



Semnan University



Research Article

Sulfonic acid-functionalized zirconium carbide as a solid acid catalyst for esterification reactions

Ziba Felfelian¹ Mohammad Mahdavi*¹

Department of Chemistry, Malek-Ashtar University of Technology, Shahin-Shahr 83145/115

PAPER INFO

Article history:

Received: 30/Aug/2025

Revised: 06/Dec/2025

Accepted: 06/Jan/2026

Keywords:Solid Acid Carbide Catalyst,
Sulfonated Zirconium,
Esterification,
Ethyl Acetate.

ABSTRACT

A novel heterogeneous solid acid catalyst based on sulfonic acid-functionalized zirconium carbide ($\text{ZrC}@SO_3\text{H}$) was synthesized and comprehensively characterized using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM), Thermogravimetric Analysis (TGA), and acid–base titration. These analyses confirmed the successful incorporation of sulfonic acid groups onto the surface of ZrC . The catalyst was subsequently applied to the esterification of acetic acid with ethanol under mild conditions, yielding ethyl acetate. The results demonstrated that the catalyst exhibited high activity in the esterification reaction. Under optimized conditions, ethyl acetate was obtained within 5 hours with a yield of 91%. The effects of key parameters, including catalyst loading, initial alcohol-to-acid molar ratio, reaction time, and reaction temperature, on the conversion of acetic acid were systematically investigated. The highest conversion was achieved with a catalyst loading of 5 wt%, an ethanol-to-acetic acid molar ratio of 3.5:1, a reaction time of 5 hours, and a reaction temperature of 80 °C. These findings suggest that $\text{ZrC}@SO_3\text{H}$ can serve as an effective alternative to conventional sulfuric acid, thereby mitigating the drawbacks associated with traditional homogeneous acids. Moreover, the catalyst was successfully recycled five times without any significant loss of activity, confirming its excellent stability and consistent performance.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2026.38621.2383>

© 2026 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

*.Corresponding author: Associate Professor of Inorganic Chemistry. Email address: m.mahdavi@mut-es.ac.ir, mahdavi.mut@gmail.com
How to cite this article: Felfelian, Z. & Mahdavi, M. (2026). Electrochemical measurement of the anticancer drug epirubicin in injection and serum samples using a carbon paste electrode modified with NiO/carbon nanotube nanocomposite. *Applied Chemistry Today*, 21(78), 21-36. (in Persian)

سنتز و بررسی عملکرد کاتالیزگر زیرکونیوم کاربید اصلاح شده با گروه‌های اسید سولفونیک در واکنش‌های استری‌سازی به عنوان یک کاتالیزگر اسیدی جامد نوین

زیبا فلفلیان، محمد مهدوی*

دانشکده شیمی کاربردی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شاهین شهر، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۴/۰۶/۰۸	<p>یک کاتالیزگر اسیدی جامد ناهمگن جدید بر پایه‌ی زیرکونیوم کاربید عامل‌دار شده با گروه‌های اسید سولفونیک ($ZrC@SO_3H$) سنتز شد و با استفاده از روش‌های مختلفی شامل طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، طیف‌سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA) و تیتراسیون اسید-باز مورد مشخصه‌یابی قرار گرفت. نتایج این آزمون‌ها اتصال موفقیت‌آمیز گروه‌های اسید سولفونیک به سطح ZrC را تأیید نمودند. این کاتالیزگر در واکنش استری‌سازی اسید استیک با اتانول برای تهیه‌ی اتیل استات تحت شرایط ملایم مورد استفاده قرار گرفت. آزمایش‌ها نشان دادند که این ماده کاتالیزگر، عملکرد بالایی در واکنش‌های استری‌سازی دارد، به طوری که در شرایط بهینه، اتیل استات با بازده ۹۱٪ سنتز شد. تأثیر پارامترهایی همچون مقدار کاتالیزگر، نسبت مولی الکل به اسید، زمان و دمای واکنش بر نرخ تبدیل اسید استیک بررسی گردید. بیشترین میزان تبدیل زمانی حاصل شد که مقدار کاتالیزگر با ۵ درصد وزنی، نسبت مولی اولیه‌ی اتانول به اسید استیک برابر با ۳:۱/۵، مدت زمان واکنش ۵ ساعت و در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد نتیجه واکنش حاصل شد. این نتایج نشان می‌دهند که این کاتالیزگر می‌تواند جایگزینی مناسب برای سولفوریک اسید در فرایندهای استری‌سازی باشد و برخی از معایب مرتبط با استفاده از اسیدهای سنتی را کاهش دهد. همچنین، کاتالیزگر مذکور به مدت پنج چرخه واکنش با موفقیت بازیافت شد و در هر مرحله عملکرد عالی خود را حفظ نمود. عدم افت محسوس در کارایی پس از استفاده‌های مکرر، پایداری عملکرد کاتالیزگر را تأیید می‌کند.</p>
بازنگری مقاله: ۱۴۰۴/۰۹/۱۵	
پذیرش مقاله: ۱۴۰۴/۱۰/۱۶	
کلمات کلیدی:	
کاتالیزگر اسیدی جامد، زیرکونیوم کاربید، سولفون دار کردن، استری‌سازی، اتیل استات.	

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2026.38621.2383>

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

۱- مقدمه

در مقیاس صنعتی تولید مواد شیمیایی، اسیدهای مایع در بسیاری از فرآیندهای کلیدی به عنوان کاتالیزگر اسیدی همگن به کار می‌روند. علی‌رغم راندمان بالای این کاتالیزگرها، ویژگی خوردگی شدید آن‌ها و نیاز به خنثی‌سازی در پایان واکنش، منجر به تولید ضایعات و ایجاد مشکلات زیست‌محیطی می‌شود. در پاسخ به این چالش‌ها، پژوهشگران به بررسی و طراحی کاتالیزگرهای اسیدی جامد نوین پرداخته‌اند که ضمن رفع نگرانی‌های زیست‌محیطی، فرصت‌های جدیدی را برای تسهیل واکنش‌های شیمیایی فراهم می‌سازند. کاتالیزگرهای اسیدی جامد، که زیرمجموعه‌ای از کاتالیزگرهای ناهمگن به‌شمار می‌روند، به دلیل قابلیت بازیافت، استفاده مجدد و سازگاری با محیط زیست مورد توجه قرار گرفته‌اند. سایر مزایای این دسته از کاتالیزگرها شامل کاهش خوردگی

تجهیزات و ارتقای خلوص محصولات نهایی در سنتز مواد شیمیایی است. همچنین این مواد قابلیت جایگزینی با اسیدهای مایع را دارند. تاکنون مواد مختلفی از جمله خاک رس، زئولیت‌ها، اکسیدهای فلزی سولفات، اسیدهای هتروپلی و ترکیبات مشابه به عنوان کاتالیزگرهای اسیدی جامد مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۶-۱]. بر اساس مطالعات اخیر، اعمال گروه‌های اسیدی عاملی مانند SO_3H - بر سطح کاتالیزگر، راندمان واکنش‌های استری‌سازی را به‌طور قابل توجهی افزایش می‌دهد [۴-۶]. اسیدهای جامد سولفون‌شده نظیر اکسیدهای فلزی، اسیدهای آلی و کامپوزیت‌های آنها، توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده‌اند. اصلاح سطح اکسیدهای فلزی با گروه‌های عاملی سولفون‌ه یا سولفات، منجر به افزایش چشمگیر فعالیت کاتالیزگری شده است [۷-۱۱].

