

# Avaliação catalítica dos espinélios $ZnAl_2O_4$ e $ZnAl_{1,9}Eu_{0,1}O_4$ na transesterificação metílica do óleo de soja

## *(Catalytic evaluation of $ZnAl_2O_4$ and $ZnAl_{1,9}Eu_{0,1}O_4$ spinels in the methanol transesterification of soybean oil)*

P. T. A. Santos, P. M. A. G. Araújo, A. S. Silva, F. N. Silva, A. C. F. M. Costa

Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB, Brasil 58109-970

patyquimica@hotmail.com, pascally.guerra@yahoo.com.br, adriano.santana@ccta.ufcg.edu.br, fnilson.s@hotmail.com, anacristina@dema.ufcg.edu.br

### Resumo

Este estudo objetivou avaliar o efeito da dopagem de európio na estrutura e na morfologia do espinélio  $ZnAl_{1,9}Eu_{0,1}O_4$  e seu desempenho como catalisador na transesterificação metílica do óleo de soja. Os pós do espinélio  $ZnAl_{1,9}Eu_{0,1}O_4$  foram sintetizados por meio da reação de combustão e caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia de absorção óptica na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura e análise termogravimétrica. As reações de transesterificação foram conduzidas a 160 e 180 °C, razão molar óleo/álcool 1:15, 2% de catalisador e tempo de reação 3 h. Os resultados das caracterizações por DRX e FTIR indicaram a fase espinélio do aluminato e duas bandas de absorção entre 450 e 700  $cm^{-1}$ , características da estrutura de espinélio. Os resultados das reações de transesterificação mostraram que a dopagem de  $ZnAl_2O_4$  com 0,1 mol de európio favoreceu um aumento na conversão catalítica de 15,8% para 68,7%, indicando que os íons európio tornam o catalisador mais ativo. Aumentando a temperatura da reação de 120 para 180 °C promoveu um aumento considerável na conversão catalítica de 18,4 para 68,7%, utilizando o catalisador dopado com európio. A conversão do catalisador reutilizado  $ZnAl_{1,9}Eu_{0,1}O_4$  mostrou uma redução em cerca de 31% quando foi utilizado pela terceira vez.

**Palavras-chave:** combustão, alcoólise, zinco aluminato, európio, biodiesel.

### Abstract

This study aimed to evaluate the effect of Eu doping on the structure and morphology of the  $ZnAl_{1,9}Eu_{0,1}O_4$  spinel and its performance as catalyst in methyl transesterification of soybean oil. The catalyst materials were synthesized by the combustion reaction and characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy and thermogravimetric analysis. The transesterification reactions were conducted at 160 and 180 °C, oil:alcohol molar ratio 1:15, 2% of catalyst and time reaction 3 h. The XRD and FTIR results indicate the presence of the aluminate spinel phase and two absorption bands between 450 and 700  $cm^{-1}$ , characteristic of the spinel structure. The results of transesterification reactions showed that doping  $ZnAl_2O_4$  with 0.1 mol of europium promoted an increase in the catalytic conversion (15.8% to 68.7%), indicating that europium turns the catalyst more active. Increasing the reaction temperature from 120 to 180 °C caused a considerable increase in the catalytic conversion of 18.4 to 68.7% using the catalyst doped with europium. The conversion of the reused catalyst  $ZnAl_{1,9}Eu_{0,1}O_4$  showed a reduction of 31% when used for the third time.

**Keywords:** combustion, alcoholysis, aluminate zinc, europium, biodiesel.

## INTRODUÇÃO

A reação de transesterificação de óleos vegetais ou gordura animal, mediante uso de catalisadores homogêneos alcalinos, como, por exemplo, KOH, NaOH ou  $NaOCH_3$ , é o processo químico mais utilizado na obtenção de biodiesel. O uso desses catalisadores é vantajoso devido à alta seletividade e elevada conversão em ésteres. Por outro lado, o alto custo na separação e recuperação, problemas ligados à corrosão do sistema reacional e a geração de efluentes, têm direcionado o foco de diversas pesquisas no desenvolvimento por catalisadores sólidos.

