

Zirconia sulfatada como un catalizador para la síntesis de biodiesel

Javier S. Acevedo Campos, Francisco J. Garza-Méndez,
Eduardo M. Sánchez-Cervantes, José Aguirre-Espinosa
Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas
francisco.garzamd@uanl.edu.mx

RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron nanopartículas de zirconia vía microondas, éstas se utilizaron como soporte de catalizadores sólidos. Se preparó hidróxido de zirconio por el método sol-gel a partir de propóxido de zirconio e hidróxido de amonio, una vez obtenido el gel se secó y se sometió a calentamiento por microondas y un enfriamiento rápido. La zirconia se sulfató con una solución de ácido sulfúrico y se utilizó como catalizador en la producción de biodiesel observando su actividad catalítica y concluir que los porcentajes de conversión son comparables con la síntesis de catálisis básica homogénea.

PALABRAS CLAVE

Biodiesel, zirconia, microondas.

ABSTRACT

In this work zirconia nanoparticles were synthesized using microwaves an energy source, these were used as a solid catalyst support. Zirconium hydroxide was prepared by using sol-gel method from zirconium hydroxide and ammonium hydroxide, after obtaining the gel. It was dried and heated by microwave and finally quenched. Zirconia was sulfated with a sulfuric acid solution and used as catalyst in the biodiesel production observing its catalytic activity and finally compare that conversion rates are comparable with the synthesis of homogeneous catalysis.

KEYWORDS

Biodiesel, zirconia, microwaves.

INTRODUCCIÓN

El biodiesel es un combustible no derivado del petróleo basado en ésteres de alquilo derivados de cualquiera de las transesterificaciones de los triglicéridos o la esterificación de ácidos grasos libres con alcoholes de baja masa molecular.¹ Las propiedades de flujo y la combustión de biodiesel son similares a las del diesel obtenido del petróleo y, por lo tanto, puede ser utilizado como su sustituto de éste.² Como punto de comparación, el biodiesel puro (B100) libera aproximadamente un 90 % de la energía con respecto al diesel normal, y por lo tanto, su rendimiento esperado en el motor es casi el mismo en términos de torque y potencia. El biodiesel, sin embargo, se puede sintetizar a partir de

aceite reciclado comúnmente, es biodegradable y no tóxico, y tiene un punto de inflamación más alto que el diesel normal. Además, el biodiesel aumenta la lubricación (incluso en mezclas de sólo 3% o menos), lo que prolonga la vida del motor y reduce la frecuencia de sustitución de partes de éste. Otra ventaja significativa del biodiesel es su perfil de baja emisión y su contenido de oxígeno de 10-11%. El biodiesel se conoce como el biocombustible amigable con el medio ambiente, ya que proporciona un medio para reciclar el dióxido de carbono. En otras palabras, el biodiesel no contribuye al calentamiento global. Las normas ASTM para el biodiesel presentan características que son comparables con el combustible diesel tradicional.³ La tabla I resume los perfiles de emisión típicos de biodiesel y una de sus mezclas, B20, que consta de 20% de biodiesel y 80% diesel, utilizando las emisiones del diesel derivado del petróleo como referencia.

La transesterificación requiere un catalizador con el fin de obtener rendimientos razonables de conversión. La naturaleza del catalizador es fundamental, ya que determina los límites de composición que el material de alimentación debe cumplir. Actualmente, la mayoría del biodiesel se prepara utilizando catalizadores alcalinos, tales como metóxidos e hidróxidos de sodio y potasio. Industrialmente, NaOH y KOH se prefieren debido a su amplia disponibilidad y bajo costo.⁴ No obstante, desde un punto de vista químico, las especies activas con ambos tipos de catalizadores son iones metóxido, éstos son nucleófilos fuertes y atacan el grupo carbonilo en las moléculas de glicéridos para producir ésteres de alquilo. En general el proceso

tiene serias limitaciones que se traducen en altos costos de producción. Por otra parte, el alcohol y el catalizador deben cumplir con las rigurosas especificaciones también, deben ser anhidros, ya que la presencia de agua en el material de alimentación promueve la hidrólisis de los ésteres de alquilo de ácidos grasos libres, por lo anterior se requiere el uso de aceites vegetales altamente refinados cuyo precio puede ser del 60 al 75% del costo final del biodiesel.⁵

Aunque se considera que el biodiesel es amigable con el medio ambiente, se debe considerar que se utilizan campos para producir semillas específicamente para los aceites refinados, en vez de usar dichos campos para producir alimentos, es por ello que algunos investigadores buscan producir diesel a partir de reciclar aceites comestibles usados y grasa animal.