اگرچه سولفات زیرکونیوم عملکرد مؤثری به‌عنوان کاتالیزگر اسیدی جامد از خود نشان داده است، اما قیمت بالا و کم‌بود منابع آن، استفاده‌ی گسترده از این ماده را از نظر اقتصادی محدود می‌سازد [۱۲ و ۱۳]. به‌عنوان نمونه، چی و همکارانش از سولفات زیرکونیا برای واکنش آب‌گیری فروکتوز استفاده کردند [۱۴]. و لی و همکارانشان نانومیله‌های TiO_2 سولفات‌شده و نانوکامپوزیت ZrO_2 سولفات‌ه جاسازی‌شده در TiO_2 را سنتز کرده و عملکرد آن‌ها را در واکنش استری‌سازی اسید لوونیک ارزیابی نمودند [۱۵].

همچنین فین و همکارانش نانوکامپوزیت‌های سولفون‌شده زیرکونیا-تیتانیا را برای تولید بیودیزل از اسید پالمیتیک به‌کار بردند که بازدهی بالایی به ترتیب معادل ۹۳٫۱٪ برای $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ و ۸۵٫۱٪ برای $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{@SO}_4^{2-}$ حاصل شد [۱۶]. در شرایط کنونی، توسعه‌ی کاتالیزگرهای اسیدی جامد با ویژگی‌های عملکردی مطلوب برای واکنش‌های مختلف، اهمیت ویژه‌ای یافته است. کاربردهای فلزی، به‌ویژه زیرکونیوم کاربرد، به دلیل ویژگی‌های ساختاری برجسته‌ای همچون مقاومت شیمیایی بالا و استحکام مکانیکی قابل توجه، می‌توانند به‌عنوان بستر مناسبی برای استقرار گروه‌های فعال سطحی مورد استفاده قرار گیرند. علاوه بر این، خصوصیات دیگری نظیر سازگاری با محیط زیست، پایداری حرارتی در شرایط محیطی و مقاومت در برابر تخریب ناشی از تماس با مواد شیمیایی مختلف، جایگاه این ماده را به‌عنوان یک بستر بالقوه برای سنتز کاتالیزگرهای نوین تقویت می‌کند. با توجه به ساختار شیمیایی زیرکونیوم کاربرد و حضور کربن در شبکه بلوری آن، انتظار می‌رود عامل‌دار کردن سطح این ماده با گروه‌های سولفونیک بتواند نسل جدیدی از کاتالیزگرهای اسیدی جامد را معرفی نماید. تاکنون، کاربردهای فلزی سولفون‌شده به‌عنوان کاتالیزگر اسیدی به‌طور جدی سنتز یا مطالعه نشده‌اند. زیرکونیوم کاربرد، دارای خواص مکانیکی و شیمیایی برجسته‌ای از جمله سختی بالا، رسانایی الکتریکی مناسب، نقطه ذوب زیاد، پایداری حرارتی و مقاومت در برابر خوردگی است [۱۷-۲۱].

در این پژوهش، برای اولین بار پتانسیل استفاده از نانوذرات زیرکونیوم کاربرد اصلاح شده با گروه‌های اسید سولفونیک به‌عنوان کاتالیزگر اسیدی جامد در واکنش استری‌سازی اسید استیک با اتانول به‌منظور تولید اتیل‌استات مورد بررسی قرار گرفته است. تمام مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش از شرکت مرک تهیه شدند و بدون انجام فرآیند خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند. این مواد شامل تولوئن (۹۹/۹٪)، زیرکونیوم تتراکلرید (۹۸٪)، سولفوریک اسید (۹۸٪)، استیک اسید گلاسیال (۹۹/۵٪)، اتانول (۹۹/۸٪)، سدیم هیدروکسید (۹۸٪) و فلز سدیم (۹۹٪) بودند.

۲- بخش تجربی

ساختار بلوری و فازهای نانوپودر زیرکونیوم کاربرد با استفاده از دستگاه Bruker D8 ADVANCE و تکنیک پراش اشعه ایکس (XRD) تعیین گردید. الگوهای پراش اشعه ایکس تک‌فام در محدوده زاویه‌ای $2\theta = 10-80^\circ$ ، با استفاده از دستگاه X'Pert PMD (PHILIPS) و تابش $\text{Cu K}\alpha$ با طول موج $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ثبت شدند. همچنین، داده‌های XRD با منبع اشعه $\text{Cu K}\alpha$ مدل X-90 در ولتاژ ۴۵ کیلوولت و جریان ۱۰۰ میلی‌آمپر جمع‌آوری شدند. اسکن‌های XRD با سرعت ۴ درجه در دقیقه و وضوح زاویه‌ای ۰/۰۵ درجه انجام شد. مساحت سطح، حجم منافذ و توزیع اندازه منافذ نمونه‌های کاتالیزگری با استفاده از روش BET چندنقطه‌ای محاسبه شدند. پیش از آزمون جذب فیزیکی N_2 ، نمونه‌ها به مدت ۳ ساعت در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد تحت خلأ (۸۴/۶۷۵ کیلوپاسکال) گاززدایی شدند. آنالیزهای BET با دستگاه Micromeritics ASAP 2020 انجام شد. برای شناسایی گروه‌های عاملی موجود بر سطح زیرکونیوم کاربرد، از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) بهره‌گیری شد. طیف‌ها با دستگاه NICOLET-6700 ثبت گردیدند و نمونه‌ها با استفاده از قرص KBr خشک آماده‌سازی شدند. طیف‌سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS) جهت تعیین نوع پیوندها و بررسی تغییرات شیمیایی ناشی از فرآیند سولفون دار کردن روی سطح زیرکونیوم کاربرد مورد استفاده قرار گرفت. آنالیز حرارتی (TGA) نیز برای بررسی پایداری حرارتی نمونه‌ها انجام شد؛ به طوری که نمونه‌هایی با جرم تقریبی ۹/۱۵ میلی‌گرم از دمای محیط تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد با نرخ گرمایش ۱۰ درجه سانتی‌گراد در دقیقه تحت تجزیه قرار گرفتند. آرگون با جریان ۵۰ میلی‌لیتر بر دقیقه به‌عنوان گاز حامل به کار گرفته شد. مطالعات ریخت‌شناسی نانوذرات با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) Philips XL30 انجام شد. شناسایی محصولات حاصل از واکنش‌های استری‌سازی نیز با سیستم کروماتوگرافی گازی Agilent مجهز به ستون موئین HP-5 با ابعاد ۳۰ متر \times ۰/۳۲ میلی‌متر \times ۰/۲۵ میکرومتر صورت پذیرفت.