A condução da reação de transesterificação na presença de catalisadores sólidos tem a recuperação do catalisador e a possibilidade do reuso como principais atrativos. Aliado a isso, muitos destes materiais apresentam características químicas e físicas importantes, tais como elevada área superficial, sítios ácidos ou básicos, estabilidade térmica e química e elevada área de contato.

O aluminato de zinco ( $ZnAl_2O_4$ ), um óxido ternário com estrutura cristalina do tipo espinélio inverso, tem despertado grande interesse da comunidade científica e da indústria química, por ser um material com ampla aplicação [1]. Há estudos deste material como suporte catalítico para processos

de alta temperatura [2], catalisador para transesterificação de biodiesel [3, 4], dispositivo fotoeletrônico [5], como material hospedeiro para dopagem de íons de transição e lantanídeos na fabricação de pigmentos [6, 7], na obtenção de materiais luminescentes para lasers [8], e marcadores biológicos fotoluminescentes [9].

O uso do  $ZnAl_2O_4$  produzido por reação de combustão na reação de transesterificação metílica de óleo de fritura foi reportado, obtendo conversões maiores que 95% [10]. Foi constatado que o  $ZnAl_2O_4$  sintetizado por meio de moagem e tratamento térmico, também foi ativo na reação de transesterificação metílica do óleo de canola, obtendo conversões que variaram entre 80 e 95% [11]. Além disso, a atividade catalítica e a seletividade deste material podem ser ainda aprimoradas com a introdução de diversas fases ativas, tais como íons de metais de transição e lantanídeos, por meio de técnicas de impregnação ou dopagem. Tais modificações permitem a obtenção de catalisadores sólidos com elevada basicidade ou acidez, os quais têm atraído atenção devido ao fato destes catalisadores possuírem alta atividade para a reação de transesterificação, e por substituírem os catalisadores homogêneos alcalinos, minimizando, assim, a geração de efluentes [12]. Os principais métodos de síntese de  $ZnAl_2O_4$  podem ser por tratamento hidrotérmico, coprecipitação e moagem. Além disso, para a introdução de fases ativas, inúmeras técnicas estão disponíveis, dentre as quais se destacam a impregnação por via úmida, dopagem, moagem e digestão por refluxo [10]. Entretanto, esses procedimentos demandam prolongado tempo e energia, além de resultarem em grande quantidade de efluentes, o que os torna onerosos.

Uma forma viável para o preparo de catalisadores sólidos é a reação de combustão, técnica esta que permite a síntese rápida de catalisadores a um custo relativamente mais baixo que os demais métodos convencionais [13]. Além disso, a reação de combustão permite a introdução de fases ativas ao sistema sem a necessidade de consumo de tempo, energia e equipamentos mais específicos, devido ao fato do próprio processo de síntese ser auto-suficiente no que se refere ao calor fornecido, alcançando temperaturas de até 1000 °C [14]. Além do mais, a técnica possibilita a produção de materiais em escala nanométrica, com alta homogeneidade química, pureza e possibilidade de reprodução em grande escala com reprodutibilidade [14]. Sendo assim, o presente estudo objetivou avaliar o efeito da dopagem do európio na estrutura e morfologia do espinélio  $ZnAl_{1,9}Eu_{0,1}O_4$  e seu desempenho como catalisador na transesterificação metílica do óleo de soja.

