

AVALIAÇÃO CATALÍTICA DO TiO₂ DOPADO COM EURÓPIO NA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÓLEO DE SOJA

Izabelle Lizziane Temóteo de Albuquerque¹; Thales Filipe Barbosa de Moura¹; Allana Layla Costa do Nascimento¹; Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa¹.

¹ Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais - izabelleliz@hotmail.com

RESUMO

Este estudo objetivou avaliar o efeito da dopagem de európio na estrutura e na morfologia do TiO₂ e seu desempenho como catalisador na esterificação metílica do óleo de soja. Os catalisadores foram sintetizados por meio do método de Pechini e dopados com európio em 2, 6 e 10 %, em mol. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), distribuição granulométrica e análise textural. As reações de esterificação foram conduzidas a 180 °C, razão molar óleo/álcool 1:12, 2% de catalisador e tempo de reação 1 h. Os resultados das caracterizações por DRX indicaram a formação da fase majoritária anatásio, e traços da fase secundária rutilo, exceto as amostras TiO₂ e TiO₂ dopado com 2% de európio que foram monofásicas apresentando apenas a fase única anatásio. De acordo com a análise textural foi observado que a dopagem interfere na área superficial do catalisador. Os resultados das reações de esterificação mostraram que o catalisador TiO₂ obteve conversão em torno de 87% e que a dopagem favoreceu um aumento na conversão catalítica de 66% para 80%, indicando que os íons európio tornam o catalisador mais ativo, porém ainda muito próximo da conversão obtida sem dopagem. Palavras-chave: TiO₂, európio, fotocatalisador, biodiesel.

1. INTRODUÇÃO

O principal processo para a produção de biodiesel é o da transesterificação em meio alcalino devido ao rendimento, tempo de reação e viabilidade econômica [Madhuvilakku e Madhuvilakku, 2013; Go et al., 2016]. O catalisador e o álcool mais empregados nessa rota são o hidróxido de potássio (KOH) e o metanol, respectivamente [Feyzi e Shahbazi, 2015]. Esse processo é muito sensível ao elevado teor de ácidos graxos livres, o que provoca um menor rendimento do biodiesel.

Afim de minimizar o baixo rendimento do biodiesel, é necessário a etapa de

esterificação para a conversão dos ácidos graxos em ésteres. O método mais comum é a utilização de catalisadores ácidos, como ácido sulfúrico (H₂SO₄).

O processo de produção de biodiesel em duas etapas permite a produção de biodiesel a partir de óleos com alto teor de ácidos graxos livres, como óleos residuais, de frituras e óleos crus. No entanto, para isso utiliza-se muito metanol, gerando resíduos aquosos de difícil tratamento e corrosão nos equipamentos o que leva a um alto custo com manutenção desses equipamentos [Aranda et al., 2008; Corro et al., 2010].

Estudos mostram que um processo fotocatalítico apresenta-se como rota

alternativa para o processo de esterificação visando a alta conversão dos ácidos graxos em ésteres em um menor período de tempo. Neste caso, a utilização de catalisadores heterogêneos diminui o efeito da corrosão, facilita a separação do catalisador da solução e conseqüentemente a reutilização do catalisador. Como exemplos de catalisadores heterogêneos temos a sílica pré-tratada ($\text{SiO}_2\cdot\text{HF}$) [Corro et al., 2013], óxido de nióbio (Nb_2O_5) [Aranda, 2009], zeólitas [Aranda, 2009], ferritas magnéticas do tipo O $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [Araújo, 2015] e os óxidos de titânio e zircônia [Santos, 2015; Salinas et al., 2012].

Corro et al.[2013] realizaram a etapa de esterificação no óleo de *Jatropha curcas* em metanol, utilizando ZnO como catalisador. Obtiveram um teor de 96% em ésteres com 4h de reação, proporção em massa de catalisador:óleo de 15% e razão molar metanol:óleo de 12:1.

Entre os fotocatalisadores investigados, o TiO_2 se apresenta como o mais adequado por apresentar características como: biologicamente e quimicamente inerte, apresenta resistência à corrosão química, tem baixo custo e não tóxico. Além de ser ativado pela radiação UV natural (sol). No entanto, na esterificação de ácidos graxos ainda é muito pouco estudada.

