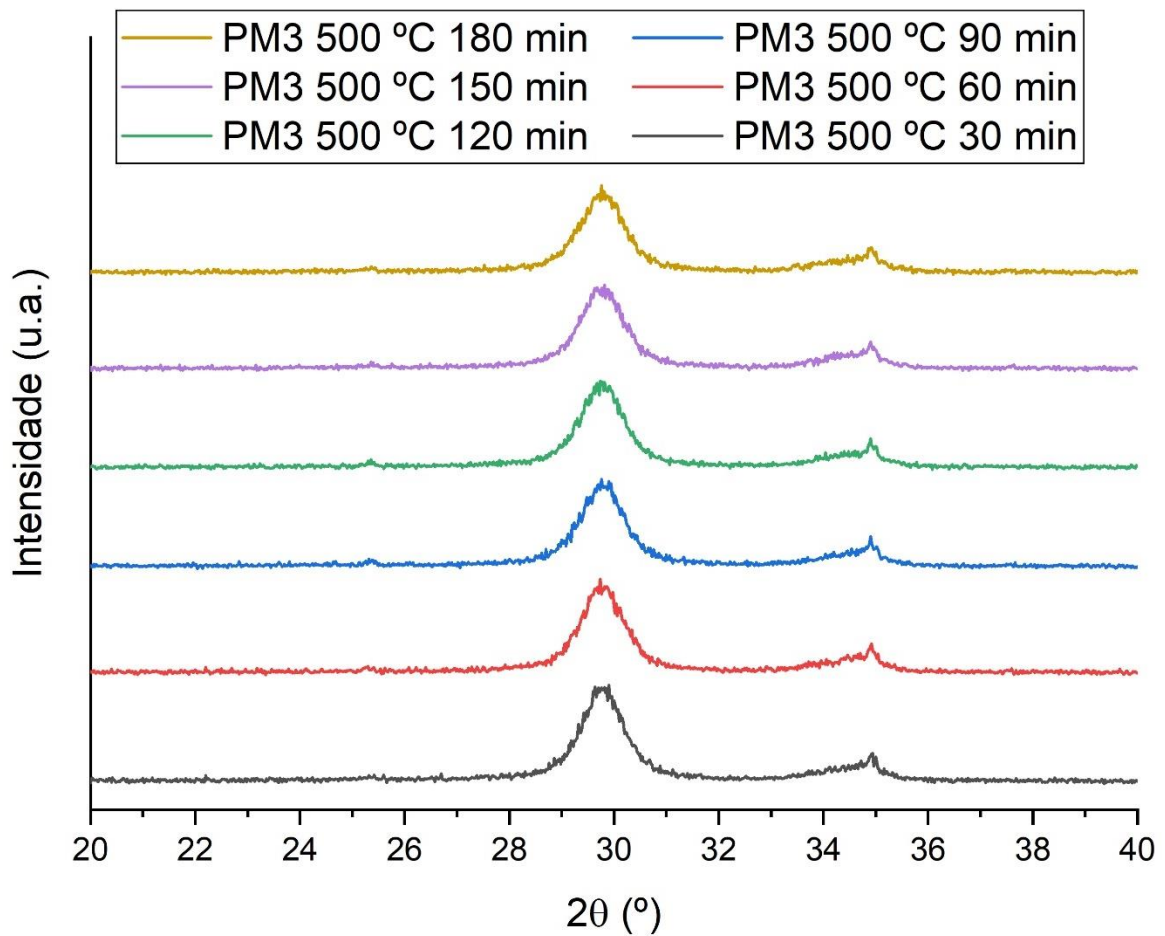
**Figura 26 - Evolução dos difratogramas da amostra FM3 com aumento de temperatura de calcinação**



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Em um outro tipo de ensaio, visou-se determinar a formação da fase cristalina em temperaturas fixas de 500 °C e 600 °C conforme o passar do tempo. A Figura 27 mostra os difratogramas para a amostra PM3 sob calcinação a 500 °C em intervalos de 30 minutos até atingir 180 minutos. Esse ensaio demonstrou que o tempo de calcinação de apenas 30 minutos já era o suficiente para cristalização satisfatória do material na fase tetragonal, haja vista a não mudança dos picos com maior tempo de calcinação (DWIVEDI et al., 2011; ZHANG; WONG; YUNG, 2014).

**Figura 27 - Evolução dos difratogramas da amostra PM3 a 500 °C com aumento de tempo de calcinação**

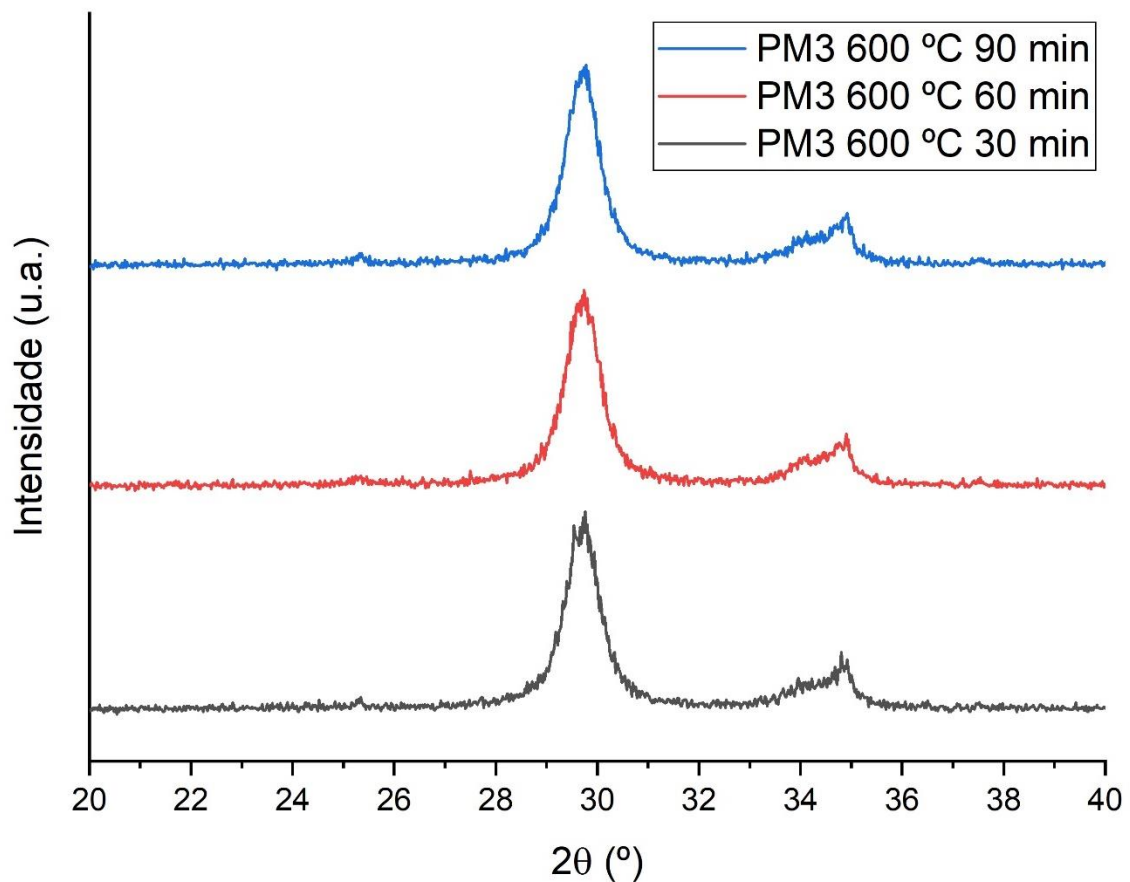


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Na Figura 28 o mesmo tipo de ensaio foi realizado para a amostra PM3 a 600 °C. Assim como na temperatura inferior, os tempos de calcinação maiores do que 30 minutos pouco produzem alterações nos difratogramas, sendo mais um indício de que apenas 30 minutos seriam o suficiente para cristalização das nanopartículas em fase tetragonal quando a etapa de calcinação fosse realizada em mufla (DWIVEDI et al., 2011; ZHANG; WONG; YUNG, 2014).



**Figura 28 - Evolução dos difratogramas da amostra PM3 a 600 °C com aumento de tempo de calcinação**



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Um outro fator a se considerar para a etapa de calcinação é o crescimento no tamanho de cristalito. Considerando a aplicação como catalisador, os menores tamanhos de cristalito tendem a ser benéficos para a propriedade catalítica, podendo haver assim maior área superficial específica no nanomaterial (ZABETI; WAN DAUD; AROUA, 2009; ZHANG; WONG; YUNG, 2014). Dessa forma, os difratogramas exibidos nas Figuras 27 e 28 foram usados para calcular a evolução do tamanho médio de cristalito da amostra PM3 conforme o tempo de calcinação.

Para os cálculos, foi seguido o mesmo processo usado para as amostras cristalinas da chapa de aquecimento, sendo a única diferença o número de picos usados para o cálculo, já que os difratogramas obtidos *in situ* dispõem apenas de dois picos. A tabela a seguir mostra como o tamanho médio de cristalito foi sendo alterado conforme o tempo de calcinação foi transcorrendo.

**Tabela 6 – Tamanho médio de cristalito da amostra PM3 em diferentes tempos e temperaturas de calcinação**

<b>Temperatura de calcinação (°C)</b>	<b>Tempo de calcinação (min)</b>	<b>Tamanho médio de cristalito (nm)</b>
500	30	17,4 ± 0,3
500	60	17,6 ± 0,3
500	90	18,0 ± 0,3
600	30	19,1 ± 0,3
600	60	19,6 ± 0,4
600	90	19,7 ± 0,4