## EXPERIMENTAL

### Síntese dos catalisadores

Para a síntese por reação de combustão do catalisador espinélio sem ( $ZnAl_2O_4$ ) e com dopagem de 0,1 mol de európio ( $ZnAl_{1,9}Eu_{0,1}O_4$ ), utilizou-se, como precursores oxidantes e fonte de cátions metálicos, nitrato de alumínio ( $Al(NO_3)_3$ ,

$9H_2O$ , 98% PA, Vetec), nitrato de zinco ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , óxido de európio ( $Eu_2O_3$ , 99% PA, Aldrich) e como precursor redutor (combustível), uréia ( $CO(NH_2)_2$ , 98% PA, Vetec). A estequiometria das fases foi calculada de acordo com a teoria dos propelentes e explosivos, conforme reportado [15], de modo a favorecer uma relação estequiométrica ( $\Phi_e$ ) oxidante/combustível igual a um ( $\Phi_e = 1$ ). A mistura dos insumos químicos, preparados de acordo com a estequiometria pré-estabelecida, foi colocada em um cadinho de sílica vítrea, o qual foi aquecido diretamente em uma base cerâmica com resistência elétrica ( $\sim 600$  °C) até atingir a auto-ignição (combustão). Transcorrida a reação, o catalisador obtido foi retirado e desaglomerado em um almofariz, peneirado em peneira ABNT #325 (abertura 44  $\mu m$ ). Ao longo das reações de combustão, a temperatura da reação, em função do tempo de síntese ( $T \times t$ ), foi aferida com o auxílio de um pirômetro de infravermelho (Raytek Rayr3i - 250 a 1700 °C  $\pm 2$  °C). O registro dos dados foi realizado com interface RS232 a cada 5 s, após a dissolução total dos reagentes.

### Caracterização

Os catalisadores sintetizados foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia de absorção óptica no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise textural (área superficial específica, volume poroso, diâmetro de poro, isotermas de adsorção e dessorção), análise termogravimétrica (ATG) e análise térmica diferencial (ATD).

Os difratogramas de raios X foram obtidos em difratômetro Shimadzu XRD 6000, varredura na região de 5 a 75° 2 $\theta$ , a 2° min<sup>-1</sup> e radiação  $CuK\alpha$  ( $\lambda = 1,5418$  Å), a 35 kV e 15 mA.

A cristalinidade foi determinada a partir da razão entre a área integrada do pico referente à fase cristalina e a área referente à fração amorfa, com o programa Dxta 2.6 (Crystallinity) [16]. O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir da reflexão de maior intensidade (311), por meio da deconvolução da linha de difração secundária do silício policristalino pela equação de Scherrer:

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (A)$$

na qual  $k$  é o coeficiente de forma do ponto da rede recíproca (0,9-1,0),  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação,  $\beta$  a largura a meia altura da reflexão e  $\theta$  o ângulo de difração. O parâmetro  $\beta$  foi corrigido pela equação:

$$\beta = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2} \quad (B)$$

na qual  $\beta_{inst}$  é a largura instrumental extraída da amostra padrão que tenha um tamanho de partícula relativamente maior ( $\sim 6$   $\mu m$ ), foi usado  $LaB_6$  (NIST), e  $\beta_{exp}$  é a largura experimental da amostra.

A análise textural foi realizada em analisador de área superficial e tamanho de poro Quantachrome Nova 3200e, sendo possível obter as isotermas de adsorção/dessorção, 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 °C por 12 h e, posteriormente, sob vácuo no equipamento, a 300 °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 [17]. O diâmetro e a distribuição de poros foram determinados com o método de BJH [17] e o volume poroso pela quantidade de nitrogênio adsorvido a  $P/P_0$  igual a 0,99.

Os espectros de FTIR foram obtidos em um espectrômetro Perkin Elmer 400 FT-IR/FT-NIR entre 4000 e 450  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 20 varreduras. Os aspectos morfológicos foram analisados em um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SuperScan SS500. As curvas termogravimétricas foram obtidas em uma termobalança Shimadzu TG-DTA-60, em atmosfera de nitrogênio com cadinho de alumina, fluxo de 50  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e taxa de aquecimento 10  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , numa faixa de temperatura de ambiente a 1000 °C.