۲-۱- تیتراسیون اسید-باز

به‌منظور اندازه‌گیری مقدار اسید باقی‌مانده در محلول اتیل‌استات سنتز شده، آزمون تیتراسیون اسید-باز انجام شد. برای تهیه محلول ۰،۰۱ مولار هیدروکسید سدیم، مقدار ۰،۰۴ گرم از ماده جامد در آب مقطر رقیق گردید و حجم نهایی محلول با استفاده از بالن حجمی به ۱۰۰۰ میلی‌لیتر رسانده شد. برای تعیین دقیق غلظت محلول هیدروکسید سدیم، از سدیم هیدروژن فتالات

به‌عنوان استاندارد اولیه استفاده شد و تیتراسیون استانداردسازی صورت گرفت. در ادامه، این محلول جهت اندازه‌گیری اسید باقی‌مانده در محلول مورد نظر، در حضور شناساگر فنل‌فتالین، مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲- اصلاح سطحی و عامل‌داری با سولفونیک اسید

برای تهیه زیرکونیوم کاربرد، ۴٫۸۲ گرم (۰٫۰۲ مول) تتراکلرید زیرکونیوم و ۲٫۲۳ گرم (۰٫۰۱ مول) نفتالین در حداقل حجم تولوئن، در یک راکتور فولادی تحت جریان گاز آرگون، مخلوط شدند. سپس، مقدار ۱٫۹۵ گرم (۰٫۰۸۴ مول) سدیم به‌عنوان عامل کاهنده به واکنش‌گرها اضافه گردید و مخلوط به مدت ۶۰ دقیقه هم‌زده شد. در ادامه، دما تا ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد در اتمسفر آرگون افزایش یافت و سیستم به مدت ۶۰ دقیقه در این دما حرارت داده شد، که منجر به تشکیل جامد سیاه‌رنگ همراه با آزادسازی ناگهانی بخارات تولوئن گردید. پس از پایان واکنش، سیستم تحت همان اتمسفر تا دمای محیط سرد شد. محصولات واکنش پس از خردشدن، از راکتور خارج و با آب مقطر روی صافی شسته شدند تا نمک سدیم کلرید (NaCl) از پودر سیاه حذف شود. جهت اطمینان از حذف کامل NaCl، محلول صاف‌شده با نقره نیترات آزمایش شد. در نهایت، پودر حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت شرایط خلأ خشک گردید. برای سنتر نانوکاتالیزگر زیرکونیوم کاربرد عامل‌دار شده با اسید سولفونیک $ZrC@SO_3H$ ۱ گرم (۰٫۰۰۹ مول) زیرکونیوم کاربرد با ۵٫۴۹ گرم (۰٫۰۵۵ مول) سولفوریک اسید غلیظ مخلوط شد تا مخلوطی خمیر مانند تشکیل شود. سپس این خمیر به مدت ۴ ساعت در آون آزمایشگاهی تا دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد تا گروه‌های SO_3H روی زیرکونیوم کاربرد تشکیل شوند. پس از خنک شدن، مخلوط واکنش در ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر ریخته شد، از طریق کاغذ صافی فیلتر شد و تا رسیدن محلول به pH خنثی شسته شد تا اسید اضافی حذف شود و کاتالیزگر رسوب کند. سپس نانوکاتالیزگر زیرکونیوم کاربرد سولفون شده در دمای اتاق خشک شد. بازده محصول ۹۰٪ بود.

۲-۳- استری شدن اسید استیک با استفاده از نانوکاتالیزگر $ZrC@SO_3H$

فرایند استری شدن اسید استیک در یک بالن ته‌گرد ۲۵۰ میلی‌لیتری تحت شرایط رفلکس در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. در این آزمون، مقادیر مختلفی از نانوپودر زیرکونیوم کاربرد سولفون شده ($ZrC@SO_3H$) به‌عنوان کاتالیزگر، نسبت‌های متفاوتی از اتانول به اسید استیک (وزنی/وزنی)، و زمان‌های واکنش متغیر مورد بررسی قرار گرفتند. به‌عنوان نمونه، ۲۳/۰۳ گرم (۰/۴۹ مول) اتانول، ۶ گرم (۰/۰۹۹ مول) اسید استیک و ۱/۴۵ گرم $ZrC@SO_3H$ معادل ۵٪ وزنی نسبت به مجموع واکنش‌دهنده‌ها، به مدت ۳ ساعت تحت رفلکس در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد واکنش داده شدند. برای بررسی اثر عوامل مختلف بر عملکرد سنتر، طراحی آزمایش با استفاده از روش طراحی مرکب مرکزی - (Central Composite Design) صورت گرفت. در این طرح، متغیرهای مؤثر شامل زمان واکنش، نسبت مولی اتانول به اسید استیک، و درصد وزنی کاتالیزگر جامد $ZrC@SO_3H$ در نظر گرفته شدند. جدول ۱ واکنش‌های انجام‌شده تحت شرایط مختلف آزمایش را خلاصه

می‌کند. پس از تکمیل واکنش، مخلوط تا دمای محیط سرد گردید. جداسازی کاتالیزگر با استفاده از فیلتراسیون (کاغذ صافی) انجام شد و بازده واکنش با استفاده از کروماتوگرافی گازی (GC) اندازه‌گیری شد. پیش از تزریق نمونه به ستون GC، باقیمانده اسید استیک واکنش‌نداده توسط بی‌کربنات سدیم خنثی گردید. طیف GC حاصل، حضور ترکیب‌هایی از اتیل استات و اتانول را نشان داد. بر اساس نتایج حاصل از جدول ۱ و طراحی آزمایش CCD، آزمون‌های تکمیلی جهت تعیین شرایط بهینه برای استری‌سازی اسید استیک با استفاده از کاتالیزگر $ZrC@SO_3H$ انجام گرفت.

جدول ۱: طراحی آزمایش واکنش استری شدن اسید با کاتالیزگر $ZrC@SO_3H$

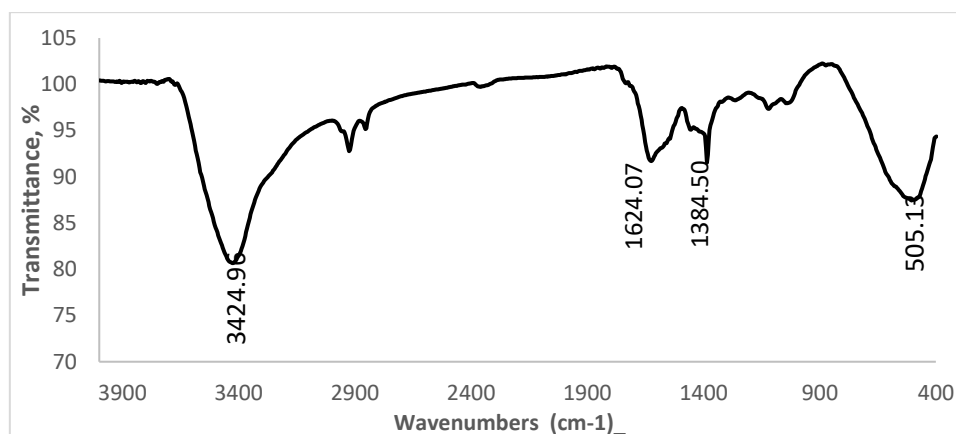
شماره آزمون	درصد وزنی کاتالیزگر	نسبت مولی اتانول به اسید استیک	زمان (ساعت)
۱	۱	۲:۱	۴
۲	۱	۲:۱	۶
۳	۱	۳/۵:۱	۵
۴	۱	۵:۱	۴
۵	۱	۵:۱	۶
۶	۳	۲:۱	۵
۷	۳	۳/۵:۱	۴
۸	۳	۳/۵:۱	۵
۹	۳	۳/۵:۱	۶
۱۰	۳	۵:۱	۵
۱۱	۵	۲:۱	۴
۱۲	۵	۲:۱	۶
۱۳	۵	۳/۵:۱	۵
۱۴	۵	۵:۱	۴
۱۵	۵	۵:۱	۶