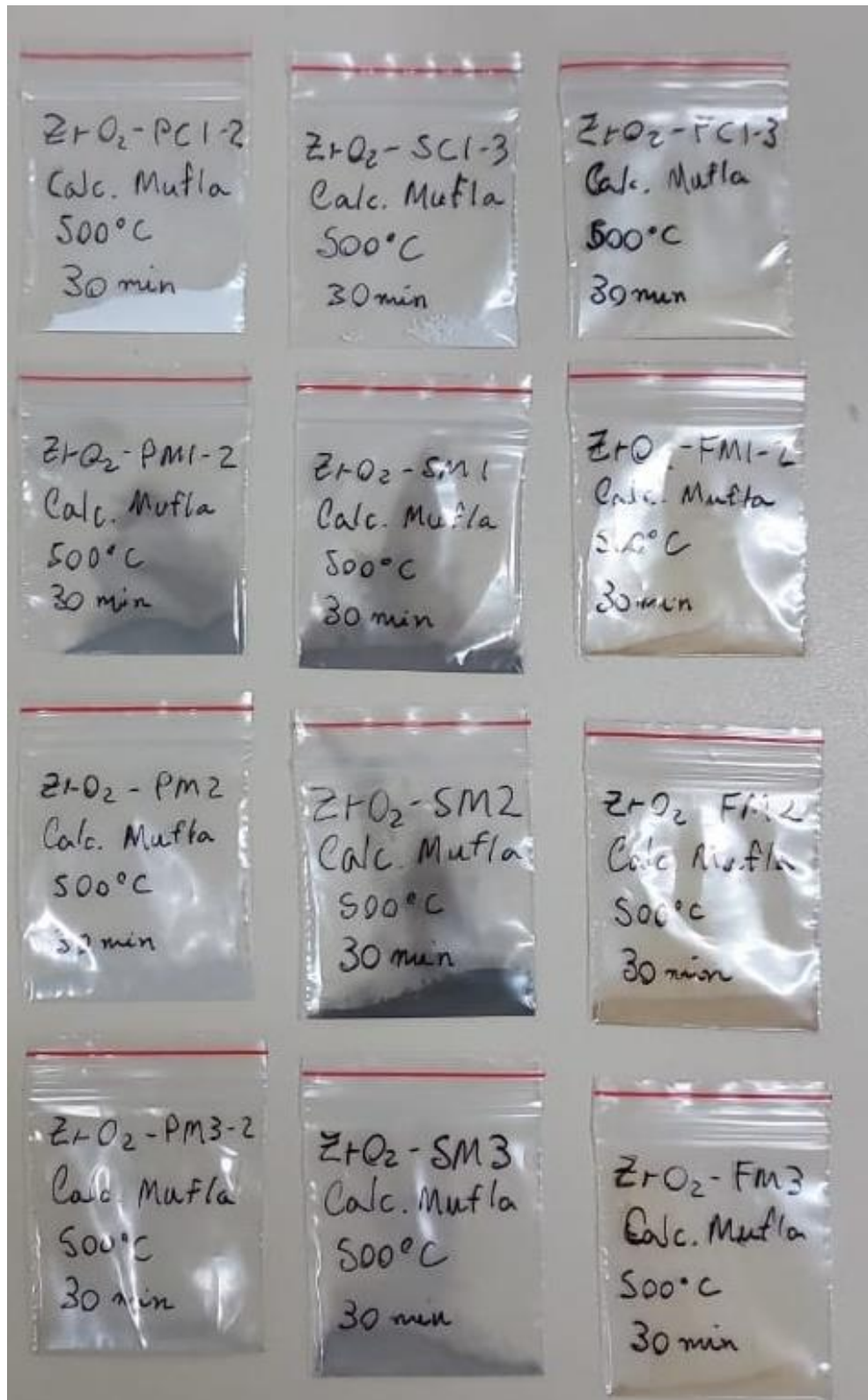
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Os resultados da tabela 6 são previstos pela literatura, havendo crescimento do tamanho do cristalito conforme a calcinação transcorreu (CALLISTER; RETHWISCH, 2020). Um outro fator a se observar é que a maior temperatura de calcinação produziu maiores tamanhos de cristalito nos mesmos tempos de calcinação em temperatura menor, sendo um fator importante na escolha da temperatura de calcinação da mufla.

Conforme relatado na seção de materiais e métodos e com base nesses dados, os parâmetros ideais de calcinação foram determinados pelos ensaios com difratometria de raios X. O tempo de calcinação selecionado foi de 30 minutos e a temperatura de 500 °C, sendo essas condições suficientes para cristalização, tendo menor tempo e energia gastos, produzindo os menores tamanhos de cristalito possíveis e ainda sendo suficiente para a eliminação do solvente orgânico adsorvido nas nanopartículas, que é discutido na seção 4.3.3.

Com isso, todas as 12 amostras do quadro 1 foram calcinadas nessas condições, obtendo e armazenando os pós ilustrados na Figura 29.

Figura 29 - Pós obtidos por método solvotérmico após calcinação em mufla

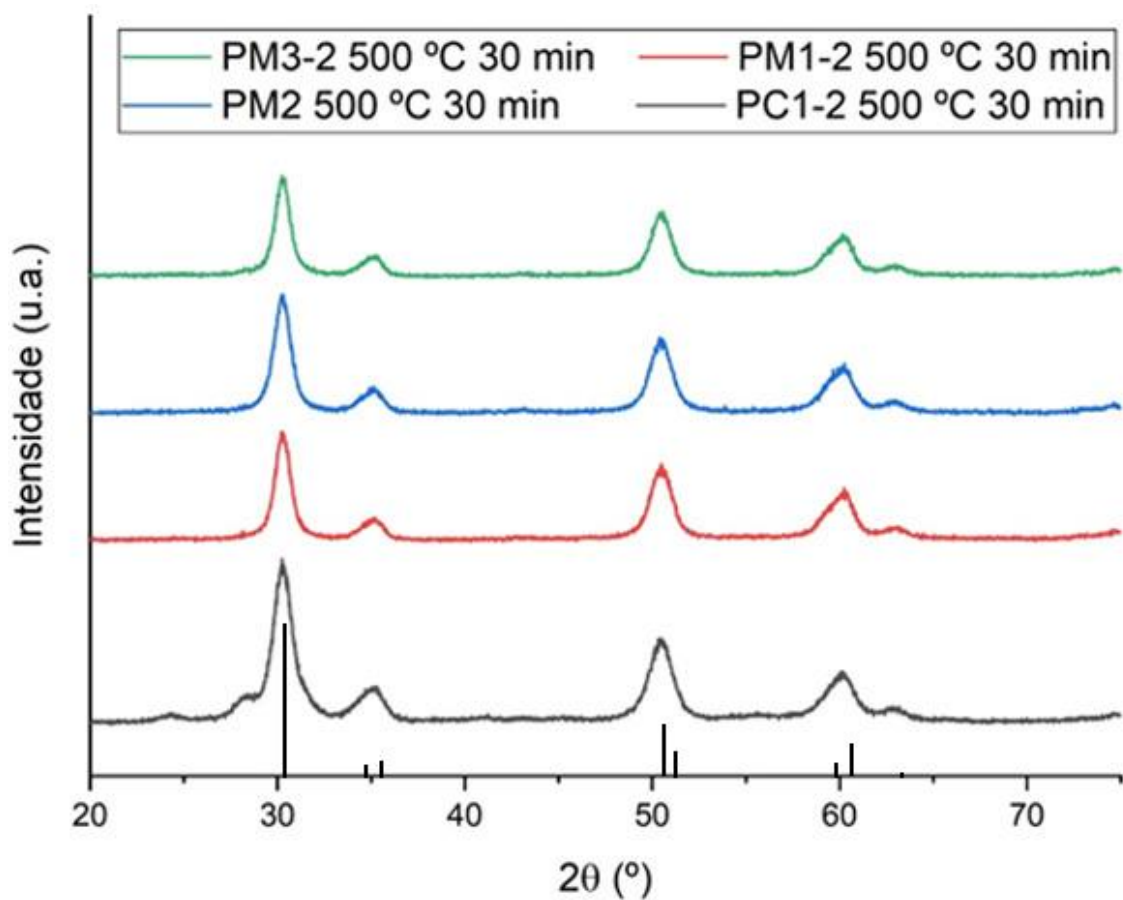


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

### 4.3.2 Difractometria de Raios X dos Pós Calcinaados

As calcinações em mufla foram feitas inicialmente para as amostras PC1-2, PM1-2, PM2 e PM3-2, sendo seus difratogramas obtidos posteriormente. Estes estão dispostos na Figura 30:

**Figura 30 - Difratomogramas das amostras de óxido de zircônio puras e calcinadas**



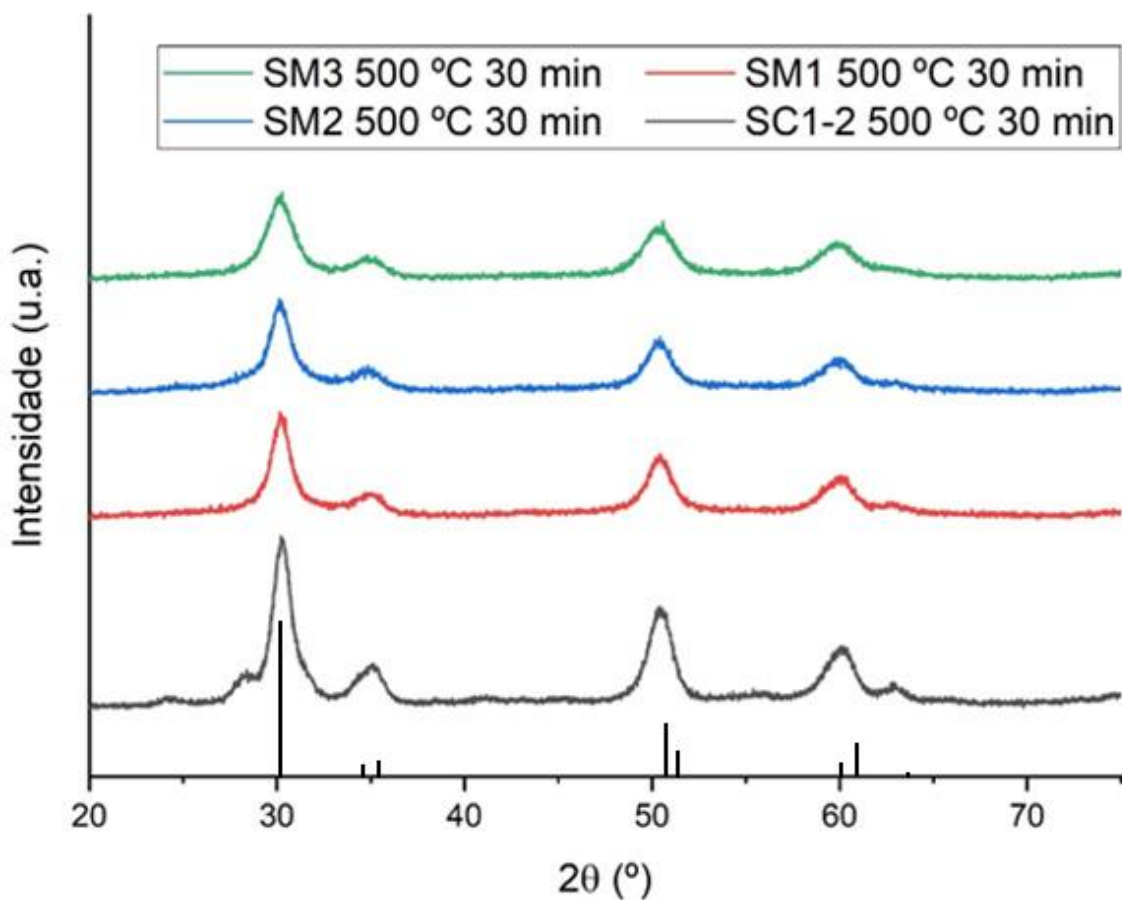
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

É possível notar que, conforme previsto nos ensaios preliminares para determinação dos parâmetros ideais de calcinação, a temperatura de 500 °C e o tempo de calcinação de 30 minutos foram suficientes para a formação da fase tetragonal (JCPDS 79-1771, barras verticais na figura) da zircônia para as amostras puras, conforme discutido em estudos anteriores (DWIVEDI et al., 2011; ZHANG; WONG; YUNG, 2014). Existem relatos prévios da literatura que apontam que o óxido de zircônio puro tende a formar a fase monoclinica em conjunto com a tetragonal em temperaturas acima de 400 °C, mostrando que a rota de síntese e a escolha de

precursores é importante até mesmo no tratamento térmico realizado após a reação de síntese (QI et al., 2009).

A Figura 31 apresenta os difratogramas pós-calinação em mufla para as amostras funcionalizadas com sulfato SC1-3, SM1, SM2 e SM3. O mesmo fenômeno foi observado para as amostras sulfatadas, havendo a formação da fase tetragonal (JCPDS 79-1771, barras verticais na figura) do óxido de zircônio. Consoante à literatura, o grupo sulfato tende a estabilizar a fase tetragonal do óxido de zircônio (QI et al., 2009; ZHANG; WONG; YUNG, 2014).