### Reação de transesterificação

As reações de transesterificação metílica do óleo de soja foram conduzidas em um reator de aço inox sob alta pressão, com sistema de controle de temperatura e agitação (Fig. 1). Inicialmente foram conduzidas reações de transesterificação sem catalisador (branco) e com os catalisadores  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_4$  nas condições reacionais: temperatura 180 °C, razão molar óleo: álcool 1:12, 1% ( $m_{\text{cat.}}/m_{\text{óleo}}$ ) de catalisador, tempo reacional 5 h e rotação 1000 rpm. Nessas condições, estabeleceu-se o catalisador mais ativo, e em

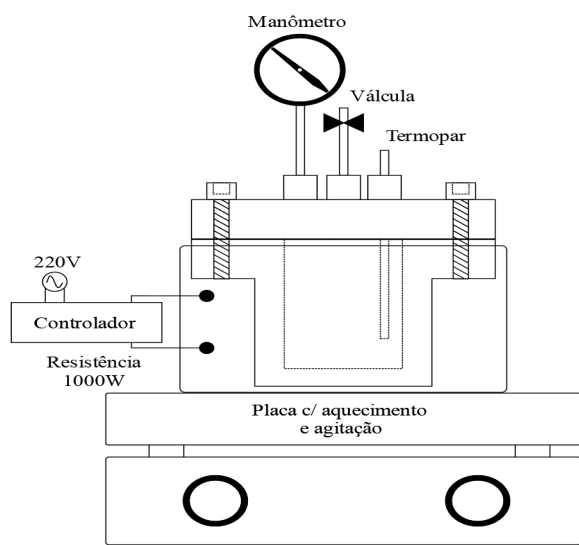


Figura 1: Croqui do sistema reacional utilizado na reação de transesterificação metílica do óleo de soja.

[Figure 1: Scheme of the reaction system used in the methanol transesterification of the soybean oil.]

seguida, com esse catalisador foram conduzidas reações nas condições reacionais: 120, 140, 160 e 180 °C, razões molares de óleo:álcool 1:3, 1:6, 1:9 e 1:12 e percentuais de catalisadores 1, 2 e 3% ( $m_{\text{cat.}}/m_{\text{óleo}}$ ), com o objetivo de avaliar os efeitos dessas variáveis sobre a conversão, na reação de transesterificação metílica do óleo de soja.

Para a avaliação do reuso do catalisador, utilizou-se o catalisador mais ativo previamente selecionado nas condições reacionais de 180 °C, razão molar de óleo: álcool de 1:12, 1% de catalisador e tempo reacional de 5 h. Após reação de transesterificação, o produto reacional foi centrifugado a 9000 rpm por 10 min com o objetivo de separar a fase do catalisador do produto reacional bruto. Após a separação, o catalisador foi lavado três vezes com n-hexano (95% P.A.) e seco em estufa para posterior reuso. Os produtos resultantes das reações de transesterificação foram purificados mediante lavagem com água destilada, centrifugação a 900 rpm por 10 min e secagem em estufa a 100 °C. A análise do produto purificado foi feita em cromatógrafo a gás Varian 450GC, com detector de ionização de chamas, coluna capilar de fase estacionária Varian Ultimetel “Select Biodiesel Glycerides + RG” (15 m x 0,32 mm x 0,45  $\mu\text{m}$ ). As amostras foram diluídas em n-hexano padrão UV/HPLC (P.A./A.C.S.), para posteriormente ser injetado 1  $\mu\text{L}$  da solução no equipamento. O padrão utilizado foi um interno fornecido pela Varian Inc.