۳- بحث

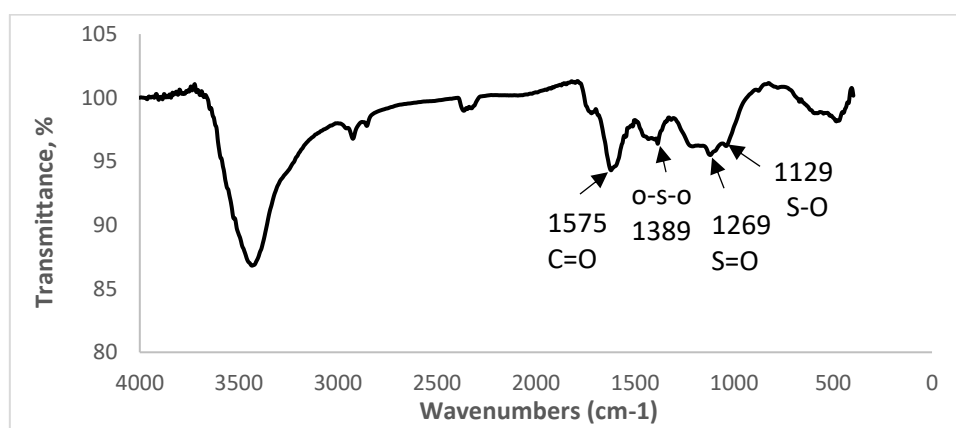
۳-۱- مشخصه‌یابی کاتالیزگر

طیف FT-IR ثبت شده برای کاتالیزگر $ZrC@SO_3H$ نشان‌دهنده چندین باند جذب در محدوده عدد موج ۴۰۰-۴۰۰۰ cm^{-1} است (شکل ۱). باندهای مشاهده شده در 554 و 970 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند $Zr-O$ بوده و به ساختار زیرکونیوم در ترکیب نسبت داده می‌شوند. علاوه بر این، حضور باندهای مشخص در 1125 و 1269 cm^{-1} به ترتیب نشان‌دهنده ارتعاشات کششی پیوندهای $S-O$ و $S=O$ در گروه‌های عاملی سولفونیک ($-SO_3H$) می‌باشد. همچنین، باند جذب در ناحیه 1393 cm^{-1} با ارتعاشات پیوند $O-S-O$ مرتبط است که وجود گروه‌های سولفات را تأیید می‌کند. باند بسیار قوی در ناحیه 3400 cm^{-1} به ارتعاشات گروه‌های $-OH$ مربوط بوده و احتمالاً ناشی از حضور گروه‌های کربوکسیلیک اسیدی است. این یافته حاکی از اکسید شدن سطحی کربن در نانوذرات ZrC می‌باشد. همچنین، باند مشاهده شده در 1575 cm^{-1} به ارتعاشات کششی پیوند $C=O$ گروه‌های کربوکسیلیک در ساختار اسید جامد $ZrC@SO_3H$ نسبت داده شد [۲۱-۲۳].

a.



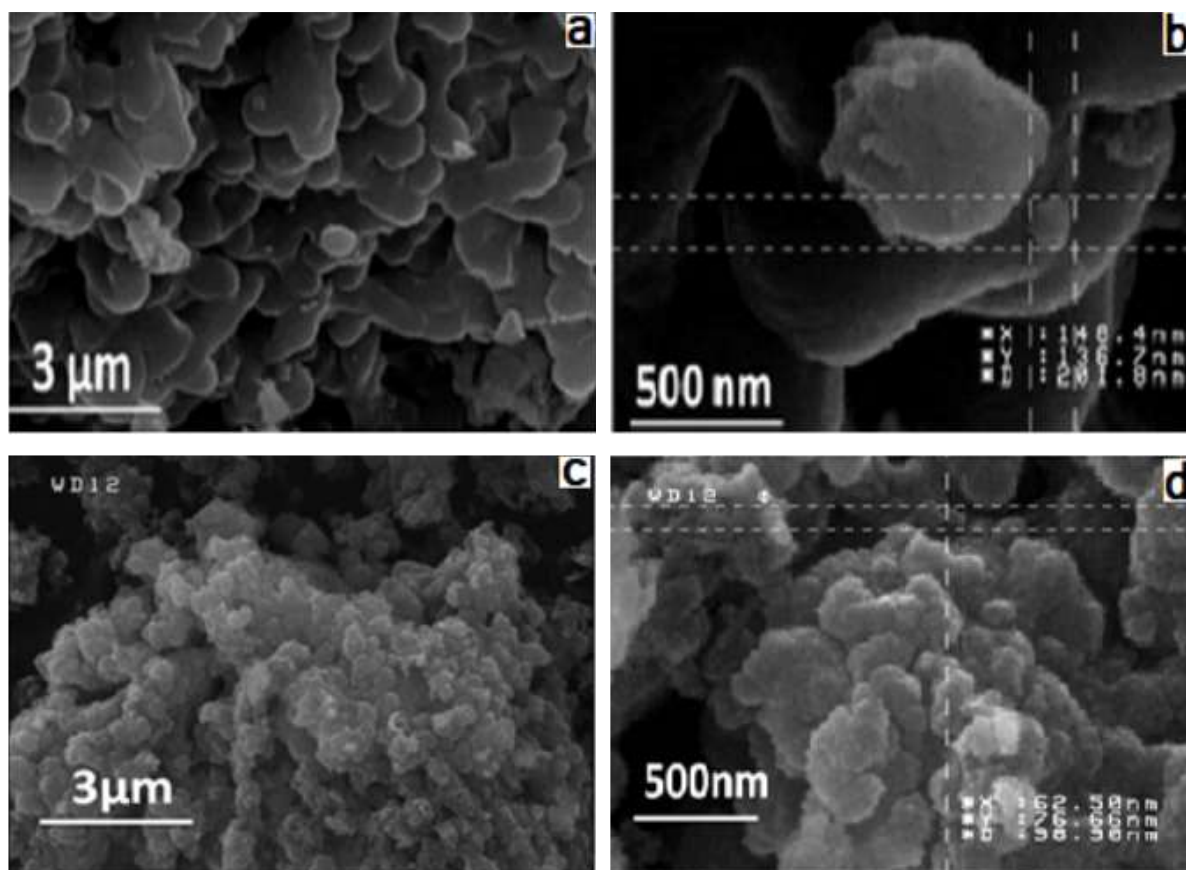
b.



شکل ۱: طیف فرسرخ ZrC a) و ZrC@SO₃H b)

۳-۲- بررسی ریخت شناسی کاتالیزگر ZrC@SO₃H با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

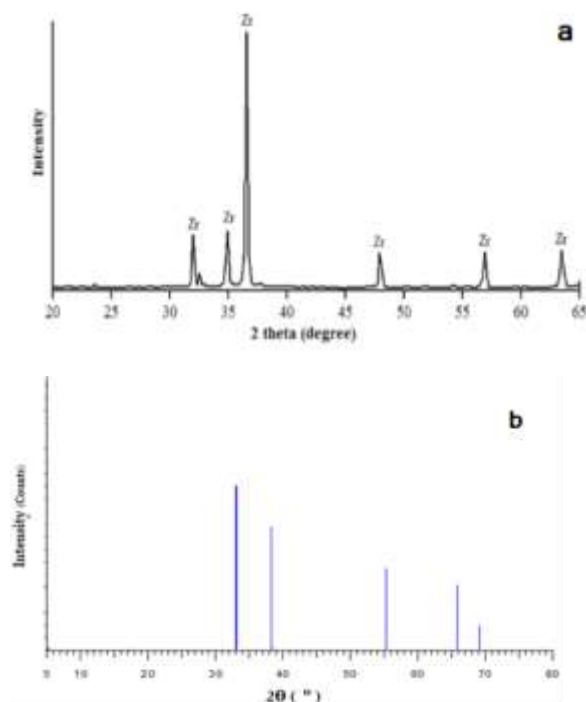
تغییرات ریخت شناسی سطح کاتالیزگر ZrC@SO₃H با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد ارزیابی قرار گرفت. در تصاویر مربوط به زیرکونیوم کاربرد قبل از سولفون دار شدن، نانوذرات با چگالی بالایی و آرایش یکنواخت مشاهده شدند. پس از انجام واکنش سولفون دار شدن، تغییرات قابل توجهی در فرم و ساختار نانوذرات به دلیل اکسید شدن سطحی ایجاد شد. نانوذرات حاصل به صورت توده های آگلومره از ذرات کوچکتر ظاهر گردیدند. در بزرگنمایی تا ۵۰۰ نانومتر، افزایش چسبندگی و تجمع بیشتر ذرات به وضوح قابل مشاهده بود. نحوه آرایش ذرات شامل تجمعات کروی، شبه کروی، و ساختارهای آگلومره شده بوده که بیانگر تغییرات ساختاری ناشی از عامل دارسازی است. این ساختار بدست آمده، همگن بودن سطح را نشان می دهد. (شکل ۲).