Debido a su precio, el uso de materias primas de grasa de desecho se ha propuesto como una manera de reducir los costos de producción de biodiesel, algunas plantas en los Estados Unidos ya están produciendo biodiesel de grasa amarilla,⁶ pero también las grasas marrones de los filtros de los centros comerciales pueden ser utilizadas. Las materias primas de bajo costo deben experimentar alguna forma de tratamiento antes de que puedan ser utilizadas para la producción de biodiesel, la materia particulada se separa con filtros de celulosa, el agua se separa por gravedad y mediante destilación se desnaturaliza y degradan las proteínas residuales en la grasa, así como azúcares y alcoholes producidos durante el almacenamiento.⁷

La temperatura juega un papel importante en la síntesis del biodiesel catalizada por ácidos. A temperaturas más altas, la separación de fases disminuye y las constantes de velocidad aumentan, reduciendo en tiempos de reacción sustancialmente cortos. Normalmente, las concentraciones de catalizador en la mezcla de reacción varían entre 1 y 5% en peso.⁸

Las zeolitas de poro grande se han utilizado con cierto éxito en la esterificación de ácidos grasos en medio ácido; sin embargo, siempre ocurre que se originan subproductos no deseados debido a la alta temperatura de la reacción.⁹

Por otra parte, la zirconia se ha empleado como catalizador en un sinnúmero de reacciones químicas,

Tabla I. Promedio de emisiones (%) de B100 y B20 comparadas con diesel normal.

Emisión	B100	B20
Monóxido de carbono	-48	-12
Hidrocarburos sin combustionar	-67	-20
Partículas sólidas	-47	-12
NOx	+10	+2
Sulfatos	-100	-20
Aires tóxicos	-60 a -90	-12 a -20
Mutágenos	-80 a -90	-20

en este trabajo se propone el uso de zirconia como un soporte para catalizadores ácidos.¹⁰

En el 2006 Tyagi *et al*¹¹ sintetizaron nanopartículas de zirconia que tienen fase cristalina predominante tetragonal usando el método sol-gel y técnicas convencionales de precipitación de hidróxido de zirconio obtenido por la hidrólisis de propóxido de zirconio y oxiclورو de zirconio como precursores. Se observó que el secado térmico de gel de hidróxido de zirconio en un horno (110 °C, 12 h) dio resultados de tamaño de cristales inferiores (11-13 nm) en comparación con el secado a vacío (50 mbar, 70 °C), que muestra mayor tamaño de los cristales (20-21 nm) durante ambas técnicas, sol-gel y la síntesis de precipitación convencional.

En 2010 Lee *et al*¹² utilizaron el dióxido de carbono supercrítico (scCO₂) líquido como disolvente verde que puede reducir considerablemente el uso de disolventes orgánicos. Los grupos de zirconia nanoporosa (ZrO₂) se sintetizaron de una microemulsión [Zr⁴⁺](aq)/scCO₂ usando una solución de hidracina como agente de precipitación.

En 2011 Kazemi *et al*¹³ sintetizaron nanopartículas de zirconia (ZrO₂) utilizando sacarosa y fructosa como agentes quelantes del hidróxido de zirconio. En esta investigación se observó que los agentes quelantes de sacarosa y fructosa dan como resultado una fase tetragonal de la zirconia y un tamaño de partícula menor al que se obtiene con el método convencional utilizando así menores temperaturas.

En 2012 Thitsartarn *et al*¹⁴ sintetizaron zirconia sulfatada soportada en SBA-15 utilizando un método post-síntesis y fue comparada con la zirconia sulfatada convencional en términos de actividad catalítica en la transesterificación de aceite de palma. Los catalizadores P-SZS podrían conservar la estructura mesoporosa ordenada hexagonal incluso con concentraciones de zirconia altas, y tenían mayor acidez que la zirconia sulfatada. Como resultado, estos catalizadores mostraron mayor actividad catalítica que el catalizador de zirconia sulfatada convencional para la transesterificación de aceite de palma con metanol.

En el 2012 Tyagi *et al*¹⁵ evaluaron la actividad catalítica de la zirconia sulfatada nanocristalina, preparada por método sol-gel para la esterificación

de ácido caprílico con diferentes alcoholes. La concentración más baja de catalizador (0,5% en peso) exhibió 96-98% de conversión del ácido caprílico con metanol y 100% de selectividad para caprilato de metilo a 60 °C. La conversión se redujo al aumentar la masa molecular de los alcoholes (etanol, n-propanol y n-butanol a 60 °C), pero aumentó significativamente (91-98%) al aumentar la temperatura de reacción.