## RESULTADOS

Na Fig. 2 encontram-se ilustrados os resultados da variação da temperatura em função do tempo de combustão para as amostras  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_4$ . A análise destes resultados revelou que a temperatura de ignição para a amostra  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  (Fig. 1a) ocorreu em  $\sim 3$  min, com temperatura máxima ( $T_{\text{máx}}$ ) de combustão 895 °C e tempo de chama medido desde o início da chama até o final, em que a chama cessa de 27 s. Na Fig. 1b observa-se que a reação para a síntese do  $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_4$  teve ignição em 5,8 min e temperatura máxima ( $T_{\text{máx}}$ ) 925 °C, com tempo de chama de 23 s. A temperatura de chama maior para a reação do catalisador  $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_4$ , está relacionada ao maior conteúdo de oxigênio deste sistema em relação à reação do catalisador  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , o qual demanda maior tempo para consumo dos insumos químicos e, conseqüentemente, libera uma maior quantidade de energia. Ao se estudar a influência do balanceamento do oxigênio na reação de combustão da ferrita mista  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  foi verificado que este componente possui influência direta na reação [18]. O tempo e a temperatura de chama da combustão são parâmetros importantes que controlam a transformação de reagentes a produtos durante o processo de síntese por reação de combustão [19, 20]. Assim, a temperatura da chama varia de material para material e, a priori, é determinada pela formação de fase intrínseca de cada sistema. Deste modo, o tipo de reagente, a pureza e a quantidade utilizada afetarão a cinética da reação e, conseqüentemente, a temperatura e o tempo de chama de combustão, o que determinará a característica estrutural e morfológica do produto.

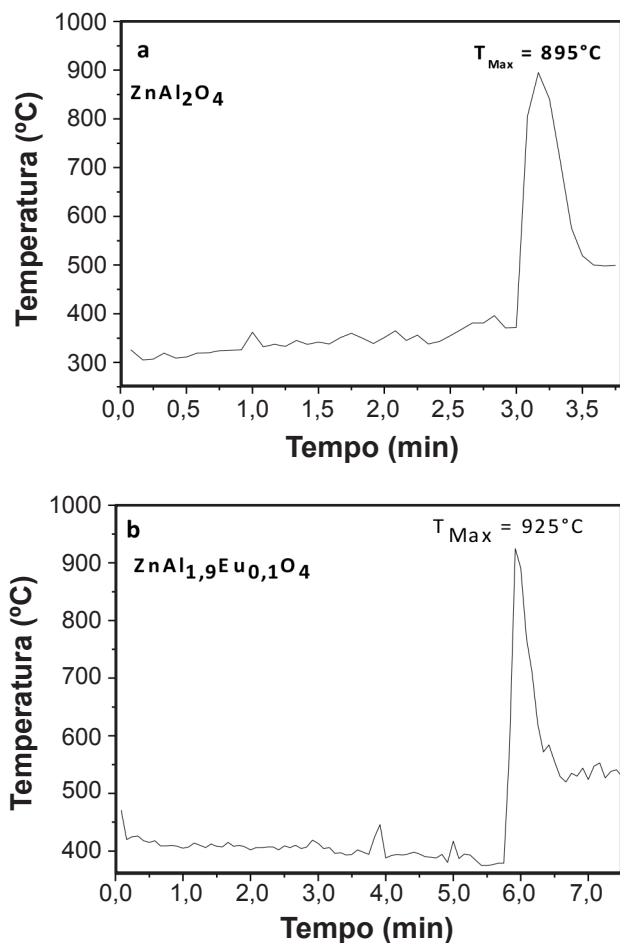


Figura 2: Temperatura em função do tempo da reação de combustão: (a)  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  e (b)  $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_4$ .  
 [Figure 2: Temperature as a function of the combustion reaction time: (a)  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  and (b)  $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_4$ ]

Na Fig. 3 são mostrados os difratogramas de raios X dos catalisadores  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_4$ , sintetizados por reação de combustão, revelando a formação da fase cristalina cúbica do espinélio normal  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  (JCPDS 73-1961) em ambos os catalisadores.

Entretanto, para o catalisador  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  (Fig. 3a) observou-se a formação da fase secundária hexagonal de  $\text{ZnO}$  (JCPDS 79-0208), enquanto para o catalisador  $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_4$  (Fig. 3b) constatou-se a formação da fase secundária  $\text{Eu}_2\text{AlO}_3$  (JCPDS 30-0012). As propriedades fotofísicas do  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  co-dopados com íons Er e Yb, nas concentrações 2:1, 5:1 e 10:1 em mol, obtidos pelo método de reação de combustão foram avaliadas [8]. Foi observada a fase majoritária cristalina do espinélio  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  para todas as composições. Foram observados traços de fase secundárias  $\text{ZnO}$  nas composições 2:1 e 5:1 e 10:1, e a composição 10:1 apresentou, além das fases citadas, a fase  $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ .

As propriedades estruturais, termofísicas, elásticas e dielétricas do aluminato de zinco preparados por diferentes tempos de reação e métodos de sínteses, como o estado-sólido, co-precipitação e o sol-gel foram avaliadas [21].

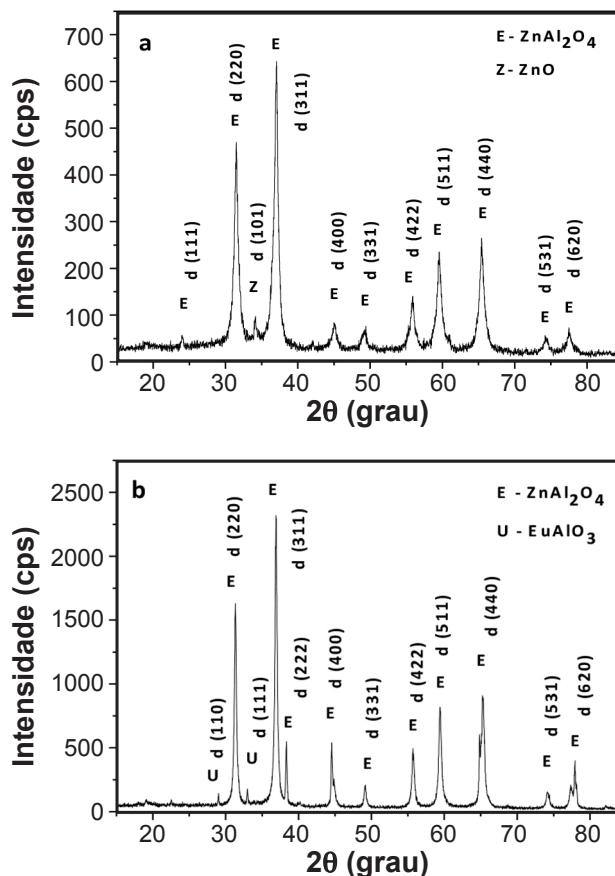


Figura 3: Difratogramas de raios X dos catalisadores: (a)  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  e (b)  $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_4$ .  
 [Figure 3: X-ray diffraction patterns of the catalysts: (a)  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  and (b)  $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_4$ .]

Foi reportada a fase majoritária do  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  e a presença da segunda fase  $\text{ZnO}$ . Foi também sintetizado o aluminato de zinco dopado com európio por reação de combustão e observado que todos os pós apresentavam a fase majoritária do espinélio  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ :Eu e traços de fases secundárias  $\text{EuAlO}_3$  e  $\text{ZnO}$  [22]. Verificou-se que a quantidade de fase secundária é diretamente proporcional à concentração de íon dopante utilizado na síntese.

Na Tabela I, os resultados de tamanho de cristalito (Tc) e cristalinidade (C), obtidos a partir dos dados de DRX, e a área superficial específica ( $A_{\text{BET}}$ ), volume (Vp) e diâmetro de poro (Dp), obtidos a partir da análise textural, são apresentados.

Para o catalisador  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , a cristalinidade foi de 56% e o tamanho médio de cristalito 25 nm, enquanto que para o catalisador  $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_4$ , a cristalinidade foi 60% e o tamanho médio de cristalito foi 34 nm. Esses resultados estão em concordância com os resultados de  $T_{\text{max}}$  obtidos, isto é, o maior valor de  $T_{\text{max}}$  registrado para a reação do  $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_4$  favoreceu a obtenção de um catalisador (produto da reação) com maior tamanho de cristalito e, conseqüentemente, mais cristalino.