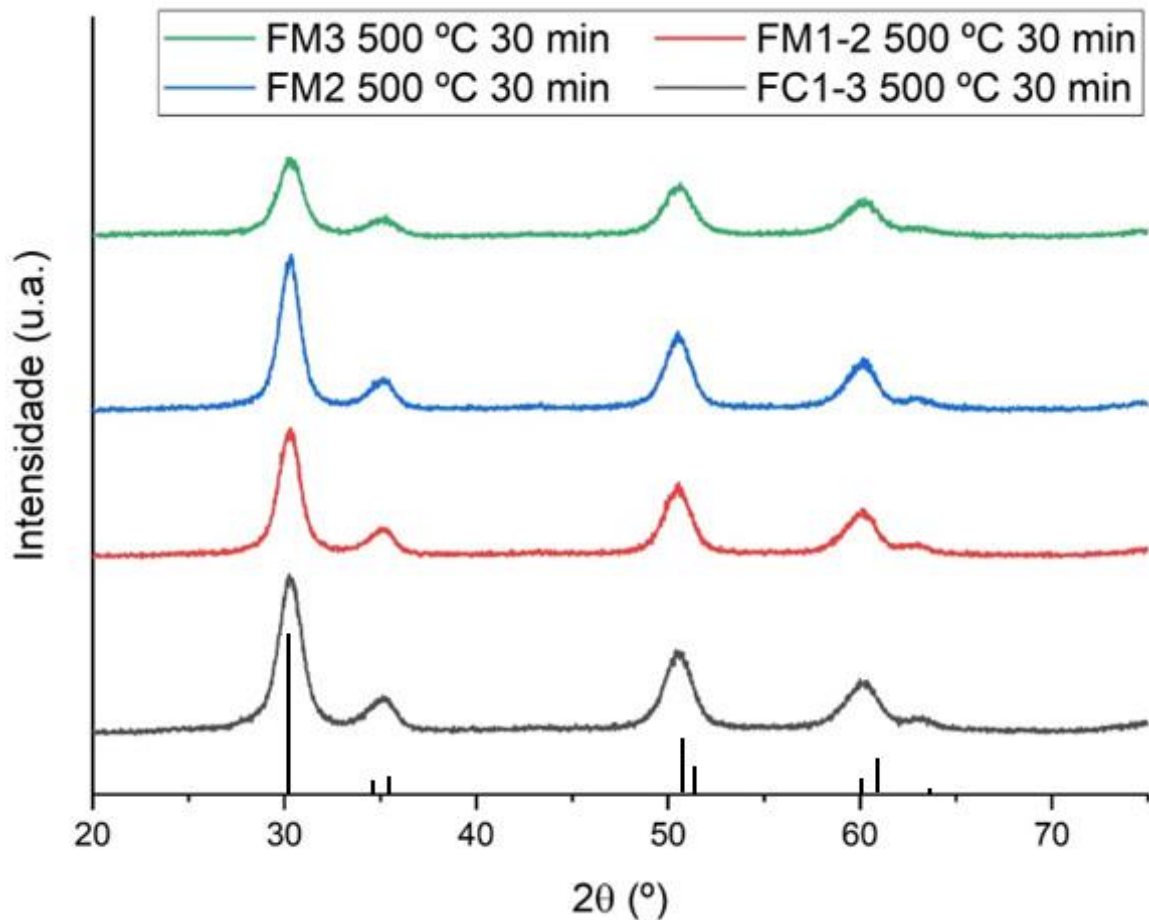
**Figura 31 - Difratogramas das amostras de óxido de zircônio sulfatadas e calcinadas**



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Finalmente, os difratogramas das amostras de  $ZrO_2$  dopadas com  $Fe^{3+}$  após a etapa de calcinação na mufla estão ilustrados na figura seguinte. A quantidade em mol de ferro adicionada em relação ao zircônio é muito pequena para produzir alterações estruturais significativas no óxido final, sendo novamente observada a formação da fase tetragonal (JCPDS 79-1771, barras verticais na figura) (DWIVEDI et al., 2011; KURLISZYN-KUDELSKA et al., 2015; ZHANG; WONG; YUNG, 2014).

**Figura 32 - Difratomogramas das amostras de óxido de zircônio dopadas com ferro e calcinadas**



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A equação de Scherrer foi novamente utilizada para determinar o tamanho médio de cristalito para todas as amostras calcinadas. Os dados estão dispostos na tabela 7, sendo feita também a comparação com o tamanho médio de cristalito antes da calcinação para as amostras que já haviam sido obtidas com estrutura cristalina a partir da reação solvotérmica em chapa de aquecimento, amostras PC1-2, SC1-3 e FC1-3. Todas as amostras sintetizadas com incidência de micro-ondas apresentaram estrutura amorfa, não sendo possível a determinação do tamanho médio de cristalito antes da etapa de calcinação.

Conforme os dados da tabela 7, é possível notar que o tamanho médio de cristalito dobrou, para as amostras que já eram cristalinas, após a calcinação a 500 °C durante 30 minutos.

**Tabela 7 – Tamanho médio de cristalito para amostras cristalinas antes e após calcinação em mufla**

<b>Amostra</b>	<b>Tamanho médio de cristalito antes da calcinação (nm)</b>	<b>Tamanho médio de cristalito pós-calcinação (nm)</b>
PC1-2	6,15 ± 0,11	12,3 ± 0,2
PM1-2	-	14,9 ± 0,3
PM2	-	13,9 ± 0,2
PM3-2	-	15,4 ± 0,3
SC1-3	2,76 ± 0,05	7,9 ± 0,1
SM1	-	9,3 ± 0,2
SM2	-	8,5 ± 0,2
SM3	-	8,0 ± 0,1
FC1-3	5,23 ± 0,09	10,4 ± 0,2
FM1-2	-	11,2 ± 0,2
FM2	-	11,8 ± 0,2
FM3	-	10,0 ± 0,2

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Tendo em mente que as amostras sintetizadas com incidência de micro-ondas foram obtidas com estrutura amorfa inicialmente, os tamanhos de cristalito obtidos representam o tamanho somente após a calcinação. Em trabalhos anteriores, a rota de síntese com incidência de micro-ondas permitiu a obtenção de nanopartículas com tamanhos variando entre 5 e 10 nm após a etapa de calcinação (DWIVEDI et al., 2011). Esses pequenos tamanhos de cristalito permitem também a estabilização das fases cristalinas tetragonal e cúbica em temperatura ambiente (GARNWEITNER et al., 2007).

#### **4.3.3 Espalhamento dinâmico de luz**

Os valores de tamanho de partícula (intensidades de pico) em conjunto com a porcentagem de partículas com esses tamanhos (distribuição) em suspensão aquosa podem ser vistos na tabela 8:

**Tabela 8 – Distribuição de picos e tamanho de partículas nas amostras em suspensão aquosa**

<b>Amostra</b>	<b>Intensidade pico 1 (nm)</b>	<b>Distribuição 1 (%)</b>	<b>Intensidade pico 2 (nm)</b>	<b>Distribuição 2 (%)</b>
PC1-2	132 ± 30	19,0	730 ± 298	81,0
PC1-2 Calc.	620 ± 129	100	-	-
PM2	294 ± 85	43,2	8923 ± 3272	56,8
PM2 Calc.	319 ± 58	43,8	4397 ± 1754	56,2
SC1-3	1446 ± 286	100	-	-
SC1-3 Calc.	159 ± 28	20,6	503 ± 156	79,4
SM2	1057 ± 249	51,1	7227 ± 3565	48,9
SM2 Calc.	943 ± 229	100	-	-
FC1-3	399 ± 151	100	-	-
FC1-3 Calc.	379 ± 56	100	-	-
FM2	298 ± 60	70,0	1588 ± 237	30,0
FM2 Calc.	333 ± 76	37,3	7901 ± 3221	62,7

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Os dados da tabela acima corroboram com o que foi observado nas micrografias eletrônicas de varredura, indicando que todas as amostras sofreram aglomeração. Nenhuma medição de espalhamento dinâmico de luz foi feita imediatamente com a suspensão obtida pela rota solvotérmica, visto que todas as amostras já haviam sido sintetizadas e isoladas quando o equipamento foi disponibilizado. Sendo assim, investigações futuras poderiam contribuir na identificação de como essa aglomeração acontece.

Ressalta-se que em trabalhos similares alguns autores realizam a estabilização das partículas com um surfactante para analisá-las por DLS, como é o caso do ácido oleico para nanopartículas de óxido de ferro (GRABS et al., 2012). No presente trabalho, surfactantes não foram usados em nenhum momento, o que pode ter contribuído para a aglomeração das partículas. Ademais, a análise por DLS foi realizada após secagem em estufa ou calcinação em mufla, processos térmicos que podem induzir a formação de aglomerados (CALLISTER; RETHWISCH, 2020).

Os diâmetros hidrodinâmicos obtidos pelo software Kalliope e os valores de polidispersão podem ser vistos na tabela 9:



**Tabela 9 – Diâmetros hidrodinâmicos e polidispersão das amostras em suspensão aquosa**

<b>Amostra</b>	<b>Diâmetro hidrodinâmico (nm)</b>	<b>Polidispersão (%)</b>
PC1-2	578,9	29,7
PC1-2 Calc.	672,2	4,6
PM2	529,9	37,3
PM2 Calc.	522,1	0,9
SC1-3	1856,3	12,0
SC1-3 Calc.	521,2	30,7
SM2	1589,7	35,7
SM2 Calc.	886,8	47,8
FC1-3	411,9	22,3
FC1-3 Calc.	493,7	29,8
FM2	3485,6	27,1
FM2 Calc.	1519,0	37,3

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Nota-se pelos valores superiores de diâmetro hidrodinâmico que algumas amostras apresentaram aglomeração mais intensa que outras, como a SC1-3, SM2 e FM2. Outro fenômeno notável é a redução do diâmetro hidrodinâmico dessas amostras após passarem por tratamento de calcinação a 500 °C por 30 minutos, possivelmente evidenciando que resíduos adsorvidos contribuíram para a aglomeração das partículas. Entretanto, conforme destacado na literatura, a etapa de calcinação deve ser bem planejada ou até mesmo evitada caso o tamanho de partícula seja crucial para o desempenho da função do material (WANG; LORIMER; XIAO, 2005). Sendo assim, fica evidente que o pós-tratamento tem grande importância não apenas para a cristalização do material, mas também para seu tamanho.