Por otra parte, en 2009 Cao *et al* sintetizaron mediante microondas diversos materiales mesoporosos,¹⁶ principalmente óxido de silicio y alúmina. Este método tiene la ventaja de la nucleación homogénea.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis de zirconia

Para sintetizar la zirconia se colocaron 25 mL de propóxido de zirconio en un vaso de precipitado, posteriormente se añadió gota a gota una solución de hidróxido de amonio al 25% hasta obtener un pH entre 9 y 10. Una vez añadido el hidróxido de amonio se agitó durante una hora hasta obtener un gel de aspecto transparente e incoloro. El gel obtenido se secó en una estufa a 101 °C por 12 h. Una vez seco el gel se colocó 1 gramo en un crisol de porcelana, dicho crisol se ubica encima de un crisol de alúmina que contiene una cama de grafito molido y se introduce en el microondas, el grafito en polvo absorbe microondas y al calentarse por conducción calienta el hidróxido de zirconio, el cual, una vez alcanzada cierta temperatura absorbe microondas calentándose homogéneamente. Este proceso se llevó a cabo a diferentes intervalos de tiempo desde 30 hasta 90 segundos, inmediatamente se saca el crisol que contiene el producto y se enfría en un recipiente de aluminio que yace sobre nitrógeno líquido a presión atmosférica.

Sulfatación de la zirconia

Se coloca un gramo de zirconia en un vaso de precipitado y se añaden 15 mL de una solución de ácido sulfúrico de 0.5 M a 1.5 M y se agita constantemente durante 12 h. Finalmente se separa la zirconia mediante filtración y se seca en un horno a 110 °C durante 3 h.

Producción de biodiesel

Para llevar a cabo la síntesis del biodiesel se colocan en un matraz bola 50 mL de aceite vegetal reciclado, el cual es previamente filtrado y desnaturalizado, 100 mL de etanol y se le añade 1.0% en masa del catalizador. El sistema se deja reaccionar entre 60 y 80 °C durante 2 h, siempre en agitación constante y reflujo. Terminada la reacción se separa el catalizador mediante filtración y se seca a 110 °C durante 3 h. Por otra parte, las fases son separadas en un embudo de separación, dejándolas reposar 24 h.

Difracción de rayos-X

Mediante difracción de rayos-X en polvos se caracterizaron tanto la zirconia sintetizada por microondas así como la zirconia después de la sulfatación. Todas las difracciones se realizaron en las siguientes condiciones: 2θ entre 5° y 90°, con un paso de 0.05 °, y temperatura ambiente (~25 °C).

Área superficial

El área superficial y el tamaño de partícula se calcularon empleando la técnica de BET mediante ciclos de adsorción-desorción de nitrógeno. Se utilizó un equipo Quantachrome Instruments modelo Autosorb-1.

El microscopio electrónico de barrido (MEB)

Para observar las partículas de zirconia se utilizó microscopía electrónica de barrido de alta resolución en la modalidad de electrones secundarios.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Área superficial y tamaño de poro

La figura 1 presenta un análisis BJH (algoritmo Barret-Joyner-Halenda) del tamaño de poro y el análisis volumétrico, basado en la rama de desorción obtenido directamente del ordenador del equipo, se muestra una distribución muy cerrada del tamaño de poro. Tras el análisis, se calculó un diámetro de poro promedio de 30 nm y un área superficial promedio de 180.6 m²/g, de lo cual se concluye que la zirconia obtenida por microondas convencional es un material mesoporoso.

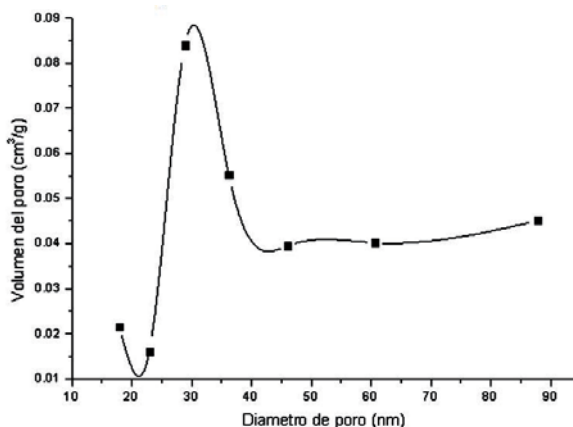


Fig. 1. Distribución del tamaño de poro para la zirconia vía microondas, curva obtenida por análisis BJH.

La figura 2 muestra la comparación de la distribución del tamaño de poro de la zirconia sulfatada y sin sulfatar, se puede observar que hay un ligero crecimiento en el tamaño de poro pero se sigue manteniendo en el rango de un material mesoporoso, sin embargo al tener un mayor tamaño de poro reduce su área superficial lo cual es comprobado con el análisis BET obteniendo un área superficial de 132.2 m²/g.

Al observar cómo se reduce el área superficial debido a la sulfatación se realizaron sulfataciones con distinta concentración para observar el efecto que tiene en el área superficial, los resultados se muestran a continuación en la tabla II.