A atividade fotocatalítica é influenciada por fatores tais como: 1) a área específica, 2) fase cristalina, 3) presença de defeitos na superfície, presença de dopantes, o tamanho de partículas agregadas. Assim, algumas estratégias podem ser utilizadas a fim de aumentar a atividade fotocatalítica, principalmente por meio de alterações na superfície específica da partícula e a utilização de substâncias de dopantes como íons metálicos ou íons lantanídeos, substâncias capazes de transferir carga ao semicondutor. Assim catalisadores com elevada área superficial pode gerar um melhor desempenho fotocatalítico.

Neste trabalho propomos avaliar o catalisador do tipo TiO_2 dopado com diferentes concentrações de európio na reação de esterificação do óleo de soja.

2. METODOLOGIA

2.1. Síntese dos catalisadores

O TiO_2 puro e dopado com 2, 6 e 10%, em mol, de európio foram sintetizadas pelo método Pechini [1967] na proporção ácido/metálico de 3:1. Numa síntese típica, o ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$) foi dissolvido em 200 mL de água deionizada e em seguida adicionado o isopropóxido de titânio ($\text{Ti}\{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\}_4$) e óxido de európio (Eu_2O_3) sob agitação constante e temperatura de 70°C.



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

Ao ocorrer dissolução completa, foi adicionado o etilenoglicol ($C_2H_6O_2$) (na proporção ácido/etilenoglicol, em massa/volume de 0.6) e aumentado a temperatura para $150^\circ C$, até a formação da resina, a qual foi pirolisada num forno mufla (modelo 3P-S da EDG Equipments) a $400^\circ C$ por 1 hora e taxa de aquecimento de $10^\circ C/min$. Em seguida, a resina foi desaglomerada num almofariz de ágata e peneirada em malha 325 ABNT (abertura $45\mu m$), para depois ser calcinada por 1 hora à $500^\circ C$ e mesma taxa de aquecimento.

As nanopartículas foram caracterizadas por: difração de raios-X (DRX), num difratômetro (D2 PHASE da Bruker), para determinação das fases formadas e tamanho de cristalito. O tamanho de cristalito foi calculado a partir do alargamento de raios-X (d_{311}), mediante a deconvolução da linha de difração secundária do cério policristalino (utilizado como padrão) e a distribuição granulométrica no analisador de nanopartículas SZ-100 series (HORIBA Scientific).

A análise textural foi realizada em analisador de área superficial e tamanho de poro Quantachrome Nova 3200e, sendo possível obter a área de superfície específica, o volume de poros (total e de microporo), o diâmetro de poros e sua distribuição. As amostras foram secas em estufa sem

circulação de ar a $150^\circ C$ por 12 h e, posteriormente, sob vácuo no equipamento, a $300^\circ C$ por 3 h. A área de superfície específica foi determinada pelo método BET, que se baseia nos dados da isoterma de adsorção na faixa de pressão relativa (P/P_0) de 0,05 a 0,30. O diâmetro e a distribuição de poros foram determinados com o método de BJH e o volume poroso pela quantidade de nitrogênio adsorvido a P/P_0 igual a 0,99.

2.2. Testes catalíticos

As reações químicas de esterificação foram conduzidas em um reator de aço inox, o qual encapsula um copo de borossilicato de volume útil de 80 mL, pressurizado. Os testes catalíticos foram conduzidos sob os seguintes parâmetros: temperatura de $180^\circ C$, razão óleo de soja:álcool de 1:12, com 2% em massa de catalisador em relação ao ácido graxo, no tempo de 1 hora.

Os produtos obtidos foram analisados em cromatógrafo a gás Varian 450c, com detector de ionização de chamas (FID), coluna capilar de fase estacionária Varian Select Biodiesel Glycerides + RG (Ultimetal) ($15 m \times 0,32 mm \times 0,45 \mu m$). A temperatura inicial para a injeção foi de $100^\circ C$ e a do forno foi de $180^\circ C$. O detector opera na temperatura de $380^\circ C$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

www.conepetro.com.br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

A Figura 1 ilustra os difratogramas de raios X dos catalisadores TiO_2 puro (TP) e dopado com európio nas percentagens 2% (TE2), 6% (TE6) e 10% (TE10). Pode-se observar que todas as amostras apresentaram a formação da fase majoritária anatásio (COD7206075), e traços da fase secundária rutilo (COD9001681), exceto as amostras TP e TE2 que foram monofásicas apresentando apenas a fase única anatásio.