Com relação à análise textural dos catalisadores, verificou-se que o catalisador  $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_4$  apresentou



Tabela I - Características estruturais e texturais dos catalisadores sintetizados por reação e combustão.  
 [Table I - Structural and textural characteristics of the catalysts synthesized by combustion reaction.]

Amostra	T <sub>c</sub> (nm)	C (%)	A <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	D <sub>BET</sub> (nm)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	D <sub>p</sub> (nm)	D <sub>BET</sub> /T <sub>c</sub>
ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	25	56	29,81	43,60	0,044	5,90	1,74
ZnAl <sub>1,9</sub> Eu <sub>0,1</sub> O <sub>4</sub>	34	60	14,80	87,70	0,029	6,12	2,58

T<sub>c</sub> – tamanho de cristalito; C – cristalinidade; A<sub>BET</sub> – área superficial específica; V<sub>p</sub> – volume de poro; D<sub>p</sub> – diâmetro de poro; D<sub>BET</sub> – Tamanho de partícula.

menor área de superfície específica e volume de poros, cerca de 14,80 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e 0,029 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>, respectivamente. O diâmetro de poro do catalisador ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foi inferior, com 5,90 nm. Ao se estudar a síntese de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> por reação de combustão a uma fonte de aquecimento a 400 °C, foram obtidos A<sub>BET</sub> (15 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) e V<sub>p</sub> (0,023 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>) [10], próximos aos valores obtidos para o catalisador ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> neste estudo. Ao estudar a síntese de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> por reação de combustão, também se obteve A<sub>BET</sub> (15 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) e V<sub>p</sub> (0,014 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>) [22], em concordância com os valores obtidos para o catalisador ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, sintetizado neste estudo. Porém, comparado com o catalisador ZnAl<sub>1,9</sub>Eu<sub>0,1</sub>O<sub>4</sub>, verifica-se que a adição de 0,1 mol de európio no ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, interferiu na redução da área de superfície específica, o que, conseqüentemente, aumentou o tamanho de partícula em 50,3%, reduzindo assim o volume do poro em 34,1% e aumentando o diâmetro do poro em 3,6%. 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.

Na Fig. 4, encontram-se os espectros de FTIR dos catalisadores ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e ZnAl<sub>1,9</sub>Eu<sub>0,1</sub>O<sub>4</sub> sintetizadas por reação de combustão, com bandas vibracionais, para ambos os espectros, em 1633, 2343, 2926 e 3461 cm<sup>-1</sup>. Além destas bandas, foram constatadas bandas vibracionais em 663, 567 e 493 cm<sup>-1</sup> para ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, e em 663, 559, 505 e 478 cm<sup>-1</sup> para ZnAl<sub>1,9</sub>Eu<sub>0,1</sub>O<sub>4</sub>. Com relação às bandas vibracionais 1633 e 3461 cm<sup>-1</sup>, estas se referem ao dobramento e estiramento de O-H, o que indica presença de água. A banda vibracional em 1381 cm<sup>-1</sup> refere-se ao estiramento anti-simétrico do íon NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, que não foi completamente eliminado durante a combustão. As bandas vibracionais em 2352 e 2926 cm<sup>-1</sup> referem-se, respectivamente, à presença de CO<sub>2</sub> atmosférico e ao estiramento assimétrico de C-H, provavelmente oriundo de carbono residual das amostras.

A banda vibracional em 493 cm<sup>-1</sup> do ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> refere-se ao estiramento da ligação Zn-O dos grupos tetraédricos (ZnO<sub>4</sub>). As bandas vibracionais em 567 e 663 cm<sup>-1</sup> referem-se ao dobramento das ligações O-Al-O dos grupos octaédrico da estrutura do espinélio (AlO<sub>6</sub>) e o estiramento da ligação Al-O, respectivamente. Estas bandas vibracionais também foram observadas no ZnAl<sub>1,9</sub>Eu<sub>0,1</sub>O<sub>4</sub> em 505, 559 e 663 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Entretanto, verificou-se que houve deslocamento dessas bandas, o que indicou modificação na estrutura do ZnAl<sub>1,9</sub>Eu<sub>0,1</sub>O<sub>4</sub> pela dopagem com o európio. Constatou-se ainda a banda em 478 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento assimétrico da ligação Eu-O. Estas