Como se puede observar ocurre una disminución en el área superficial de la zirconia al tener mayor acidez, este es un factor importante ya que el área superficial desempeña un papel importante en los

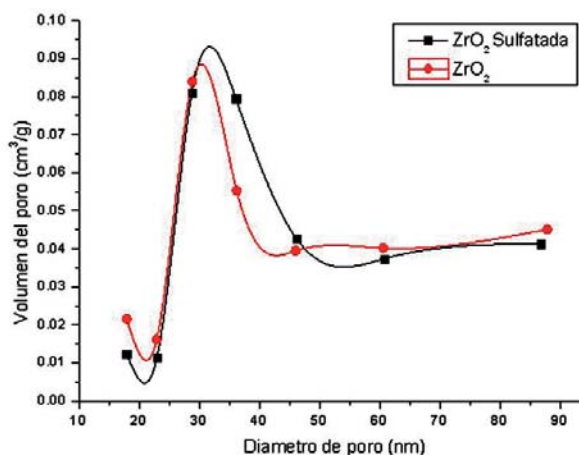


Fig. 2. Distribución del tamaño de poro para la zirconia vía microondas sulfatada, curva obtenida por análisis BJH.

Tabla II. Área superficial a diferentes concentraciones de acidez.

Acidez (% w/w)	Área superficial (m ² /g)
1.6	132.2
2.1	118.4
2.7	103.8

catalizadores pero esta disminución de área es nivelado al tener mayor acidez, ya que la acidez cataliza la reacción para obtener biodiesel, esto se confirma en los resultados en la síntesis de biodiesel.

Difracción de rayos-X

A continuación se mostrarán los resultados obtenidos en la difracción de rayos-X, para poder identificar los picos se utilizó como base la figura 3 la cual presenta los patrones característicos de cada estructura que puede presentar la zirconia³²

De la figura 4 a la figura 6 se muestran los difractogramas de la zirconia sintetizada vía microondas. Se registraron mezcla de fases, siendo la fase predominante la tetragonal, esto se traduce en un gran logro tomando en cuenta dos aspectos importantes en la síntesis: (i) la atmósfera empleada fue aire y (ii) se controló sólo la potencia 1500 W y la frecuencia de 2.45 GHz.

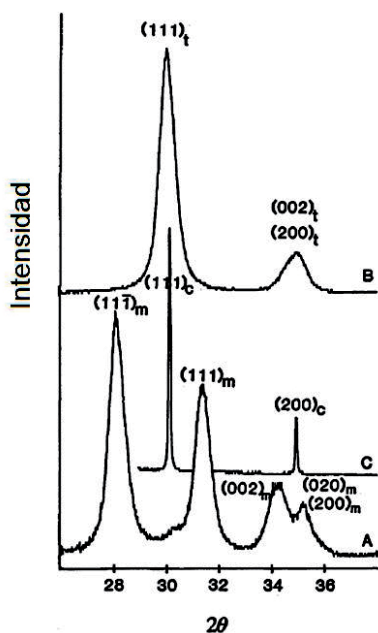


Fig. 3. Patrones de difracción de rayos X típicos de la zirconia. (A) 100% zirconia monoclinica, (B) 100% zirconia tetragonal y (C) 100% zirconia cúbica.

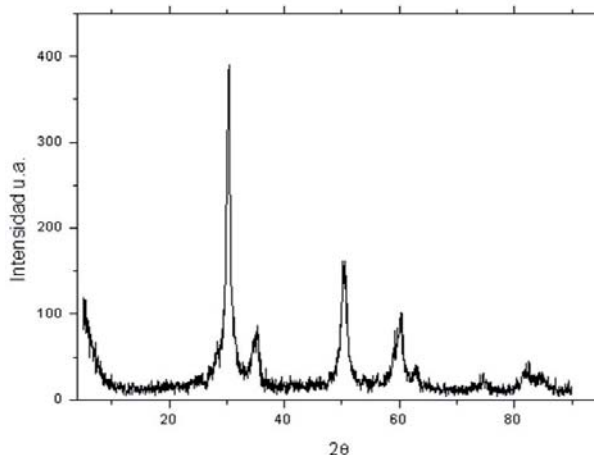


Fig. 4. Difracción de rayos-X en polvo de la zirconia a 30 s de calentamiento en microondas.

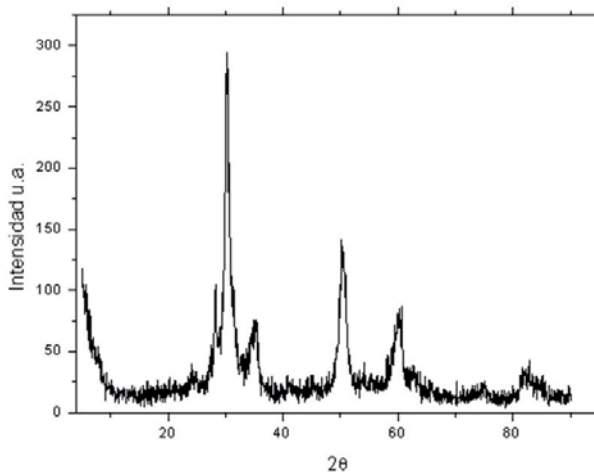


Fig. 5. Difracción de rayos-X en polvo de la zirconia a 60 s de calentamiento en microondas.