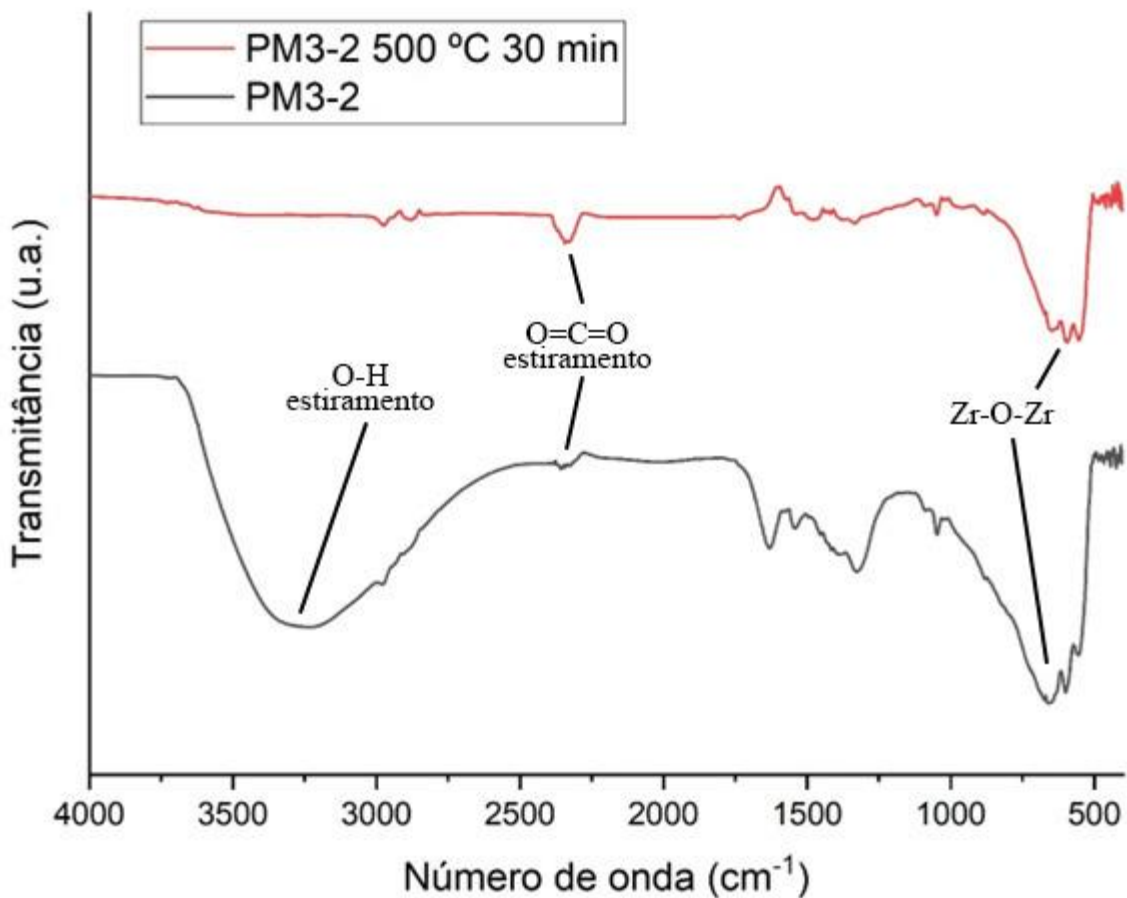
#### **4.3.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho dos Pós Calcinados**

A espectroscopia na região do infravermelho foi usada para caracterização dos pós de óxido de zircônio depois da etapa de calcinação, visando determinar a influência desse processo na eliminação de resíduos orgânicos ou de água possivelmente adsorvidos nas nanopartículas,

especialmente após longos períodos de armazenamento antes da caracterização, que foi o caso para a amostra PM3-2.

Na Figura 33 é possível ver a comparação entre os espectros FTIR da amostra PM3-2 conforme foi obtida na reação solvotérmica com incidência de micro-ondas e a mesma amostra após a calcinação em mufla a 500 °C por 30 minutos. A figura apresenta um grande indício de que a etapa de calcinação foi satisfatória para a remoção de água e do álcool benzílico remanescente adsorvido nas nanopartículas, já que a banda referente ao estiramento de grupos hidroxila em 3329  $\text{cm}^{-1}$  desapareceu completamente, assim como os estiramentos C-H em aromáticos em 2985  $\text{cm}^{-1}$  e de ressonância entre carbono e oxigênio associado ao anel aromático, em 1544  $\text{cm}^{-1}$ . A banda em 2334  $\text{cm}^{-1}$  é oriunda do gás carbônico que foi detectado durante a análise. A permanência da banda próxima a 600  $\text{cm}^{-1}$  é esperada, já que são comumente encontradas em óxidos metálicos (SILVERSTEIN, 2005).

**Figura 33 - Espectros FTIR da amostra PM3-2 antes e depois da calcinação**



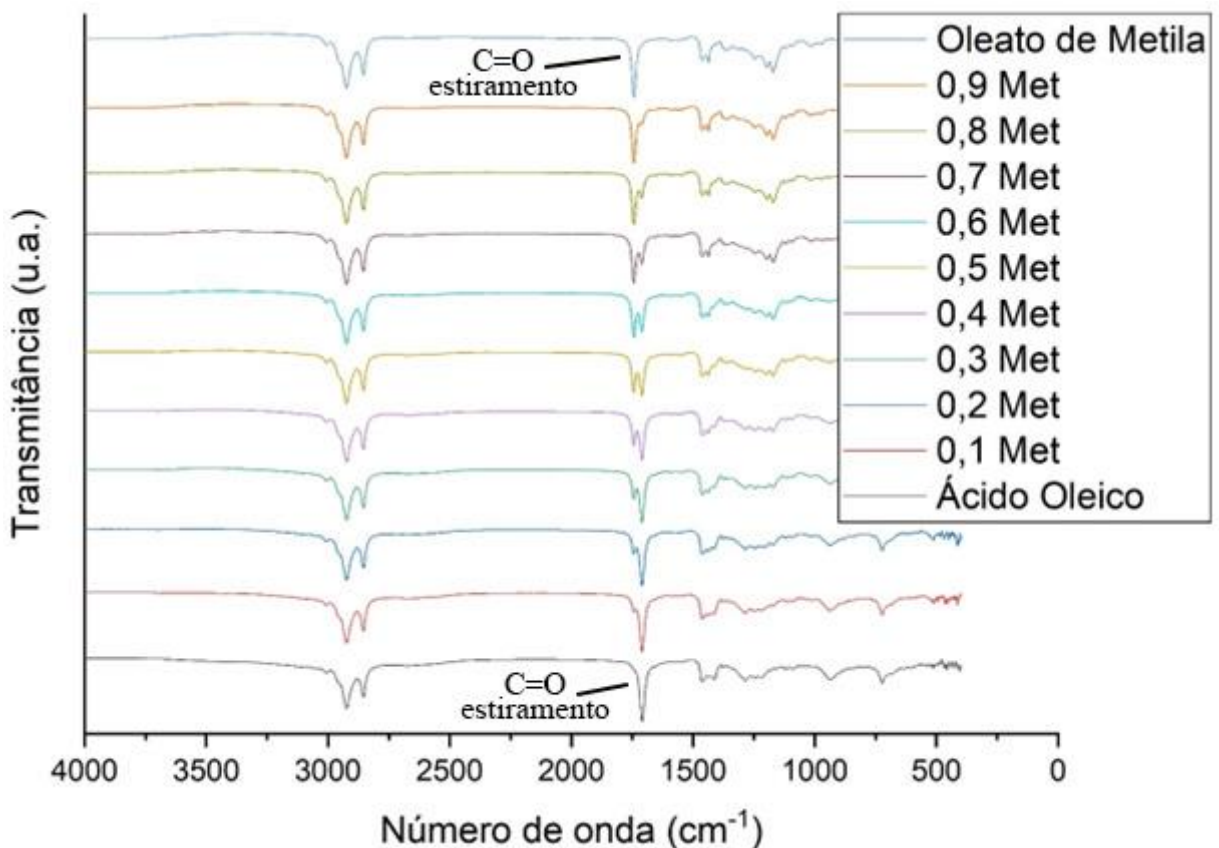
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

#### 4.4 CATÁLISE DE REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO

Para a execução da catálise das reações de esterificação, considerando que o método de determinação das taxas de conversão é calculado com base nos espectros FTIR dos produtos de reação, deve-se primeiramente elaborar uma curva de calibração que represente misturas com diferentes frações molares de reagentes e produtos (KOLLAR et al., 2017; PEGORARO et al., 2022). Dessa forma, foram elaboradas duas curvas de calibração: uma para misturas de ácido oleico com oleato de metila e outra para misturas entre ácido oleico e oleato de etila.

Na Figura 34, estão dispostos todos os espectros na região do infravermelho para as nove misturas de ácido oleico com oleato de metila. Na legenda, encontram-se as frações molares de oleato de metila em cada mistura. Além disso, também estão colocados os espectros para o reagente e produto puros, respectivamente, ácido oleico e oleato de metila.

**Figura 34 - Espectros FTIR das misturas de ácido oleico e oleato de metila**



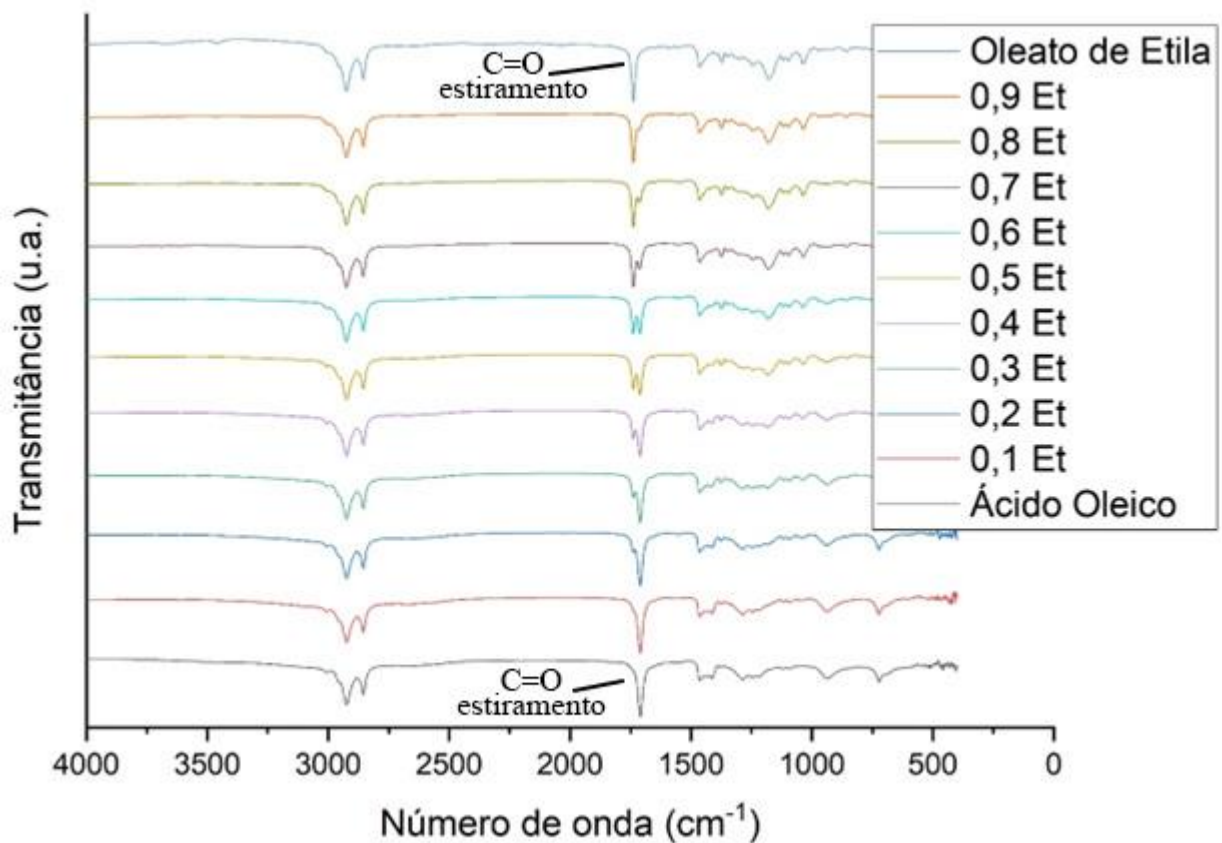
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Pode-se perceber que os espectros são praticamente idênticos, havendo aparição das bandas de estiramento dos grupos metila em torno de 2900 cm<sup>-1</sup> e a banda referente à carbonila

do ácido carboxílico ou do éster em torno de 1700 a 1750  $\text{cm}^{-1}$  (SILVERSTEIN, 2005). É justamente a banda da carbonila que sofre alterações conforme a fração molar de oleato de metila é aumentada nas misturas. É possível notar que o pico de maior número de onda (cerca de 1750  $\text{cm}^{-1}$ ) vai aumentando conforme a fração do éster aumenta (PEGORARO et al., 2022).