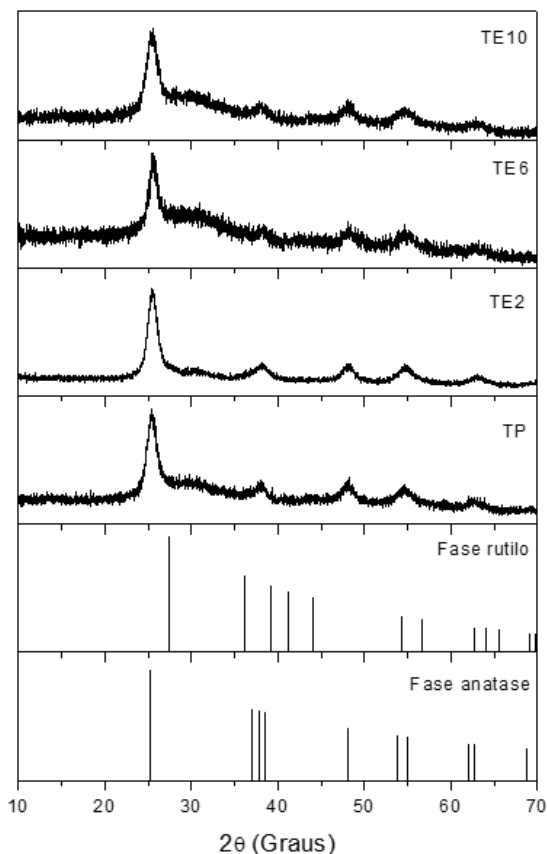


Figura 1: DRX das amostras estudadas: TiO_2 puro (TP) e TiO_2 dopado com európio, TE2, TE6 e TE10.

Segundo a literatura não existe uma temperatura fixa para a transformação da fase

anatásio em rutilo e sim, uma faixa de transformação que vai desde 450 a 1175°C, e em geral a transformação é influenciada pelo método de processamento, presença de impurezas ou aditivos e pela atmosfera utilizada durante o processamento [Zuo et al., 2006]. Um outro fator que pode ter influenciado na presença da segunda fase é a diferença dos raios iônicos dos íons Eu^{3+} (0,94 Å) e dos íons de Ti^{2+} (0,60 Å).

A Tabela 1 mostra a cristalinidade obtida e o tamanho de cristalito para o $d_{(hkl)}$ de maior intensidade para as amostras estudadas. Verifica-se uma diminuição da cristalinidade quando é comparado o TiO_2 puro e o dopado. Isto se deve provavelmente ao fato que o ión európio distorce a rede do TiO_2 quando é inserido nela.

Tabela 1: Cristalinidade (C) e tamanho de cristalito (TC) obtidos a partir do DRX das amostras estudadas.

Amostras	C (%)	TC (nm)
TP	70,65	14,22
TE2	62,60	15,92
TE6	36,60	24,22
TE10	28,40	45,70

Para o tamanho de cristalito, os valores indicam materiais com características de partículas em escala nanométrica. Isto é comprovado pelos valores de tamanho de cristalito determinados na faixa de 14 a 45 nm. Também observa-se que o tamanho de

cristalito aumenta à medida que o íon de európio entra na rede.

A distribuição do tamanho dos diâmetros esféricos das partículas das amostras de TiO₂ pura e dopada na faixa de 10 a 10.000 nm é apresentada nas Figuras 2, 3, 4 e 5. Observa-se que para todas as amostras apresentam um comportamento simétrico e monomodal. A Tabela 2, mostra os resultados das distribuições granulométrica das amostras de TiO₂ puro e dopado.

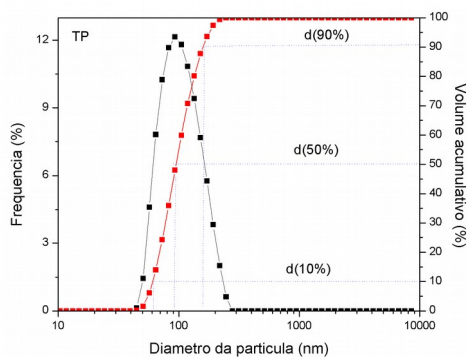


Figura 2: Análise granulométrica para TP.

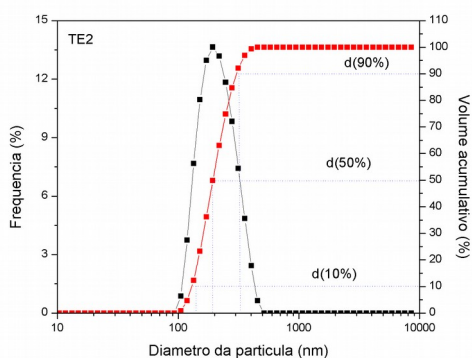


Figura 3: Análise granulométrica para TE2.