شکل ۲: تصاویر میکروسکوپ الکترونی ZrC (a و b) و ZrC@SO₃H (c و d)

۳-۳- تحلیل الگوی پراش XRD نانوکاتالیزگر ZrC@SO₃H

الگوی پراش مشاهده شده مشابه الگوهای استاندارد ZrC بوده و به منظور تحلیل کیفی فاز موجود در زیرکونیوم کاربید، با پایگاه داده مرکز بین‌المللی داده‌های پراش (ICDD) مقایسه شد. الگوی XRD به دست آمده با شماره استاندارد ۱۱-۰۱۱۰ از کمیته مشترک داده‌های پراش پودر (JCPDS) برای ZrC تطبیق داده شد. در شکل ۳، باندهای بازتاب در زوایای ۳۴٫۶°، ۳۵٫۲°، ۵۰٫۲°، ۵۰٫۷°، ۵۹٫۲°، ۶۰٫۱° و ۶۳٫۷° مشاهده شدند که به زیرکونیوم کاربید نسبت داده می‌شوند. این نتایج نشان می‌دهد هسته داخلی ذرات از جنس زیرکونیوم کاربید بوده و سطح آن گروه‌های سولفونیک اسید تشکیل شده است [۲۴]. این تغییر سطحی بیانگر واکنش در سطح ذرات و تبدیل آن‌ها به گروه‌های ZrC@SO₃H است. علاوه بر این، وجود باندهایی در زوایای ۲۴٫۱°، ۲۸٫۲°، ۳۲٫۵°، ۳۴٫۲°، ۴۹٫۳°، ۵۰٫۶° و ۵۵٫۵° نشان‌دهنده حضور فاز مونوکلینیک ZrO₂ در نمونه است. هنگام سنتز کاربید فلزی زیرکونیوم به روش کربوترمال، بخشی از ترکیب زیرکونیوم تترا کلرید، قبل واکنش، در تماس با رطوبت هوا هیدرولیز شده و به فرم زیرکونیوم اکسی کلراید، تبدیل می‌شود که بعداً این ترکیب در اثر حرارت دچار تغییرات شیمیایی شده و نهایتاً به اکسید زیرکونیوم تبدیل می‌شود. در فرایند واکنش، ابتدا هیدروکسید زیرکونیوم و به دنبال آن اکسید زیرکونیوم تشکیل می‌شود و در دمای واکنش به صورت فاز مونوکلینیک ظاهر می‌شود.



شکل ۳: الگوی پراش اشعه ایکس ZrC و ZrC@SO₃H

آنالیز عنصری کاتالیزگر در جدول ۲ نشان داده شده است.

جدول ۲: آنالیز عنصری کاتالیزگر ZrC@SO₃H

H	S	O	C	Zr	(%) ماده
۰/۰۴۹	۰/۸۱	۳/۶۲	۱۰/۹۱	۸۴/۶۱	ZrC-SO ₃ H

نتایج آنالیز جذب گاز BET برای نانوذرات سنتز شده نشان داد که سطح ویژه کاتالیزگر ZrC@SO₃H برابر با ۶۲٫۸۷ متر مربع بر گرم ($m^2 \cdot g^{-1}$) و قطر متوسط منافذ آن ۱۷٫۲۲۹ نانومتر محاسبه گردید (جدول ۳).

جدول ۳: آنالیز BET کاتالیزگر ZrC@SO₃H

• BET plot			
• V _m	•	• 19/387	• [cm ³ (STP) g ⁻¹]
• a _s BET	•	• 84/381	• [m ² g ⁻¹]
• C	•	• 223/44	•
• Total pore volume(p/p ₀ =0.990)	•	• 0/2507	• [cm ³ g ⁻¹]
• Mean pore diameter	•	• 11/883	• [nm]

۳-۴- بررسی مقدار گروه های سولفونیک (-SO₃H)

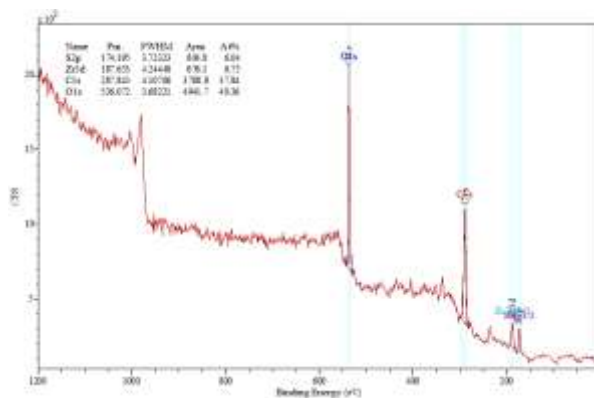
مقدار گروه های اسیدی (-SO₃H) موجود در کاتالیزگرهای سنتز شده با استفاده از روش تیتراسیون اسید-باز همراه با آنالیز پتانسیومتری در شرایط بهینه، برابر با ۱۹٫۷ میلی اکی والان در هر گرم تعیین گردید. در طول فرآیند تیتراسیون، از شیکر و دستگاه pH متر برای کنترل هم زدن و اندازه گیری دقیق pH بهره گرفته شد. پس از انجام مراحل شستشو و فیلتراسیون با آب

مقطر و دی کلرومتان، سوسپانسیونی شامل ۰,۰۴ گرم از کاتالیزگر و ۵۰ میلی لیتر آب مقطر در یک بشر ۲۵۰ میلی لیتری تهیه و در سرعت معین هم زده شد. سپس نمونه با محلول ۰,۰۱ مولار سدیم هیدروکسید (NaOH) تیترا شد [۲۵].