Esse exato fenômeno é aparente também na Figura 35, que apresenta os espectros FTIR para o ácido oleico, oleato de etila e misturas de ambos em diferentes frações molares. Tal como a Figura 34, a legenda apresenta as frações molares de oleato de etila em cada um dos espectros. Conforme aumenta-se a fração molar do oleato de etila nas misturas, o pico próximo a 1750  $\text{cm}^{-1}$  também aumenta, tal como reportado na literatura (PEGORARO et al., 2022).

**Figura 35 - Espectros FTIR das misturas de ácido oleico e oleato de etila**



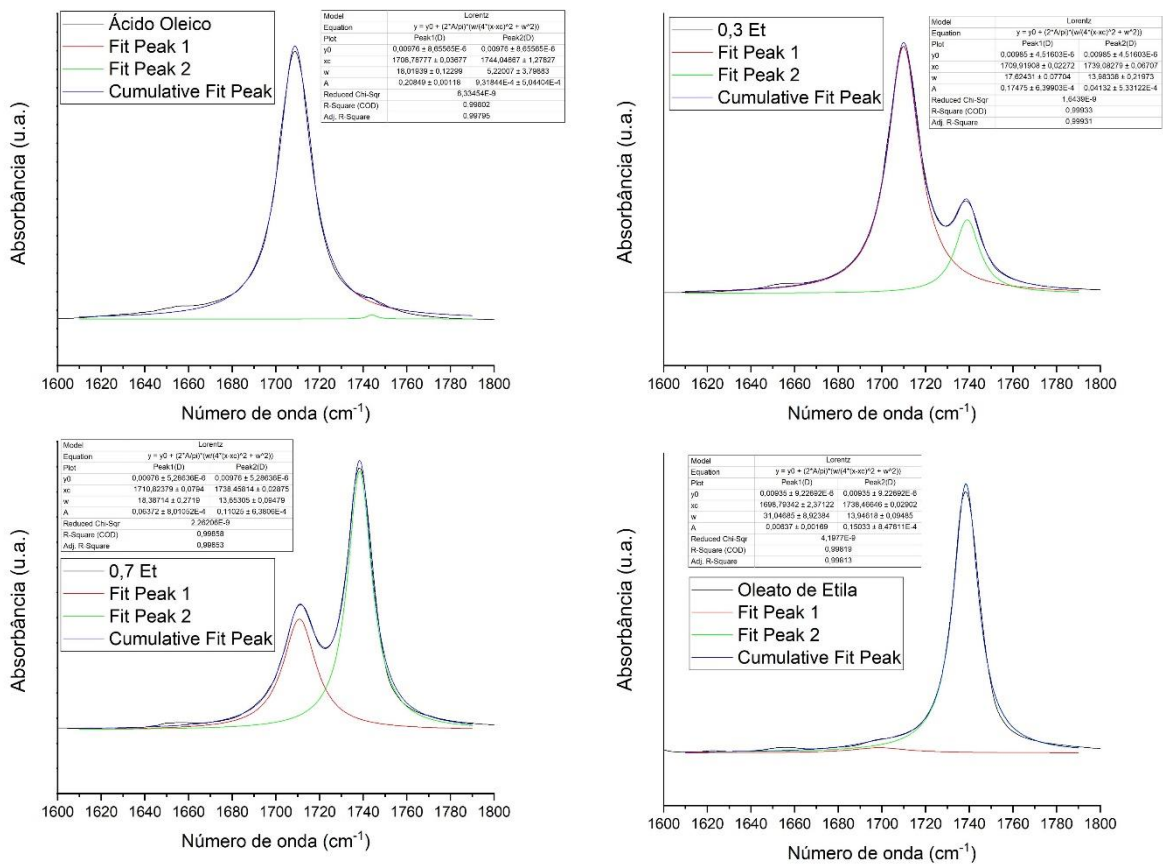
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Sabendo que existe essa variação de ambos os picos referentes ao reagente e aos produtos conforme a fração molar conhecida vai variando, é possível elaborar a curva de calibração que descreve essas misturas com diferentes frações molares. Dessa forma, tem-se uma representação matemática dos produtos de reação de esterificação, a partir da qual pode-

se determinar a taxa de conversão das reações catalisadas ou não catalisadas com base nos seus espectros na região do infravermelho.

Para determinar as curvas de calibração, foi usada uma função Lorentziana para deconvolução dos picos do ácido carboxílico e do éster. Com essa deconvolução, se obtém a área sob a curva de cada um dos picos. A execução desse procedimento é ilustrada na Figura 36, em que a deconvolução é feita para o ácido oleico, as misturas contendo frações molares de 0,3 e 0,7 de oleato de etila em relação ao ácido oleico e do próprio oleato de etila puro.

**Figura 36 - Evolução dos picos das carbonilas do ácido oleico e oleato de etila nas misturas**



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Conforme o método previamente relatado na literatura, a partir dessas áreas fornecidas pelo software OriginLab ao deconvoluir os picos, é possível calcular a razão de oleato de metila em cada mistura (PEGORARO et al., 2022). Esse valor é obtido conforme a equação:

$$Razão(OM) = \frac{A(OM)}{[A(OM) + A(AO)]}$$

Sendo razão(OM) a razão de oleato de metila, A(OM) a área do pico do oleato de metila e A(AO) a área do pico referente ao ácido oleico. Os valores obtidos para as áreas e para as razões de oleato de metila estão colocados na tabela seguinte:

**Tabela 10 – Valores obtidos para elaboração da curva de calibração para o metanol**

Fração molar de oleato de metila	A(AO)	A(OM)	Razão(OM)
0	0,2085 ± 0,0012	0,0009 ± 0,0005	0,0045 ± 0,0024
0,1000	0,1843 ± 0,0009	0,0193 ± 0,0007	0,0949 ± 0,0036
0,2000	0,1679 ± 0,0008	0,0340 ± 0,0007	0,1683 ± 0,0036
0,3000	0,1496 ± 0,0007	0,0482 ± 0,0006	0,2435 ± 0,0035
0,4000	0,1312 ± 0,0007	0,0627 ± 0,0006	0,3236 ± 0,0037
0,5000	0,1059 ± 0,0007	0,0806 ± 0,0006	0,4321 ± 0,0043
0,6000	0,0865 ± 0,0007	0,0943 ± 0,0006	0,5216 ± 0,0051
0,7000	0,0621 ± 0,0007	0,1137 ± 0,0006	0,6467 ± 0,0061
0,8000	0,0485 ± 0,0008	0,1239 ± 0,0006	0,7189 ± 0,0069
0,9000	0,0282 ± 0,0008	0,1394 ± 0,0007	0,8316 ± 0,0085
1,0000	0,0046 ± 0,0009	0,1550 ± 0,0007	0,9710 ± 0,0109

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

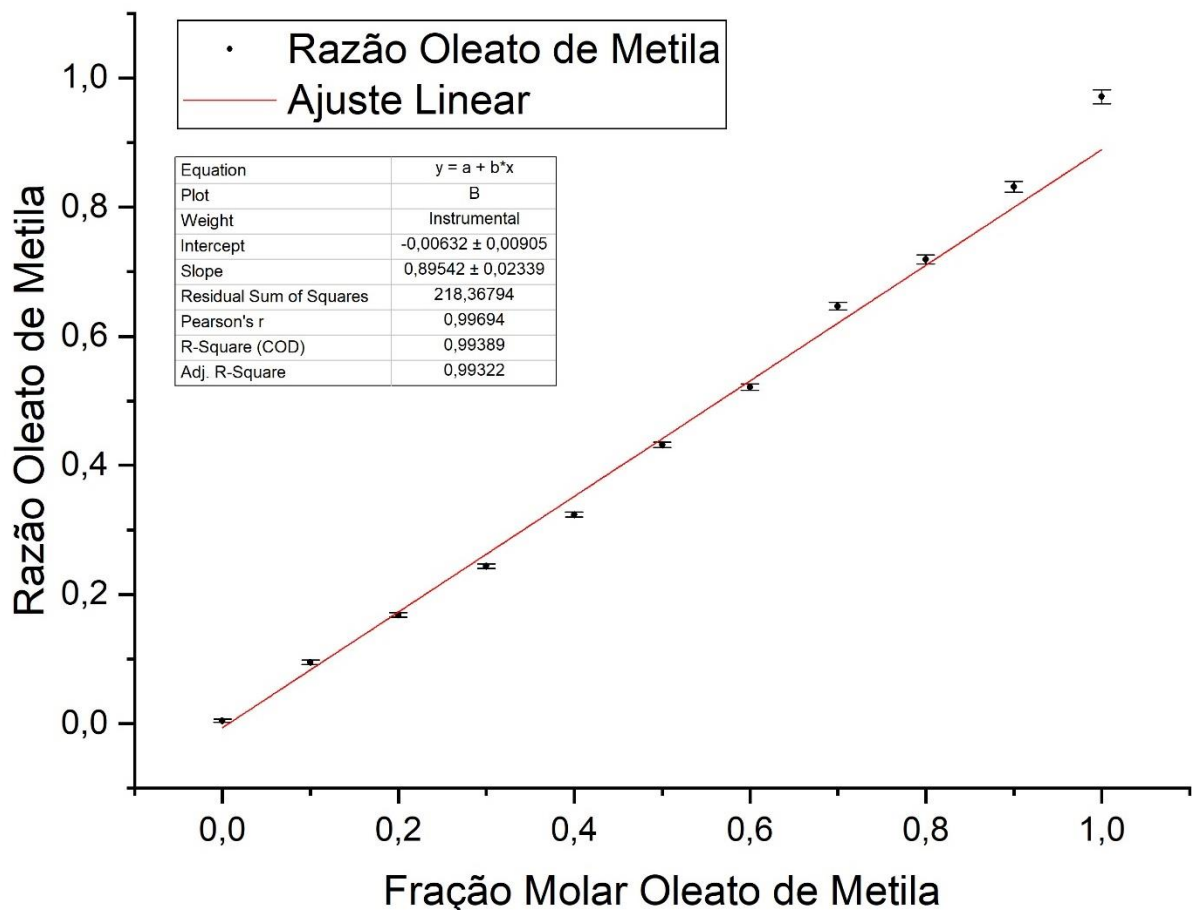
Com esses valores, foi possível construir uma curva de calibração para as misturas de ácido oleico com oleato de metila ao elaborar um gráfico da razão de oleato de metila por fração molar de oleato de metila e realizar um ajuste linear. Isso pode ser visto na Figura 37, cuja equação de reta ajustada com coeficiente de Pearson de 0,997 foi:

$$Razão(OM) = (0,895 \pm 0,023)x \pm 0,009$$

A variável  $x$  representa a fração molar que pode ser obtida matematicamente a partir das áreas presentes em um espectro FTIR do produto de reação de esterificação. O ajuste linear realizado produziu uma reta conforme relatado na literatura (KOLLAR et al., 2017; PEGORARO et al., 2022). Dessa forma, foi possível usar a deconvolução com a função Lorentziana para calcular a taxa de conversão da reação em cada um dos ensaios catalíticos ao isolar  $x$  e multiplicar a equação por 100%. Sendo assim, pode-se chamar  $x$  de  $\%_{OM}$ , a taxa de conversão em oleato de metila:

$$\%_{OM} = \frac{\text{Razão}(OM) \pm 0,009}{(0,895 \pm 0,023)} \cdot 100\%$$

**Figura 37 - Curva de calibração para esterificações com ácido oleico e metanol**



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

O mesmo processo foi realizado para as misturas de ácido oleico com oleato de etila, visando usar esta segunda curva de calibração para as esterificações entre o ácido oleico e o etanol. A deconvolução dos picos referentes ao ácido carboxílico e o éster supracitados permitiu o cálculo da razão de oleato de etila - razão(OE) - a partir da equação a seguir e das áreas obtidas no software, dispostas na tabela 11:

$$\text{Razão(OE)} = \frac{A(OE)}{[A(OE) + A(AO)]}$$

Sendo A(OE) a área sob o pico do oleato de etila e A(AO) a área sob o pico do ácido oleico após a deconvolução dos picos no espectro na região do infravermelho.