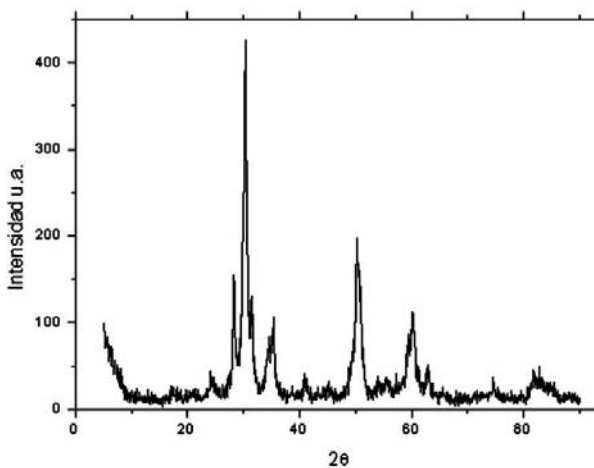


Fig. 6. Difracción de rayos-X en polvo de la zirconia a 90 s de calentamiento en microondas.

En la figura 4 se puede observar que se obtiene zirconia en fase tetragonal por los picos característicos en los ángulos de difracción aproximadamente en 30° , 35° y 60° , conforme se va incrementando el tiempo de reacción se puede observar una aparición de un pico a un ángulo de difracción $\sim 28^\circ$ (figura 5), este pico es característico de una fase monoclinica y se ve cómo incrementa al avanzar aún más el tiempo de reacción (figura 6) pero al mismo tiempo se observa cómo ocurre un desdoblamiento de los picos que se encuentran a $\sim 35^\circ$ y a $\sim 60^\circ$, esto indica la formación de una fase tetragonal más definida, sin embargo se comienza a formar una fase monoclinica en el sistema la cual puede ser una de las causas de la morfología final de la zirconia y puede afectar en sus propiedades catalíticas en la producción de biodiesel.

En la figura 7 se muestran los difractogramas de la zirconia sintetizada vía microondas sulfatada por el método de impregnación, en los difractogramas se puede observar que después de la sulfatación no ocurrió ningún cambio en la estructura de la zirconia, sin embargo esto no confirma que no haya sucedido un cambio en la morfología ya que la sulfatación es un proceso que se da en la superficie de la zirconia y es probable que haya un crecimiento en el tamaño de partícula.

Sabemos que con el tiempo la temperatura que alcanza el sistema va aumentando, si se mantiene en un lapso de tiempo determinado la temperatura se incrementará constantemente, pero al fijar un tiempo total de calentamiento y cumplirlo mediante lapsos de calentamiento de tiempo menor se obtiene una

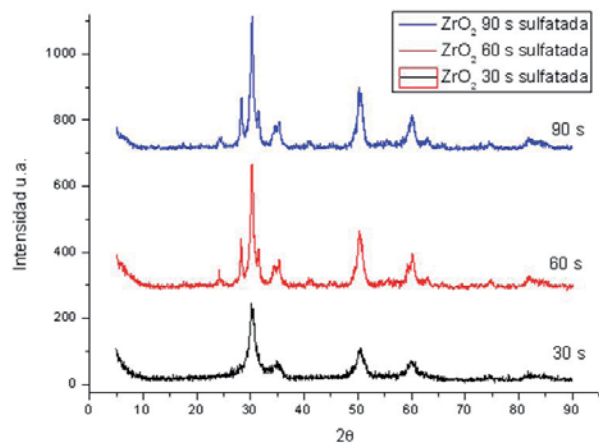


Fig. 7. Difractogramas de la zirconia sintetizada vía microondas sulfatada.

estructura tetragonal (figura 8), ya que no alcanza la temperatura suficiente para sufrir un cambio de fase pero sí la necesaria para obtener una fase definida, en este caso la tetragonal que es la que se obtiene a menores temperaturas a comparación de la monoclinica.

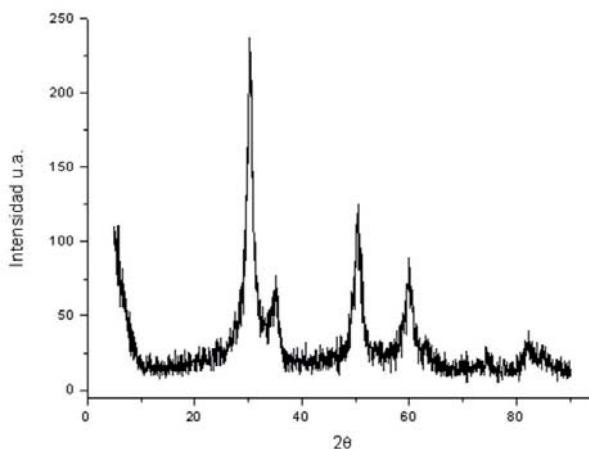


Fig. 8. Difractograma de la zirconia sintetizada vía microondas en 120 s utilizando lapsos de 30 s de calentamiento.