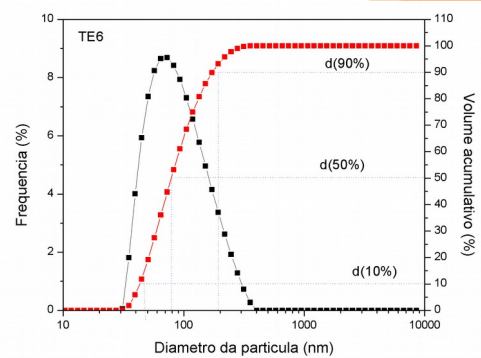


Figura 4: Análise granulométrica para TE6.

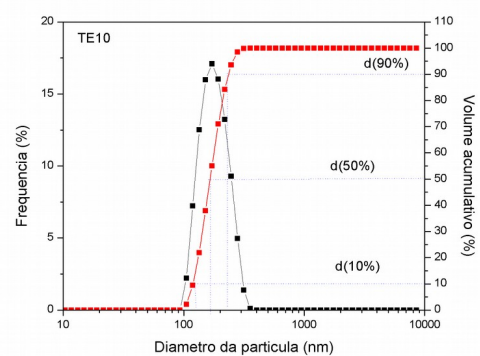


Figura 5: Análise granulométrica para TE10.

Tabela 2 - Valores de diâmetro a 10%, 50%, 90 % para as amostras de TiO₂ puro e dopado.

Amostras	D(10%) nm	D (50%) nm	D (90%) nm
TP	61,49	91,63	159,74
TE2	140,00	193,46	326,31
TE6	46,80	78,93	193,46
TE10	126,61	166,65	230,29

De acordo com os resultados descritos na Tabela 2, observa-se que o tamanho dos diâmetros das partículas sofre uma variação crescente desde o início a D (10 %) até D (90 %).

Como apresentado na Tabela 3, a variação do tamanho médio dos diâmetros de

partículas (TMP), mostrou que o TP teve um decréscimo de 44,73 % em relação a TE2, 58,48% em relação a TE6 e 109,89% em relação a TE10. Isto pode ser justificado pelo fato do európio adentrar nos espaços entre os poros, adsorvendo na superfície da partícula.

Tabela 3 - Variação do tamanho médio dos diâmetros de partículas (TMP), para as amostras de TiO₂ puro e dopado.

Amostras	TMP (nm)
TP	77,80
TE2	112,6
TE6	123,30
TE10	163,30

Na Tabela 4, os resultados da área superficial específica (A_{BET}), volume (V_p) e diâmetro de poro (D_p), obtidos a partir da análise textural, são apresentados.

Tabela 4 – Resultados obtidos a partir da análise textural.

Amostras	A_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	V_p ($cm^3.g^{-1}$)	D_p (nm)
TP	29,76	0,067	5,90
TE2	20,76	0,045	6,18
TE6	13,89	0,022	8,40
TE10	9,65	0,010	10,56

Com relação à análise textural dos catalisadores, verificou-se que o catalisador TE10 apresentou menor área de superfície específica e volume de poros, cerca de $9,65 m^2.g^{-1}$ e $0,010 cm^3.g^{-1}$, respectivamente.

Verifica-se que a adição de európio no TiO₂, interferiu na redução da área de superfície específica, o que, conseqüentemente, aumentou o tamanho de partícula, reduzindo assim o volume do poro e aumentando o diâmetro do poro. Esse aumento do diâmetro do poro é significativamente benéfico para os resultados da conversão catalítica, pois aumenta o acesso das moléculas aos sítios ativos do catalisador.

As amostras de biodiesel foram caracterizadas por cromatografia gasosa para verificação do teor de éster e os resultados estão apresentados na Figura 6. Analisando todos os catalisadores tem-se que o catalisador TP apresentou maior conversão em relação aos catalisadores dopados com európio. Quando analisa-se apenas os catalisadores dopados observa-se que a medida que aumenta-se a percentagem de európio na matriz tem-se um aumento na conversão de ésteres.

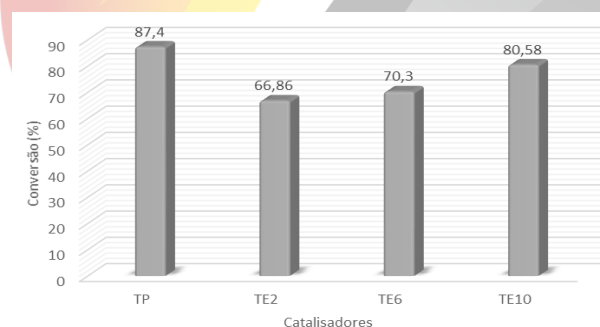


Figura 6: Resultados da conversão em ésteres.