**Tabela 11 – Valores obtidos para elaboração da curva de calibração para o etanol**

<b>Fração molar de oleato de etila</b>	<b>A(AO)</b>	<b>A(OE)</b>	<b>Razão(OE)</b>
0	0,2085 ± 0,0012	0,0009 ± 0,0005	0,0045 ± 0,0024
0,1000	0,2240 ± 0,0009	0,0103 ± 0,0007	0,0437 ± 0,0030
0,2000	0,1998 ± 0,0008	0,0252 ± 0,0006	0,1119 ± 0,0029
0,3000	0,1748 ± 0,0006	0,0413 ± 0,0005	0,1912 ± 0,0027
0,4000	0,1536 ± 0,0006	0,0543 ± 0,0005	0,2612 ± 0,0028
0,5000	0,1219 ± 0,0006	0,0743 ± 0,0005	0,3787 ± 0,0031
0,6000	0,1067 ± 0,0006	0,0841 ± 0,0005	0,4410 ± 0,0036
0,7000	0,0637 ± 0,0008	0,1103 ± 0,0006	0,6337 ± 0,0064
0,8000	0,0494 ± 0,0009	0,1203 ± 0,0007	0,7089 ± 0,0078
0,9000	0,0335 ± 0,0011	0,1310 ± 0,0008	0,7965 ± 0,0106
1,0000	0,0064 ± 0,0017	0,1503 ± 0,0008	0,9593 ± 0,0165

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Usando os valores calculados na tabela 11, foi elaborado o gráfico da razão de oleato de etila pela fração molar de oleato de etila, conforme ilustrado na Figura 38. O ajuste linear desses dados retornou a seguinte equação de reta, similar ao que é relatado na literatura prévia, com coeficiente de Pearson de 0,984 (KOLLAR et al., 2017; PEGORARO et al., 2022):

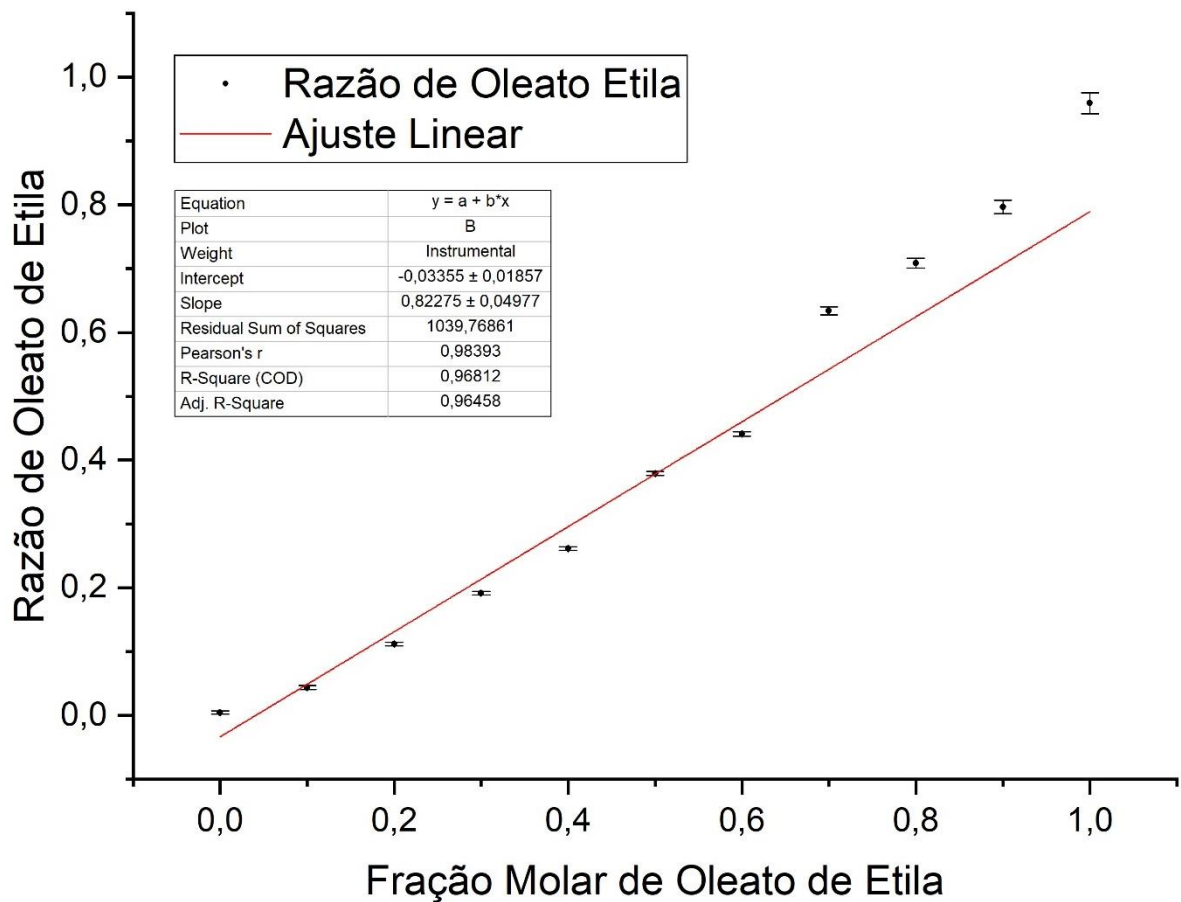


$$\text{Razão}(OE) = (0,823 \pm 0,050)x + (-0,034 \pm 0,019)$$

Novamente, a variável  $x$  pode ser isolada e a equação multiplicada por 100%, permitindo calcular a taxa de conversão em oleato de etila (%<sub>OE</sub>) a partir das áreas sob cada pico nos produtos de esterificação do ácido oleico com etanol:

$$\%_{OE} = \frac{\text{Razão}(OE) - (-0,034 \pm 0,019)}{(0,823 \pm 0,050)} \cdot 100\%$$

**Figura 38 - Curva de calibração para esterificações com ácido oleico e etanol**



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Com ambas as curvas de calibração elaboradas e as equações para o cálculo das taxas de conversão estruturadas, todos os espectros na região do infravermelho das reações de

controle (sem catalisador) e catalisadas por diferentes amostras tiveram os picos das regiões de 1700 a 1750  $\text{cm}^{-1}$  deconvoluídos, resultando em valores de áreas que permitiram o cálculo da razão de oleato de metila ou de etila em cada produto de reação. Inserindo esses valores de razão nas equações de taxa de conversão, foi possível determinar a conversão de ácido oleico em ésteres nas reações de esterificação. As massas de catalisador utilizadas e as taxas de conversão por tempo de reação para o metanol estão na tabela a seguir:

**Tabela 12 – Taxas de conversão das reações de esterificação com metanol**

<b>Catalisador</b>	<b>Massa de catalisador <math>\pm</math> 0,00001 (g)</b>	<b>Taxa de conversão 30 min (%)</b>	<b>Taxa de conversão 60 min (%)</b>
Controle 1	-	6,1 $\pm$ 2,3	12,9 $\pm$ 3,3
PC1-2 Calcinado	0,02510	2,8 $\pm$ 1,8	6,4 $\pm$ 2,4
SC1-3 Calcinado	0,02524	7,9 $\pm$ 2,7	13,3 $\pm$ 4,2
FC1-3 Calcinado	0,02430	7,1 $\pm$ 3,0	15,1 $\pm$ 4,6

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Pode-se notar que as taxas de conversão das reações catalisadas foram pouco maiores em relação à reação de controle, sendo a PC1-2 menor. No geral as taxas de conversão foram muito inferiores àquelas discutidas na literatura para a esterificação do ácido palmítico com metanol (SARAVANAN et al., 2015). Para o teste catalítico com a amostra PC1-2 calcinada, obteve-se uma taxa de conversão consideravelmente menor, que pode ser atribuída ao fato de que o frasco reacional em que essa reação foi realizada teve um acúmulo de pressão que culminou inclusive na remoção da tampa, havendo perda considerável de metanol em relação aos outros testes catalíticos.

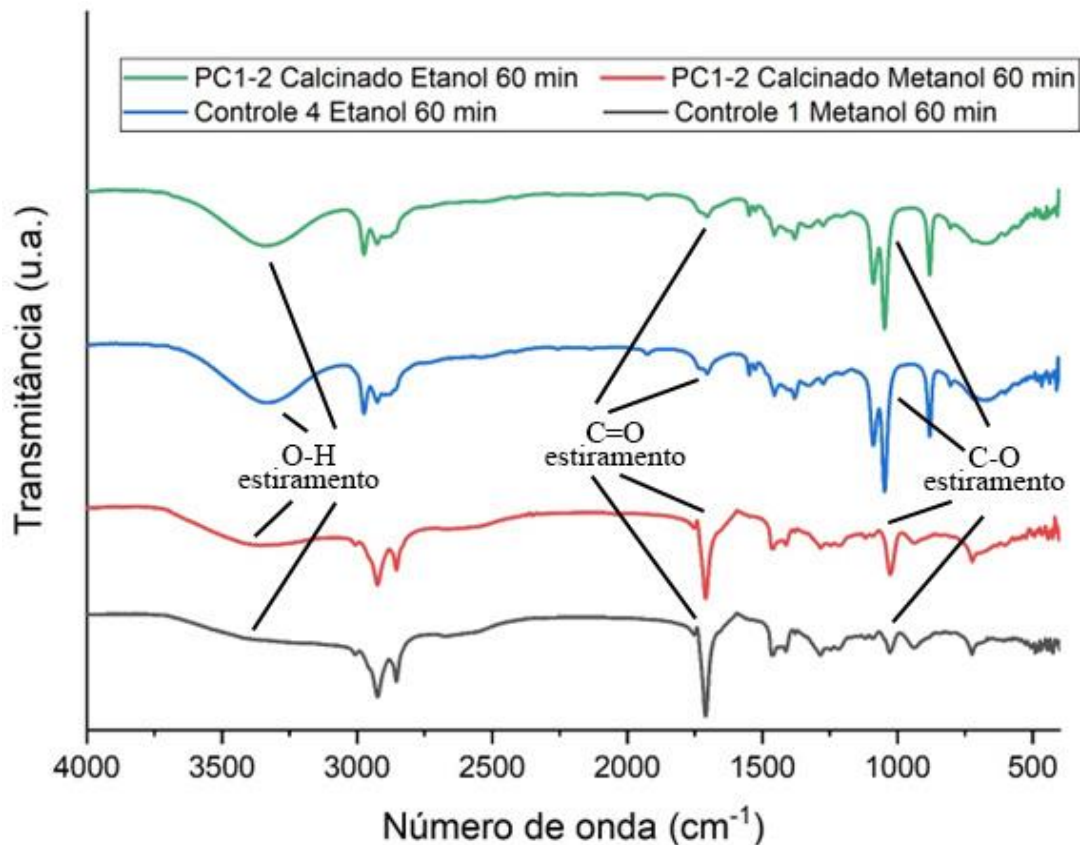
Esse acúmulo de pressão foi notado quando a tampa era aberta para retirada das alíquotas para todos os frascos reacionais com metanol, sendo um indício da volatilização do metanol. Essa possibilidade de perda do metanol também explica ter chegado a essas baixas conversões no tempo de uma hora de reação, já que a chapa de aquecimento esteve a cerca de 60 °C, muito próxima ao ponto de ebulição desse álcool. De acordo com a literatura, as reações de esterificação e transesterificação com metanol são prejudicadas quando este chega ao ponto

de ebulição, havendo a formação de bolhas que interferem negativamente nas interfaces entre reagentes e catalisador (ZABETI; WAN DAUD; AROUA, 2009).