۳-۵- آنالیز سطحی کاتالیزگر $ZrC@SO_3H$

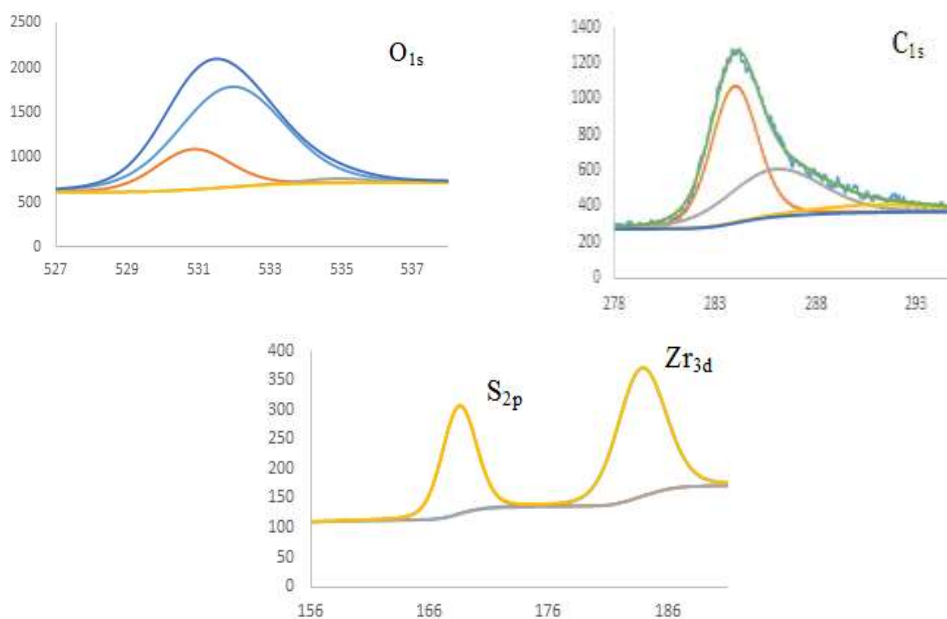
آنالیز طیف سنجی XPS توسط دستگاه مدل PHI 5700 (Physical Electronics) به منظور بررسی ترکیب سطحی و نوع پیوندهای موجود بر سطح کاتالیزگر انجام شد. اندازه گیری طیفی در محدوده انرژی اتصال ۰ تا ۱۳۰۰ الکترون ولت صورت گرفت. شکل ۴ طیف مربوط به زیر کونیوم کاربرد عامل دار شده پس از فرآیند سولفونه دار شدن، را نمایش می دهد که در آن باندهای $O1s$ و $C1s$ در انرژی های اتصال ۵۳۶ و ۲۸۹ الکترون ولت مشاهده می شوند. جداسازی پیک های هم پوشان^۱ طیف $Zr\ 3d$ منجر به شناسایی دو باند در حدود ۱۷۹ و ۱۸۶ الکترون ولت گردید که به ترتیب به $Zr\ 3d_{5/2}$ و $Zr\ 3d_{3/2}$ اختصاص دارند [۲۶]. [۲۷]. باند ۱۷۹ الکترون ولت به یون $Zr(IV)$ متصل به اکسیژن در ساختار $Zr-O-SO_2H$ و باند ۱۸۶ الکترون ولت به $Zr(IV)$ متصل به کربن نسبت داده می شود. جداسازی پیک های هم پوشان طیف $C1s$ نیز حضور پیوند $Zr-C$ را در انرژی اتصال eV ۲۸۸ تأیید نمود. باند مربوط به $S2p$ در انرژی اتصال eV ۱۷۴ دیده شد که با ساختار $Zr-O-S$ ($Zr-O-SO_2H$) مرتبط است. این باند در مقایسه با گروه های سولفات، انرژی بالاتری دارد که به چگالی انرژی بیشتر پیوند $S-O$ در گروه های سولفونیک نسبت داده می شود. شکل ۴ نشان می دهد که کاتالیزگر فاقد گروه های سولفات نوع $Zr-O-SO_3H$ می باشد، چرا که باند $S2p$ این گروه عاملی باید در انرژی های اتصال پایین تری ظاهر گردد [۲۸]. پس از عمل آوری سطحی با H_2SO_4 ، بخش عمده ی سطح کاتالیزگر توسط گروه های $ZrC@SO_3H$ اشباع شده است، در حالی که در نواحی عمقی تر، ساختار غالب همان زیر کونیوم کاربرد است. همچنین، مشاهده سیگنال $O1s$ در انرژی eV ۵۳۶ به روشنی وجود لایه سولفونه شده حاوی اکسیژن را تأیید می کند.

a.



¹ Deconvolution

b.



شکل ۴: طیف XPS از کاتالیزگر $ZrC@SO_3H$ و طیف های O_{1s} , C_{1s} , Zr_{3d} , S_{2p}

۳-۶- بررسی تأثیر عوامل واکنش بر عملکرد کاتالیزگر $ZrC@SO_3H$

در این مطالعه، سه متغیر کمی شامل زمان واکنش، نسبت مولی اتانول به اسید استیک و درصد وزنی کاتالیزگر $ZrC@SO_3H$ به عنوان عوامل مؤثر بر تبدیل واکنش در نظر گرفته شدند. جدول ۴ خلاصه ای از شرایط مختلف واکنش ها را ارائه می دهد. پس از پایان هر واکنش، مخلوط به دمای محیط سرد شد، سپس کاتالیزگر از محلول فیلتر گردید. میزان تبدیل پیش ماده، از طریق اندازه گیری غلظت اتیل استات تشکیل شده، تعیین شد. برای این منظور، مقدار استیک اسید باقیمانده در مخلوط واکنش توسط محلول استاندارد سدیم هیدروکسید (NaOH) مورد تیتراسیون قرار گرفت.

جدول ۴: بازده واکنش های استری شدن با استفاده از $ZrC@SO_3H$

شماره آزمون	درصد کاتالیزگر	نسبت مولی اتانول به اسید استیک	زمان (ساعت)	درصد وزنی اتیل استات
شاهد	-	۱۰:۱	۵	۱۵/۲
۱	۱	۲:۱	۴	۲۴/۵
۲	۱	۲:۱	۶	۶۷/۳
۳	۱	۳/۵:۱	۵	۶۸/۴
۴	۱	۵:۱	۴	۶۷/۸
۵	۱	۵:۱	۶	۶۲/۶
۶	۳	۲:۱	۵	۶۷/۰
۷	۳	۳/۵:۱	۴	۶۸/۹
۸	۳	۳/۵:۱	۵	۶۹/۳
۹	۳	۳/۵:۱	۶	۷۲/۰
۱۰	۳	۵:۱	۵	۷۳/۶
۱۱	۵	۲:۱	۴	۶۶/۶

۵۶/۳	۶	۲:۱	۵	۱۲
۹۰/۴	۵	۳/۵:۱	۵	۱۳
۸۹/۳	۴	۵:۱	۵	۱۴
۸۱/۳	۶	۵:۱	۵	۱۵

۳-۷- ارزیابی عملکرد کاتالیزگر $ZrC@SO_3H$ در فرآیند استری شدن

عملکرد کاتالیزگر $ZrC@SO_3H$ با توجه به مدت زمان واکنش و مقدار کاتالیزگر مصرفی در سنتز اتیل استات مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج حاصل، زمان بهینه برای واکنش استری شدن در بازه ۴ تا ۶ ساعت منجر به دستیابی به راندمان مطلوب گردید. جدول ۵ تأثیر زمان‌های مختلف واکنش را بر درصد تبدیل اسید استیک و اتانول به اتیل استات نشان می‌دهد.

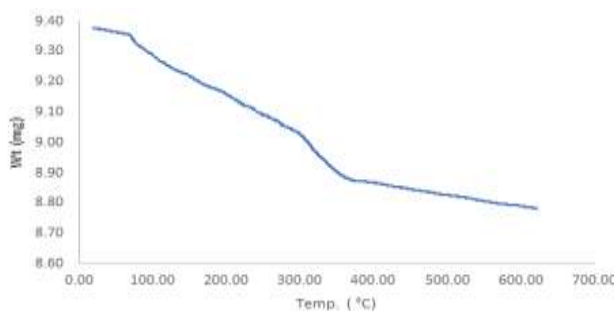
جدول ۵: استری شدن استیک اسید با کاتالیزگر $ZrC@SO_3H$ تحت شرایط بهینه*

زمان (ساعت)	۱	۳	۵	۷
درصد تبدیل	۵۰/۷	۷۸/۲	۹۰/۱	۸۶/۱

* شرایط واکنش؛ نسبت مولی اتانول به اسید استیک ۱:۳،۵؛ درصد وزنی کاتالیزگر ۵ درصد وزنی، دمای واکنش ۸۰ درجه سانتیگراد.