Microscopía electrónica de barrido

La figura 9 es una muestra de síntesis de la zirconia vía microondas en un lapso de tiempo de 30 a 60 s, la cual está sulfatada. Se empleó el software Gatan MicroGraph para hacer análisis de imágenes, se midió el tamaño de las partículas más grandes, las cuales tienen un tamaño promedio de $24.45 \mu\text{m}$ y una desviación estándar de $4.43 \mu\text{m}$.

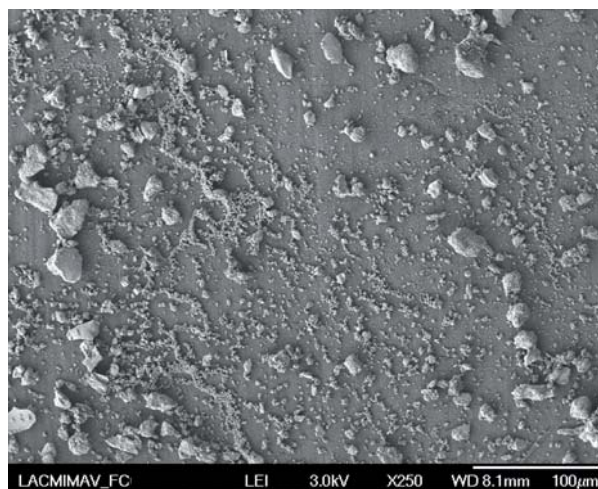


Fig. 9. Zirconia sintetizada vía microondas en un lapso de 30 a 60 s sulfatada, 250X a 3.0kV.

Al aumentar la magnificación a 5000X, se observa que dichas partículas constan de aglomeraciones de cúmulos de partículas de morfología esférica. La figura 10 muestra uno de esos cúmulos de pequeñas partículas de morfología esférica. Se observa una distribución bimodal de tamaño de partícula. Para la distribución mayor el tamaño promedio es de 320.27 nm con una desviación estándar de 36.05 nm. Para las partículas pequeñas el tamaño promedio es de 52.30 nm y una desviación estándar de 5.31 nm.

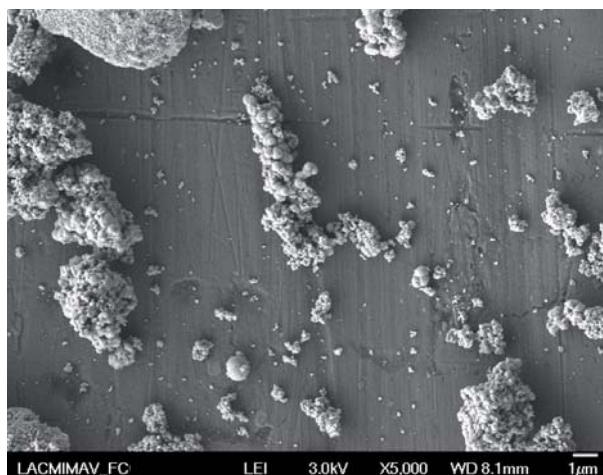


Fig. 10. Zirconia sintetizada vía microondas en un lapso de 30 a 60 s sulfatada, 5000X a 3.0kV.

La figura 11 muestra otro de estos cúmulos de nanopartículas esféricas, este mismo cúmulo se observa a 100000X, estas partículas no están sulfatadas, y tienen un tamaño promedio de 64.28 nm y una desviación estándar de 1.93 nm. Se observa que estos cúmulos constan de nanopartículas esféricas.



Fig. 11. Zirconia sintetizada vía microondas en un lapso de 30 a 60 s, 100000X a 3.0kV.

CARACTERIZACIÓN DEL BODIESEL

Cromatografía de gases

En la figura 12 se muestra el cromatograma de aceite del cual se partió para la síntesis de biodiesel, se observa que se mantiene la línea base y no produce señal.

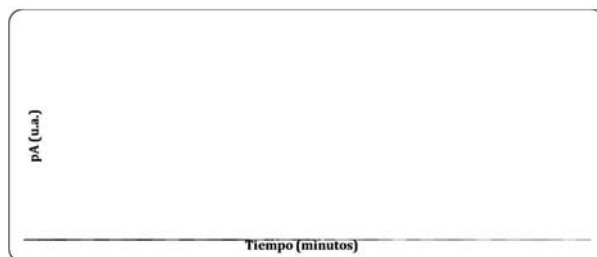


Fig. 12. Cromatograma del aceite utilizado en la síntesis de biodiesel.

En la figura 13 se muestra un cromatograma del biodiesel sintetizado utilizando un catalizador básico (NaOH), este biodiesel fue utilizado como estándar para encontrar los tiempos de retención del biodiesel y observar los picos característicos. El primer pico que aparece en el cromatograma es del etanol utilizado en la reacción. Los picos que aparecen a partir del minuto 17 hasta el 22 conforman los ésteres sintetizados en la reacción, podemos saber que son los ésteres ya que se inyectó una muestra de aceite y la línea base no muestra señal alguna en el período de análisis, podemos decir que el biodiesel en las condiciones mencionadas anteriormente presenta 4 picos característicos.