Os espectros FTIR dos produtos de reação com metanol tiveram os picos na região de  $1000\text{ cm}^{-1}$  pouco intensos em comparação com os picos das carbonilas em  $1700\text{ a }1750\text{ cm}^{-1}$ , conforme a Figura 39, que mostra os espectros após uma hora de reação. Além disso, as bandas de estiramento dos grupos hidroxila, claramente visíveis nas reações para o etanol em  $3000\text{ cm}^{-1}$  não são tão aparentes para as reações com metanol. Essas diferenças entre os espectros da esterificação do metanol em comparação com o etanol podem ser outros indícios da perda de metanol nessa temperatura, além do acúmulo de pressão no frasco da amostra PC1-2 calcinada (SILVERSTEIN, 2005).

No geral, a amostra de  $\text{ZrO}_2$  dopada com ferro(III) FC1-3 calcinada teve o melhor desempenho após uma hora de reação, atingindo conversão de 15,1% em comparação com 13,3% da amostra sulfatada SC1-3 e os 12,9% da reação sem catalisador, controle 1.

**Figura 39 - Comparação entre os espectros FTIR dos produtos de esterificação com metanol e etanol após 60 minutos**



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A tabela abaixo contém as massas de catalisador usadas para cada teste catalítico da esterificação do ácido oleico com etanol e as taxas de conversão por tempo de reação a partir das áreas para cada pico obtidas com a sua deconvolução nos espectros FTIR dos produtos de reação.

**Tabela 13 – Taxas de conversão das reações de esterificação com etanol**

<b>Catalisador</b>	<b>Massa de catalisador ± 0,00001 (g)</b>	<b>Taxa de conversão 30 min (%)</b>	<b>Taxa de conversão 60 min (%)</b>
Controle 3	-	48,0 ± 5,1	54,7 ± 5,6
Controle 4	-	46,0 ± 5,0	56,9 ± 5,9
PC1-2 Calcinado	0,02504	66,7 ± 8,8	77,2 ± 8,9
PM2 Calcinado	0,02507	79,3 ± 7,7	76,3 ± 8,3
SC1-3 Calcinado	0,01029	73,2 ± 8,7	74,5 ± 8,2
SM2 Calcinado	0,02578	74,3 ± 7,3	76,0 ± 7,6
FC1-3 Calcinado	0,02584	83,2 ± 9,6	86,3 ± 9,1
FM2 Calcinado	0,02502	74,7 ± 7,2	79,6 ± 7,8

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Conforme a tabela acima, é possível notar que as reações de esterificação entre o ácido oleico e o etanol apresentaram taxas de conversão consideravelmente maiores em relação às esterificações com metanol. Conforme os espectros na Figura 39, é notável que o etanol permaneceu no frasco reacional mesmo após o tempo de uma hora de reação, o que é evidenciado pela clara presença das bandas características do álcool em torno de  $3000\text{ cm}^{-1}$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$  (SILVERSTEIN, 2005). Contrariamente às reações com metanol, na abertura da tampa para retirada de alíquotas das esterificações com etanol, não se notou grande acúmulo de pressão no interior do frasco.

Ao comparar as reações de controle 3 e 4 para o etanol com as reações catalisadas, é possível notar também um aumento nas taxas de conversão tanto com 30 minutos de reação quanto após uma hora. As nanopartículas com melhor desempenho geral na catálise foram aquelas da amostra FC1-3 calcinada, atingindo 86,3% de conversão após o tempo de reação. Essa amostra também foi a de melhor desempenho nas esterificações com metanol, embora com

menores valores de conversão. Todas as nanopartículas usadas nos testes catalíticos com etanol obtiveram taxas de conversão satisfatórias, sendo a menor taxa de conversão em uma hora de reação a da amostra SC1-3 calcinada, que chegou a 74,5% de conversão. Os valores encontrados são superiores àqueles relatados na literatura para a esterificação do ácido palmítico com etanol em tempos similares de reação (SARAVANAN et al., 2015).

Destaca-se que a amostra FC1-3 calcinada não apresentou o menor tamanho de cristalito dentre as amostras calcinadas que foram usadas nos testes catalíticos. Ainda, a amostra FM2 calcinada teve desempenho superior em uma hora de reação em relação à amostra pura PM2 calcinada e a amostra sulfatada SM2 calcinada. Ambos esses fatores são indícios de que a introdução do ferro, por mais que tenha sido realizada na baixa proporção de apenas 2% em mol em relação ao zircônio, foi importante no aumento das taxas de conversão de todas as reações de esterificação, sendo condizentes com os relatos prévios na literatura, que destacam a diferença de carga e raio iônico entre  $Zr^{4+}$  e  $Fe^{3+}$  como fatores influenciadores da alteração das propriedades catalíticas (GHAFURI et al., 2015; GUO et al., 2009).

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos dados apresentados e discutidos, é possível concluir que com a síntese solvotérmica foi produzido com sucesso óxido de zircônio puro e dopado com ferro, não havendo diferença notável em rendimento de reação com os parâmetros escolhidos para a síntese em chapa de aquecimento ou com incidência de micro-ondas.

A etapa adicional de imersão do óxido de zircônio em ácido sulfúrico foi satisfatória para a sua sulfatação, sendo esta funcionalização confirmada pelo aparecimento das bandas referentes ao sulfato nos espectros FTIR obtidos.

Notou-se que a etapa de lavagem com hexano não foi capaz de eliminar os resíduos orgânicos adsorvidos na zircônia, sendo estes dificultadores no processo de isolamento das nanopartículas após sua obtenção em forma de suspensão. Dessa forma, optou-se no andamento do projeto por dispensar a etapa de lavagem e realizar a calcinação dos óxidos.

Os resultados de microscopia eletrônica de varredura e de espalhamento dinâmico de luz mostraram que as nanopartículas se aglomeraram em todas as amostras analisadas, sendo esses aglomerados observados da ordem de micrômetros. As imagens associadas ao uso da espectroscopia de raios X por dispersão em energia mostraram que nesses aglomerados estavam concentrados os elementos zircônio e oxigênio, conforme esperado para as amostras puras. O ferro também foi notado para o caso das amostras dopadas. Entretanto, notou-se a presença de cloro na estrutura, oriundo da adição de ácido clorídrico como agente de cristalização. Além disso, o EDS também confirmou a presença de carbono no material, outro grande indício de adsorção de solvente nas nanopartículas.

Os ensaios de calcinação com auxílio do porta amostras HA-1001 para o difratômetro de raios X permitiram determinar com clareza os parâmetros ideais de calcinação para os óxidos de zircônio puros, sulfatados e dopados com ferro. Embora na literatura exista considerável variação de tempo e temperatura de calcinação para a cristalização do  $ZrO_2$  em fase tetragonal, essa cristalização foi atingida neste trabalho com 30 minutos de calcinação a 500 °C para todas as amostras tanto nos ensaios *in situ* quanto nos ensaios em mufla. Ademais, a etapa de calcinação também trouxe o benefício de eliminar o álcool benzílico adsorvido nas nanopartículas, conforme os resultados observados nos espectros na região do infravermelho.

A partir dos difratogramas de amostras cristalinas, sejam elas diretamente obtidas e isoladas do frasco reacional ou após os ensaios de calcinação, foi possível calcular o tamanho médio de cristalito em cada amostra, indicando que antes da etapa de calcinação as amostras apresentaram tamanhos de cristalito menores do que entre 2 e 7 nm. Com a calcinação durante

30 minutos a 500 °C, o tamanho médio de cristalito aproximadamente dobrou em todas as amostras, mas ainda esteve abaixo de 20 nm.

Os ensaios catalíticos foram realizados para esterificação do ácido oleico tanto com metanol quanto com etanol. Para o álcool de menor cadeia, observou-se menores taxas de conversão em relação ao álcool de maior cadeia, fato provavelmente ocasionado pela temperatura de execução do teste catalítico, muito próximo ao ponto de ebulição do metanol. A volatilização do metanol foi identificada nos resultados de espectroscopia na região do infravermelho, fenômeno que não ocorreu para as esterificações com etanol. Entretanto, mesmo com a perda de metanol, houve um aumento na taxa de conversão nas reações catalisadas pelas nanopartículas em relação ao teste não catalisado.

Os melhores resultados de catálise foram identificados para as esterificações com etanol, sendo suas taxas de conversão muito superiores às obtidas para o metanol. Não foram notadas perdas consideráveis de etanol devido à temperatura de reação, conforme os espectros FTIR. No geral, as amostras dopadas com ferro tiveram desempenho superior às amostras puras ou funcionalizadas com sulfato como catalisadoras das reações de esterificação com metanol e etanol. A melhor amostra em termos de taxa de conversão foi a amostra de  $ZrO_2$  dopada com 2% em mol de  $Fe^{3+}$ , atingindo 86,3% de conversão de ácido oleico em oleato de etila após uma hora de reação, o que pode ser atribuído aos efeitos de carga e de tamanho de raio iônico, que são diferentes entre o  $Fe^{3+}$  e o  $Zr^{4+}$ .

## REFERÊNCIAS

- ÁLVAREZ, M. et al. Evaluation of Sulfated Aluminas Synthesized Via the Sol-Gel Method in the Esterification of Oleic Acid with Ethanol. **Chemical Engineering Communications**, v. 196, n. 10, p. 1152–1162, 22 maio 2009.
- ATKINS, P.; JONES, L.; LAVERMAN, L. **Chemical Principles: The Quest for Insight**. Seventh edition ed. New York: W. H. Freeman, 2016.
- BAIRD, C.; CANN, M. **Environmental Chemistry**. Fifth edition ed. New York: W. H. Freeman, 2012.
- BHATTACHARJEE, S. DLS and zeta potential – What they are and what they are not? **Journal of Controlled Release**, v. 235, p. 337–351, 10 ago. 2016.
- BILECKA, I. et al. Microwave-Assisted Nonaqueous Sol–Gel Chemistry for Highly Concentrated ZnO-Based Magnetic Semiconductor Nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 5, p. 1484–1495, 10 fev. 2011.
- BILECKA, I.; DJERDJ, I.; NIEDERBERGER, M. One-minute synthesis of crystalline binary and ternary metal oxide nanoparticles. **Chemical Communications**, v. 0, n. 7, p. 886–888, 2008.
- BIRDI, K. S. (ED.). **Handbook of Surface and Colloid Chemistry**. 4th edition ed. [s.l.] CRC Press, 2015.
- BROG, J.-P. et al. Polymorphism, what it is and how to identify it: a systematic review. **RSC Advances**, v. 3, n. 38, p. 16905–16931, 9 set. 2013.
- BROWN, T. E. et al. **Chemistry: The Central Science**. 13th edition ed. Boston, Mass.: Pearson, 2019.
- BRUICE, P. **Organic Chemistry**. 8th edition ed. Upper Saddle River, NJ: Pearson, 2016.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Callister's Materials Science and Engineering**. 10th Edition, Global ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2020.
- CAREY, F. et al. **Organic Chemistry**. [s.l.] McGraw-Hill Education, 2023.
- CHEN, Y.-W. et al. Zirconia in biomedical applications. **Expert Review of Medical Devices**, v. 13, n. 10, p. 945–963, 2 out. 2016.
- CULLITY, S. R.; STOCK, B. D. **Elements of X-ray Diffraction**. 3. ed. [s.l.] Pearson India, 2014.
- DAR, M. I. et al. Controlled synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles and nanospheres using a microwave assisted approach for their application in dye-sensitized solar cells. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 6, p. 1662–1667, 15 jan. 2014.
- DWIVEDI, R. et al. Microwave assisted sol–gel synthesis of tetragonal zirconia nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 24, p. 6848–6851, 16 jun. 2011.