۳-۸- آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA) کاتالیزگر $ZrC@SO_3H$

آنالیز TGA برای بررسی پایداری حرارتی کاتالیزگر $ZrC@SO_3H$ در بازه دمایی ۳۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. در مرحله‌ی نخست، کاهش وزن مربوط به تبخیر رطوبت سطحی جذب‌شده در بازه‌ی دمایی ۳۰ تا ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده شد. با افزایش دما از ۱۲۰ تا حدود ۴۳۰ درجه سانتی‌گراد، افت وزنی به تجزیه تدریجی گروه‌های اسید سولفونیک منتسب می‌شود. در نهایت، در دمای حدود ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد، کاهش وزن متوقف شده و نمونه به پایداری حرارتی نسبی و وزن ثابت می‌رسد (شکل ۵).



شکل ۵: آنالیز TGA از کاتالیزگر $ZrC@SO_3H$

۳-۹- مقایسه عملکرد کاتالیزگر $ZrC@SO_3H$ با سایر کاتالیزگرهای اسیدی در سنتز اتیل استات

جدول ۶ به مقایسه چند کاتالیزگر مختلف، از جمله $ZrC@SO_3H$ ، در فرآیند سنتز اتیل استات می‌پردازد. بر اساس داده‌های تجربی، کاتالیزگر $ZrC@SO_3H$ از لحاظ نسبت مولی واکنش‌دهنده‌ها، دمای واکنش، و زمان فرآیند شرایط بهینه‌ای را فراهم

نموده است. این نتایج حاکی از آن اند که $ZrC@SO_3H$ قابلیت مناسبی به عنوان یک کاتالیزگر جامد اسیدی برای واکنش های استری سازی دارد.

جدول ۶: مقایسه عملکرد کاتالیزگرهای مختلف اسیدی در واکنش استری سازی

کاتالیزگر	نسبت استیک اسید: اتانول	دما (°C)	درصد وزنی کاتالیزگر	زمان (ساعت)	درصد تبدیل
ZrC@SO ₃ H	۳/۵:۱	۸۰	۵	۵	۹۰/۴
ZnO/H β zeolites ^{۳۵}	۲:۱	۹۵	-	۲	۴۲
Carbon-based solid acid ^{۳۶}	۱:۲	۶۵	۲	۲	۴۸
Graphene oxide ^{۳۷}	۱:۴	۱۲۰	۱	۶	۹۰
TiO ₂ -NP ^{۳۸}	۸:۱	۱۵۰	۱۰	۸	۸۷

۳-۱۰- مقایسه اسیدیته کاتالیزگر $ZrC@SO_3H$ با کربن فعال و اسید سولفوریک

در جدول ۷، میزان اسیدیته کاتالیزگر $ZrC@SO_3H$ با کربن فعال و H_2SO_4 مورد مقایسه قرار گرفته است. به منظور تکمیل این مقایسه، اسیدیته کربن فعال نیز اندازه گیری و در جدول ارائه شد.

جدول ۷: مقایسه میزان اسیدیته $ZrC@SO_3H$ ، H_2SO_4 و کربن فعال (میلی اکی والان در گرم)

ماده	میلی اکی والان در گرم
H ₂ SO ₄	۲۰
ZrC@SO ₃ H	۰/۵۸۲
کربن فعال	۱۰ * ۹ / ۱۷

بررسی های تجربی نشان داد که کاتالیزگر $ZrC@SO_3H$ ، به عنوان یک اسید جامد، از فعالیت کاتالیزگری قابل توجهی برخوردار است و قابلیت بازیابی و استفاده مجدد بدون کاهش معنی دار عملکرد را دارد. پس از پایان هر چرخه واکنش، این کاتالیزگر با استفاده از اتانول و دی اتیل اتر شست و شو داده شده، در دمای محیط خشک می شود و برای واکنش های بعدی مورد استفاده قرار می گیرد. یافته های این مطالعه حاکی از آن است که کاتالیزگر $ZrC@SO_3H$ تا پنج بار استفاده مجدد را بدون بروز کاهش قابل توجه در عملکرد کاتالیزگری یا پدیده لیچینگ، به خوبی تحمل می کند (جدول ۸).

جدول ۸: قابلیت استفاده مجدد از کاتالیزگر $ZrC@SO_3H$ برای واکنش استری شدن

شماره بازیافت	۱	۲	۳	۴	۵
بازده (درصد)	۹۱/۸	۹۱/۲	۹۰/۷	۹۰/۱	۹۰/۱

نسبت مولی اتانول به اسید استیک: ۳،۵:۱، کاتالیزگر ۵ درصد وزنی، دما ۸۰ درجه سانتیگراد، زمان واکنش ۵ ساعت.

۴- نتیجه گیری

استفاده از کاتالیزگرهای ناهمگن اسیدی در فرایندهای شیمیایی به دلیل مزایایی چون حذف نیاز به خنثی سازی پس از واکنش، سهولت جداسازی و قابلیت استفاده مجدد، از اهمیت بالایی برخوردار است. یکی از واکنش های کلیدی در این حوزه، تولید اتیل استات از طریق واکنش استری شدن است که به علت کاربرد گسترده اش در صنایع دارویی، آرایشی و غذایی، جایگاه ویژه ای دارد. در این پژوهش، تهیه و به کارگیری اسید جامد $ZrC@SO_3H$ به عنوان کاتالیزگر ناهمگن در واکنش بین اسید استیک و

اتانول مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که این کاتالیزگر فعالیت کاتالیزگری بالایی داشته و در شرایط بهینه—شامل نسبت مولی الکل به اسید ۳،۵:۱، زمان واکنش ۵ ساعت و مقدار کاتالیزگر ۵٪ وزنی، منجر به دستیابی به بازدهی حدود ۹۱٪ در تولید اتیل استات گردید. عملکرد مؤثر، پایداری حرارتی، امکان بازیافت و سازگاری زیست‌محیطی کاتالیزگر $ZrC@SO_3H$ حاکی از پتانسیل بالای آن در کاربردهای صنعتی و جایگزینی مناسب برای کاتالیزگرهای سنتی با اثرات زیست‌محیطی منفی است.

۵- فهرست منابع و ماخذ

- [1] Sheldon, R.A., & Downing, R.S. (1999). Heterogeneous catalytic transformations for environmentally friendly production. *Applied Catalysis A: General*, 189, 163-183.
- [2] Mitsutani, A. (2002). Future possibilities of recently commercialized acid/base-catalyzed chemical processes. *Catalysis Today*, 73, 57-63.
- [3] Shanmugam, S., Viswanathan, B., & Varadarajan, T.K. (2004). Esterification by solid acid catalysts—a comparison. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 223, 143–147.
- [4] Basari, H., & Ghaani, N. (2024). Homogeneous and new heterogeneous developed catalysts for the production of biodiesel from the waste canola cooking oil. *Applied Chemistry Today*, 19(73), 227–240. (in persian)
- [5] Parak, S., Nikseresht, A., & Karami, M. A. (2023). Biodiesel production by a novel composite of Fe (III)-based MOF and phosphomolybdic acid as an efficient and heterogeneous catalyst. *Applied Chemistry Today*, 18(67), 31–50. (in persian)
- [6] Sajadi, M., Momeni, A. R., & Samimi, H. (2025). Magnetic Zinc hydrogen salt of phosphotungstic acid: an efficient catalyst for the one-pot synthesis of 4-H pyrans derivatives. *Applied Chemistry Today*, 19(70), 109–116. (in persian)
- [7] Liu, T., Li, Z., Li, W., Shi, C., & Wang, Y. (2013). Preparation and characterization of biomass carbon-based solid acid catalyst for the esterification of oleic acid with methanol. *Bioresource Technology*, 133, 618–621.
- [8] Lou, W.-Y., Guo, Q., Chen, W.-J., Zong, M.-H., Wu, H., & Smith, T. J. (2011). A highly active bagasse-derived solid acid catalyst with properties suitable for production of biodiesel. *ChemSusChem*, 5(8), 1533–1541.
- [9] Tao, M.-L., Guan, H.-Y., Wang, X.-H., Liu, Y.-C., & Louh, R.-F. (2015). Fabrication of sulfonated carbon catalyst from biomass waste and its use for glycerol esterification. *Fuel Processing Technology*, 138, 355–360.
- [10] Shafiq, I., Shafique, S., Akhter, P., Yang, W., & Hussain, M. (2020). Recent developments in alumina supported hydrodesulfurization catalysts for the production of sulfur-free refinery products. *Catalysis Reviews*, 64(1), 1–86.