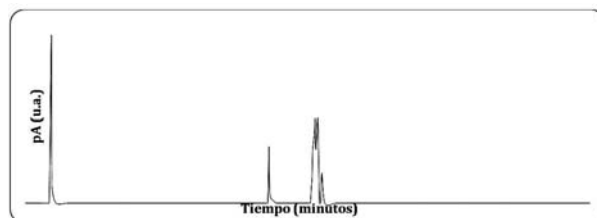


Fig.13. Cromatograma del biodiesel sintetizado con catalizador básico.

A lo largo de la reacción del biodiesel se tomaron muestras a distintos lapsos de tiempo (40, 80 y 120 minutos) y se analizaron para observar cómo progresaba la reacción, en la figura 14 se muestran los cromatogramas y se puede apreciar claramente como los picos característicos del biodiesel aumentan su intensidad al pasar el tiempo demostrando así que se logra la transesterificación del aceite utilizando

la zirconia sulfatada como catalizador. Además de observar que la conversión aumenta con el tiempo se analizó el porcentaje de humedad y la densidad del biodiesel después de haberle dado un tratamiento de secado y se obtuvo una humedad de 0.08% y una densidad de 0.884 g/cm³ las cuales son ligeramente mayores comparadas con el biodiesel sintetizado de manera convencional que tiene una humedad de 0.06% y una densidad de 0.873 g/cm³, según la norma americana ASTM el biodiesel debe estar en un rango de humedad máximo al 0.05% y una densidad de 0.860 a 0.900 g/cm³, esta norma establece las especificaciones en las cuales el biodiesel puede ser utilizado como combustible.

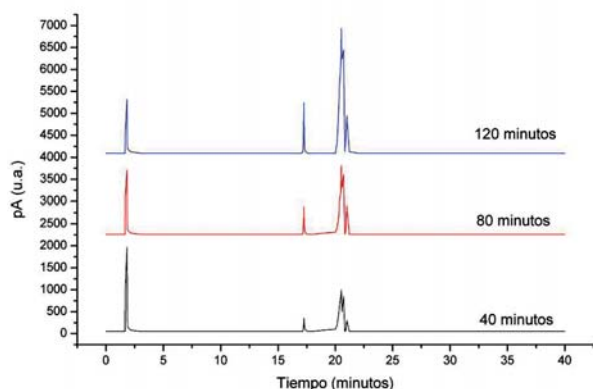


Fig. 14. Cromatogramas del seguimiento de la síntesis de biodiesel utilizando la zirconia sulfatada como catalizador.

En la tabla III, se muestran los rendimientos obtenidos de la síntesis de biodiesel durante 2 horas utilizando como catalizador la zirconia y la zirconia sulfatada con diferentes concentraciones de ácido.

Se observa que la zirconia sin sulfatar tiene un rendimiento bajo, mientras que la zirconia sulfatada a pesar de la disminución de área superficial cataliza la reacción por la acidez que contiene, dando rendimientos superiores al 80% en las mismas condiciones de reacción de la catálisis básica.

Tabla III. Rendimientos de la síntesis de biodiesel.

	Rendimiento (%)
Zirconia	32.3
Zirconia/SO ₄ (0.5 M)	88.6
Zirconia/SO ₄ (1.0 M)	84.8
Zirconia/SO ₄ (1.5 M)	85.2

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero del programa PAICYT IT-152 09.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Kinast, J. A.; Tyson, K. S., Production of biodiesel from multiple feedstocks and properties of biodiesel and biodiesel/diesel blends. Final report; NREL: Golden, CO, (2003).
2. Ma, F. R.; Hanna, M. A., Biodiesel production: a review, *Bioresour. Technol.*, 70, (1999), 1-15.
3. Haas, M. J., The interplay between feedstock quality and esterification technology in biodiesel production, *Lipid Technol.*, 16, (2004), 7-11.
4. Talley, P., Biodiesel, *Render*, (2004).
5. Graboski, M. S.; McCormick, R. L., Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 24, (1998), 125-164.
6. Zappi, M.; Hernandez, R.; Sparks, D.; Horne, J.; Brough, M.; Arora, S. M.; Motsenbocker, W. D., A review of the engineering aspects of the biodiesel industry; Mississippi Biomass Council: Jackson, MS, (2003); p 71.
7. Canakci, M.; Van Gerpen, J., Biodiesel production via acid catalysis, *Trans. ASAE*, 42, (1999), 1203-1210.
8. Canakci, M.; Van Gerpen, J., A pilot plant to produce biodiesel from high free fatty acid feedstocks, *Trans. ASAE*, 46, (2003), 945-954.
9. Canakci, M.; Van Gerpen, J., Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids, *Trans. ASAE*, 44, (2001), 1429- 1436.
10. Demirbas, A., Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and noncatalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey, *Energy Convers. Manage.*, 44, (2003), 2093-2109.
11. Tyagi B., Sidhpuria K., Shaik B., Jasra R.V., Synthesis of nanocrystalline zirconia using sol-gel and precipitation techniques, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, (2006), 8643-8650.
12. Lee† M., Lin H., Thomas J.L., Synthesis of zirconia with nanoporous structure by a