4. CONCLUSÕES



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

A síntese pelo método Pechini foi eficiente para obtenção dos catalisadores de TiO_2 e TiO_2 dopado com 2, 6 e 10%, em mol de európio. A dopagem com európio na rede do TiO_2 apresentou alterações estruturais das amostras, em que o TiO_2 apresentou tamanho de cristalito menor que as amostras dopadas. A presença do európio causou mudanças estruturais e essas mudanças, possivelmente, foram essenciais na conversão catalítica. Ambos catalisadores apresentaram conversões na esterificação do óleo de soja, com valores muito próximos.

Os testes preliminares, aqui mostrados, indica um catalisador promissor para o uso em reações de esterificação metílica do óleo de soja, necessitando de testes em diferentes condições.

5. AGRADECIMENTOS

O apoio financeiro dos órgãos de fomento, MCTI/CNPq, CAPES e CNPq.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARANDA, D.A.G.; GONÇALVES, J.A.; PERES, J.S.; RAMOS, A.L.D.; DE MELO Jr, C.A.R.; ANTUNES, O.A.C.; FURTADO, N.C.; TAFT, C.A. *The Use of Acids, Niobium Oxide, and Zeolite Catalysts for Esterification Reactions*. Journal Physical Organic Chemical v. 22, p. 709-716, 2009.
- ARANDA, D.A.G.; SANTOS, R.T.P.; TAPANES, N.C.O.; RAMOS, A.L.D.; ANTUNES, O.A.C. *Acid-catalyzed Homogeneous Esterification Reaction for Biodiesel Production From Palm Fatty Acids*. Catalyses Letters. v. 122, p. 20-25, 2008.
- ARAÚJO, N. O.; DANTAS, J.; PEREIRA, K. R. O.; COSTA, A. C. F. M. *Síntese de Ferrita do Tipo $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e Utilização Como Catalisador em Reação de Esterificação do Óleo de Soja Para Obtenção de Biodiesel*. Anais CONEPETRO, v. 1, n.1, 2015.
- CORRO, G.; PAL, U.; TELLEZ, N. *Biodiesel Production From Jatropha Curcas Crude Oil Using ZnO/SiO_2 Photocatalyst For Free Fatty Acids Esterification*. Applied Catalysis B: Environmental. v. 129, p. 39-47, 2013.
- CORRO, G.; TELLEZ, N.; AYALA, E.; MARINEZ-AYALA, A. *Two-step Biodiesel Production From Jatropha Curcas Crude Oil Using SiO_2 .HF Solid Catalyst For FFA Esterification Step*. Fuel. v. 89, p. 2815-2821, 2010.
- FEYZI, M.; SHAHBAZI, E. *Catalytic Performance and Characterization of Cs–Ca/SiO₂–TiO₂ Nanocatalysts For Biodiesel Production*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. v. 404-405, p.131-138, 2015.
- GO, A. W.; SUTANTO, S.; ONG, L. K.; TRAN-NGUYEN, P. L.; ISMADJI, S.; JU, Y. *Developments in in-situ (Trans) esterification For Biodiesel Production: A Critical Review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 60, p. 284-305, 2016.
- MADHUVILAKKU, R.; PIRAMAN, S. *Biodiesel Synthesis by TiO_2 -ZnO Mixed Oxide Nanocatalyst Catalyzed Palm Oil Transesterification Process*. Bioresource Technology, v. 150, P. 55-59, 2013
- PECHINI, M.P., U.S. Patent 3.330.697, 1967.

www.conepetro.com.br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

SALINAS, D.; ARAYA, P.; GUERRERO, S.
*Study of Potassium-supported TiO₂ Catalysts
for the Production of Biodiesel.* Applied
Catalysis B: Environmental. v. 117–118, p.
260–267, 2012

SANTOS, P. T. A.; ARAÚJO, P. M. A. G.;
SILVA, A.S; SILVA, F.N.; COSTA, A. C. F.
M. *Avaliação Catalítica dos Espinélios
ZnAl₂O₄ e ZnAl_{1,5}Eu_{0,1}O₄ na
Transesterificação Metílica do Óleo de Soja.*
Cerâmica. v.61, n.357, 2015.



www.conepetro.com
.br

(83) 3322.3222
contato@conepetro.com.br