- [11] Zhang, W., & Zhang, S. (2024). Catalysts: Combinatorial heterogeneous catalysis. *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*, 5, 729–737.
- [12] Lu, H., Xie, J., Wu, X., Ma, Q., Cheng, J., & Li, Z. (2022). Highly efficient Friedel-Crafts acylation of veratrole over TiO₂-SnO_x solid solution. *Applied Catalysis A: General*, 648, 118922.
- [13] Wu, J., Jin, D., Ren, X., Cao, D., Wu, K., & Xu, H. (2024). Copper-induced formation of Lewis acid sites enhancing sulfated zirconia catalyzed i-butane normalization. *Journal of Catalysis*, 432, 115400.
- [14] Khorsi Damghani, F., Pourmousavi, S. A., & Kiyani, H. (2020). Starch-derived magnetic nanoparticles (Fe₃O₄@C-SO₃H): Synthesis, Characterization and Its application on the preparation of dihydropyrano[c]chromenes, 2-Amino-3-cyano-4H-pyrans and 2-amino-4H-chromenes derivatives. *Applied Chemistry Today*, 14(53), 109–124. (in persian)
- [15] Kiss, A. A., Dimian, A. C., & Rothenberg, G. (2006). Solid acid catalysts for biodiesel production-Towards sustainable energy. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 348(1), 75–81.
- [16] Yadav, G. D., & Nair, J. J. (1999). Sulfated zirconia and its modified versions as promising catalysts for industrial processes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 33(1), 1–48.
- [17] Clark, J. H., Dekamin, M. G., & Moghaddam, F. M. (2002). Genuinely catalytic Fries rearrangement using sulfated zirconia. *Green Chemistry*, 4(4), 366–368.
- [18] Clark, J. H., Monks, G. L., Nightingale, D. J., Price, P. M., & White, J. F. (2000). A new solid acid-based route to linear alkylbenzenes. *Journal of Catalysis*, 193(2), 348–350.
- [19] Krishnan, M. G., Rajkumar, S., & Devasagar, T. (2024). The sustainable prospect of biodiesel production: Transformative technologies, catalysts from bio-wastes, and techno-economic assessment. *Materials Today: Proceedings*.
- [20] Salvi, B. L. (2022). Transesterification methods. In A. K. Agarwal, A. P. Singh, & L. M. Das (Eds.), *Production of Biodiesel from Non-Edible Sources* (pp. 117–151). Academic Press.
- [21] Bazyar, Z., Baluchi, N., & Zarei, M. (2017). Synthesis and characterization of palladium stabilized silicon carbide as a heterogeneous photocatalyst in Heck coupling reaction under visible light irradiation. *Applied Chemistry Today*, 20(75), 31–48.
- [22] Pandey, S., Narayanan, I., Selvaraj, R., & Varadavenkatesan, T. (2024). Biodiesel production from microalgae: A comprehensive review on influential factors, transesterification processes, and challenges. *Fuel*, 367, 131547–131565.
- [23] Vasic, K., Podrepšek, G. H., Knez, Ž., & Leitgeb, M. (2020). Biodiesel production using solid acid catalysts based on metal oxides. *Catalysts*, 10(2), 237–257.
- [24] Mazaheri, H., Ong, H. C., Amini, Z., Masjuki, H. H., Mofijur, M., Su, C. H., Badruddin, I. A., & Khan, T. M. Y. (2021). An overview of biodiesel production via calcium oxide based catalysts: Current state and perspective. *Energies*, 14(14), 3950–3973.

- [25] Baik, Y., Lee, K., & Choi, M. (2024). Catalytic conversion of triglycerides into diesel, jet fuel, and lube base oil. *Chinese Journal of Catalysis*, 58, 15–24.
- [26] Vu, T. H. T., Nguyen, M. H., & Nguyen, M. D. (2019). Synthesis of acidic heterogeneous catalysts with high stability based on graphene oxide/activated carbon composites for the esterification of lactic acid. *Journal of Chemistry*, 2019, Article ID 2962.
- [27] Geng, L., Wang, Y., Yu, G., & Zhu, Y. (2011). Efficient carbon-based solid acid catalysts for the esterification of oleic acid. *Catalysis Communications*, 13(1), 26–30.
- [28] Sirsam, R., Hansora, D., & Usmani, G. A. (2016). A mini-review on solid acid catalysts for esterification reactions. *Journal of The Institution of Engineers (India): Series E*, 97(2), 167–195.
- [29] Testa, M. L., Parola, V. L., Mesrar, F., Ouanji, F., Kacimi, M., Ziyad, M., & Liotta, L. F. (2019). Use of zirconium phosphate-sulphate as acid catalyst for synthesis of glycerol-based fuel additives. *Catalysts*, 9(2), Article 148.
- [30] Lee, D. (2013). Preparation of a sulfonated carbonaceous material from lignosulfonate and its usefulness as an esterification catalyst. *Molecules*, 18(7), 8168–8180.
- [31] Basahel, S. N., Ali, T. T., Mokhtar, M., & Narasimharao, K. (2015). Influence of crystal structure of nanosized ZrO₂ on photocatalytic degradation of methyl orange. *Nanoscale Research Letters*, 10, Article 73.
- [32] Tsunekawa, S., Asami, K., Ito, S., Yashima, M., & Sugimoto, T. (2005). XPS study of the phase transition in pure zirconium oxide nanocrystallites. *Applied Surface Science*, 252(5), 1651–1656.
- [33] Jiménez-Morales, I., Santamaría-González, J., Maireles-Torres, P., & Jiménez-López, A. (2011). Calcined zirconium sulfate supported on MCM-41 silica as acid catalyst for ethanolysis of sunflower oil. *Applied Catalysis B: Environmental*, 103(1), 91–98.
- [34] Binti, N. A., & Alias, M. (2021). Non-catalytic and solvent-free esterification of acetic acid with ethanol using coiled flow inverter for ethyl ethanoate synthesis in food industry.
- [35] Nagvenkar, A., Naik, S., & Fernandes, J. (2015). Zinc oxide as a solid acid catalyst for esterification reaction. *Catalysis Communications*, 65, 20–23.
- [36] Tang, X., & Niu, S. (2019). Preparation of carbon-based solid acid with large surface area to catalyze esterification for biodiesel production. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 69187–195.
- [37] Gao, X., Zhu, S., & Li, Y. (2015). Graphene oxide as a facile solid acid catalyst for the production of bioadditives from glycerol esterification. *Catalysis Communications*, 62, 48–51.
- [38] Essamlali, Y., Larzek, M., Essaid, B., & Zahouily, M. (2017). Natural phosphate supported titania as a novel solid acid catalyst for oleic acid esterification. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(20), 5821–5832.