ELVERS, B. (ED.). **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 40 Volume Set**. 7th edition ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2011.

FULTZ, B.; HOWE, J. **Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials**. 4th ed. 2013 edition ed. Berlin Heidelberg: Springer, 2012.

GARNWEITNER, G. et al. Large-Scale Synthesis of Organophilic Zirconia Nanoparticles and their Application in Organic–Inorganic Nanocomposites for Efficient Volume Holography. **Small**, v. 3, n. 9, p. 1626–1632, 2007.

GARNWEITNER, G.; ANTONIETTI, M.; NIEDERBERGER, M. Nonaqueous synthesis of crystalline anatase nanoparticles in simple ketones and aldehydes as oxygen-supplying agents. **Chemical Communications**, n. 3, p. 397–399, 10 jan. 2005.

GHAFURI, H. et al. Nano magnetic sulfated zirconia ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ ): an efficient solid acid catalyst for the green synthesis of  $\alpha$ -aminonitriles and imines. **New Journal of Chemistry**, v. 39, n. 6, p. 4821–4829, 2 jun. 2015.

GHEDINI, E. et al. A Review on the Efficient Catalysts for Algae Transesterification to Biodiesel. **Sustainability**, v. 13, n. 18, p. 10479, jan. 2021.

GRABS, I.-M. et al. Formation Mechanisms of Iron Oxide Nanoparticles in Different Nonaqueous Media. **Crystal Growth & Design**, v. 12, n. 3, p. 1469–1475, 7 mar. 2012.

GRANGER, R. M. et al. **Instrumental Analysis: Revised Edition**. Revised edition ed. New York Oxford: Oxford University Press, 2017.

GUO, Q.-Z. et al. Synthesis, characterization and application of magnetic-zirconia nanocomposites. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 355, n. 16, p. 922–925, 15 jun. 2009.

HOO, C. M. et al. A comparison of atomic force microscopy (AFM) and dynamic light scattering (DLS) methods to characterize nanoparticle size distributions. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 10, n. 1, p. 89–96, 1 dez. 2008.

HOUSECROFT, C. **Inorganic Chemistry**. 5th edition ed. Harlow, England London New York Boston San Francisco Toronto Sydney: Pearson, 2018.

HYEON, T. et al. Synthesis of Highly Crystalline and Monodisperse Maghemite Nanocrystallites without a Size-Selection Process. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 51, p. 12798–12801, 1 dez. 2001.

JITPUTTI, J. et al. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 116, n. 1, p. 61–66, 1 fev. 2006.

KARPAGAM, R.; JAWAHARRAJ, K.; GNANAM, R. Review on integrated biofuel production from microalgal biomass through the outset of transesterification route: a cascade approach for sustainable bioenergy. **Science of The Total Environment**, v. 766, p. 144236, 20 abr. 2021.

KING, R. B. (ED.). **Encyclopedia of Inorganic Chemistry**. 2nd edition ed. Chichester: Wiley, 2005.

KLEIN, D. R. **Organic Chemistry**. 3rd edition ed. [s.l.] Wiley, 2017.

KNOLL, M.; RUSKA, E. Das Elektronenmikroskop. **Zeitschrift für Physik**, v. 78, n. 5, p. 318–339, 1 maio 1932.

KOLLAR, S. R. M. et al. Nuclear Magnetic Resonance (1.40 T) and Mid Infrared (FTIR-ATR) Associated with Chemometrics as Analytical Methods for the Analysis of Methyl Ester Yield Obtained by Esterification Reaction. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, p. 1917–1925, out. 2017.

KONGWUDTHITI, S. et al. Influence of synthesis conditions on the preparation of zirconia powder by the glycothermal method. **Ceramics International**, v. 29, n. 7, p. 807–814, 1 jan. 2003.

KOTZ, J. C. et al. **Chemistry and Chemical Reactivity**. 10th edition ed. [s.l.] Cengage Learning, 2018.

KURYLISZYN-KUDELSKA, I. et al. Influence of Fe doping on magnetic properties of ZrO<sub>2</sub> nanocrystals. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 632, p. 609–616, 25 maio 2015.

LIU, H. et al. Structure and magnetic properties of Fe-doped ZnO prepared by the sol–gel method. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 21, n. 14, p. 145803, mar. 2009.

LIU, T. et al. A review of high-temperature electrochemical sensors based on stabilized zirconia. **Solid State Ionics**, v. 283, p. 91–102, 15 dez. 2015.

MCMURRY, J. E. **Organic Chemistry**. 9th edition ed. Boston, MA, USA: Cengage Learning, 2015.

MERTZ, J. **Introduction to Optical Microscopy**. 2nd edition ed. Cambridge New York: Cambridge University Press, 2019.

MOORE, J. H. et al. **Building Scientific Apparatus**. 4th edition ed. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2009.

NIEDERBERGER, M. et al. Nonaqueous and Halide-Free Route to Crystalline BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, and (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> Nanoparticles via a Mechanism Involving C–C Bond Formation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 29, p. 9120–9126, 1 jul. 2004.

NIEDERBERGER, M. et al. Nonaqueous synthesis of metal oxide nanoparticles: Review and indium oxide as case study for the dependence of particle morphology on precursors and solvents. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 40, n. 2, p. 259–266, 1 dez. 2006.

NIEDERBERGER, M.; GARNWEITNER, G. Organic Reaction Pathways in the Nonaqueous Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles. **Chemistry – A European Journal**, v. 12, n. 28, p. 7282–7302, 2006.

NIKAM, A. V. et al. pH-Dependent Single-Step Rapid Synthesis of CuO and Cu<sub>2</sub>O Nanoparticles from the Same Precursor. **Crystal Growth & Design**, v. 14, n. 9, p. 4329–4334, 3 set. 2014.

NIKAM, A. V.; PRASAD, B. L. V.; KULKARNI, A. A. Wet chemical synthesis of metal oxide nanoparticles: a review. **CrystEngComm**, v. 20, n. 35, p. 5091–5107, 10 set. 2018.

PEGORARO, G. M. et al. Use of FTIR for preliminary analysis of the Conversion rate of oleic acid to ethyl oleate. **Disciplinarum Scientia | Naturais e Tecnológicas**, v. 23, n. 2, p. 85–97, 19 out. 2022.

PINNA, N. et al. Non-Aqueous Synthesis of High-Purity Metal Oxide Nanopowders Using an Ether Elimination Process. **Advanced Materials**, v. 16, n. 23–24, p. 2196–2200, 2004.

PINNA, N.; ANTONIETTI, M.; NIEDERBERGER, M. A novel nonaqueous route to V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanocrystals. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, In honour of the 250th volume of Colloid and Surfaces A and the 25th Anniversary of the International Association of Colloid and Interface Scientists (IACIS). v. 250, n. 1, p. 211–213, 10 dez. 2004.

PINNA, N.; KARMAOUI, M.; WILLINGER, M.-G. The “benzyl alcohol route”: An elegant approach towards doped and multimetal oxide nanocrystals. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 57, n. 3, p. 323–329, 1 mar. 2011.

PUCCI, A. et al. Transition Metal-Doped ZrO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub> Nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 28, p. 12048–12058, 16 jul. 2009.

QI, X. et al. Sulfated zirconia as a solid acid catalyst for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 13, p. 1771–1775, 25 jul. 2009.

RACHMAT, A. et al. Synthesis and characterization of sulfated zirconia mesopore and its application on lauric acid esterification. **Materials for Renewable and Sustainable Energy**, v. 6, n. 3, p. 13, 27 jun. 2017.

RAMU, S. et al. Esterification of palmitic acid with methanol over tungsten oxide supported on zirconia solid acid catalysts: effect of method of preparation of the catalyst on its structural stability and reactivity. **Applied Catalysis A: General**, v. 276, n. 1, p. 163–168, 25 nov. 2004.

REDDY, B. M.; SREEKANTH, P. M.; REDDY, V. R. Modified zirconia solid acid catalysts for organic synthesis and transformations. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 225, n. 1, p. 71–78, 4 jan. 2005.

ROBINSON, J.; MCMURRY, J.; FAY, R. **Chemistry**. 8th edition ed. Hoboken, NJ: Pearson, 2019.

RUCHITA; SRIVASTAVA, R.; YADAV, B. Nanolithography: Processing Methods for Nanofabrication Development. **Imperial journal of interdisciplinary research**, 1 jun. 2016.

RUMBLE, J. (ED.). **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 104th edition ed. [s.l.] CRC Press, 2023.

SARAVANAN, K. et al. Esterification of palmitic acid with methanol over template-assisted mesoporous sulfated zirconia solid acid catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 172–173, p. 108–115, 1 ago. 2015.

SARKAR, A.; GHOSH, S. K.; PRAMANIK, P. Investigation of the catalytic efficiency of a new mesoporous catalyst SnO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> towards oleic acid esterification. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 327, n. 1, p. 73–79, 15 jul. 2010.

SHRIVER, D. et al. **Inorganic Chemistry**. Sixth edition ed. [s.l.] W. H. Freeman, 2014.

SILVERSTEIN, R. M. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 8th Revised ed. edição ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2005.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principles of Instrumental Analysis**. 7th edition ed. Boston, MA: Cengage Learning, 2017.

SMITH, M. B. **March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure**. 8th edition ed. Hoboken, New Jersey: Wiley, 2020.

TRO, N. **Chemistry: A Molecular Approach**. 5th edition ed. Hoboken, NJ: Pearson, 2019.

WANG, W.-W. et al. Microwave-assisted synthesis of cupric oxide nanosheets and nanowhiskers. **Materials Letters**, v. 60, n. 5, p. 609–612, 1 mar. 2006.

WANG, W.-W.; ZHU, Y.-J.; RUAN, M.-L. Microwave-assisted synthesis and magnetic property of magnetite and hematite nanoparticles. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 9, n. 3, p. 419–426, 1 jun. 2007.

WANG, X. M.; LORIMER, G.; XIAO, P. Solvothermal Synthesis and Processing of Yttria-Stabilized Zirconia Nanopowder. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 4, p. 809–816, 2005.

ZABETI, M.; WAN DAUD, W. M. A.; AROUA, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 6, p. 770–777, 1 jun. 2009.

ZHANG, Y.; WONG, W.-T.; YUNG, K.-F. Biodiesel production via esterification of oleic acid catalyzed by chlorosulfonic acid modified zirconia. **Applied Energy**, v. 116, p. 191–198, 1 mar. 2014.

ZUMDAHL, S. S.; ZUMDAHL, S. A.; DECOSTE, D. J. **Chemistry**. 10th edition ed. Boston, MA: Cengage Learning, 2017.