- supercritical carbon dioxide microemulsion route, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 7, (2010), 874-880.
13. Kazemi F., Saberi A., Malek-Ahmadi S., Sohrabi S., Rezaie H.R., Tahriri M., A novel method for synthesis of metastable tetragonal zirconia nanopowders at low temperatures, *Ceramics – Silikáty*, 55, (2011), 26-30.
 14. Thitsartarn W., Kawi S., Transesterification of oil by sulfated Zr-supported mesoporous silica, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50, (2011), 7857–7865.
 15. Tyagi B., Sidhpuria K. B., Shaik B., Jasra R. V., Effect of Zr/Si molar ratio and sulfation on structural and catalytic properties of ZrO₂-SiO₂ mixed oxides, *J Porous Mater*, 17, (2010), 699–709.
 16. Cao Y., Wei H., Xia Z., Advances in microwave assisted synthesis of ordered mesoporous materials, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 19, (2009), s656–s664.
 17. Corma, A.; Rodriguez, M.; Sanchez, N.; Aracil, J., Process for the selective production of monoesters of diols and triols using zeolitic catalysts, WO9413617, (1994).
 18. Perez-Pariente, J.; Diaz, I.; Mohino, F.; Sastre, E., Selective synthesis of fatty monoglycerides by using functionalised mesoporous catalysts, *Appl. Catal.*, 254, (2003), 173-188.
 19. Yadav, G. D.; Nair, J. J., Sulfated zirconia and its modified versions as promising catalysts for industrial processes, *Microporous Mesoporous Mater*, 33, (1999), 1-48.
 20. Wang X., Zhao J., Hou X., He Q., Tang C., Catalytic Activity of ZrO₂ Nanotube arrays prepared by anodization method, *Journal of Nanomaterials*, (2012), 1-5.
 21. Srivastava, A.; Prasad, R., Triglycerides-based diesel fuels, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 4, (2000), 111-133.
 22. Zhang, Y.; Dube, M. A.; McLean, D. D.; Kates, M., Biodiesel production from waste cooking oil: 1, Process design and technological assessment, *Bioresour. Technol*, 89, (2003), 1-16.
 23. Zhang, Y.; Dube, M. A.; McLean, D. D.; Kates, M., Biodiesel production from waste cooking oil: 2, Economic assessment and sensitivity analysis, *Bioresour. Technol*, 90, (2003), 229-240.
 24. Liu, K. S., Preparation of Fatty-Acid Methyl Esters for Gas-Chromatographic Analysis of Lipids in Biological-Materials, *J. Am. Oil Chem Soc.*, 71, (1994), 1179-1187.
 25. Fukuda, H.; Kondo, A.; Noda, H., Biodiesel fuel production by transesterification of oils, *J. Biosci. Bioeng*, 92, (2001), 405-416.
 26. Lutecki M., Solcova O., Werner S., Breitkopf C., Synthesis and characterization of nanostructured sulfated zirconias, *J Sol-Gel Sci Technol*, 53, (2010), 13–20.
 27. Tyagi B., Mishra M. K., Jasra R.V., Solvent free synthesis of acetyl salicylic acid over nano-crystalline sulfated zirconia solid acid catalyst, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 317, (2010), 41–45.
 28. Saravanan K., Tyagi B. Bajaj H. C., Esterification of caprylic acid with alcohol over nano-crystalline sulfated zirconia, *J Sol-Gel Sci Technol*, 62, (2012), 13–17.
 29. Melo Junior C. A. R., Albuquerque C. E. R., Carneiro J. S. A., Dariva C., Fortuny M., Santos A. F., Egues S. M. S, Ramos A. L. D., Solid-acid-catalyzed esterification of oleic acid assisted by microwave heating, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49 (2010), 12135–12139.
 30. Freedman, B.; Pryde, E. H.; T. L., M., Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 61, (1984), 1638-1643.
 31. Rattanaphra D., Harvey A., Srinophakun P., Simultaneous conversion of triglyceride/free fatty acid mixtures into biodiesel using sulfated zirconia, *Top Catal*, 53, (2010), 773–782.
 32. Srinivasan R., De Angelis R. J., Ice G., Davis B. H., Identification of tetragonal and cubic structures of zirconia using synchrotron x-radiation source, *J. Mater. Res.*, 6, (1991), 1287-1292.