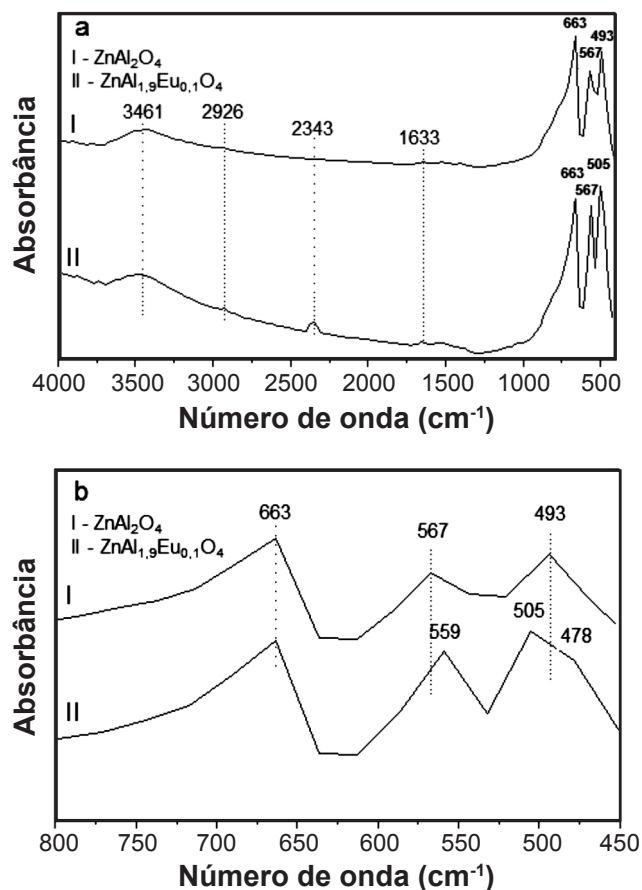


Figura 4: Espectros de FTIR dos catalisadores ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e ZnAl<sub>1,9</sub>Eu<sub>0,1</sub>O<sub>4</sub> sintetizados por reação de combustão: (a) varredura completa; (b) ampliação da varredura.

[Figure 4: FTIR spectra of the catalysts ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and ZnAl<sub>1,9</sub>Eu<sub>0,1</sub>O<sub>4</sub> synthesized by the combustion reaction: (a) full spectra; (b) short region spectra.]

constatações estão de acordo com reportado na síntese de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dopado com prata (Ag) por processo hidrotérmico [24], na síntese de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> por reação de combustão [10] e no estudo da estrutura e propriedades fotoluminescente de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [14]. Foi reportado o uso do ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, produzido por reação de combustão na reação de transesterificação metílica de óleo de fritura, e observadas duas bandas localizadas em 670 e 560 cm<sup>-1</sup>, atribuída ao estiramento Al-O e as vibrações O-Al-O, típicos de estruturas espinélio no sítio octaédricos de coordenação 6 dos grupos AlO<sub>6</sub> e duas bandas entre 450 e 700 cm<sup>-1</sup>, atribuída as vibrações de grupos octaédricos e

tetraédricos [10].

A Fig. 5 ilustra as micrografias para as nanopartículas  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_4$  obtidas por reação de combustão. Nas Figs. 5a e 5b observa-se que ambos catalisadores apresentam a formação de aglomerados grandes superiores a 10  $\mu\text{m}$ , na forma de blocos irregulares, de aspecto rígido. Assim, verifica-se que a dopagem com 0,1 mol de európio não alterou significativamente a morfologia dos catalisadores. Os aglomerados grandes e compactos são constituídos de nanopartículas, conforme os tamanhos de partículas ( $D_{\text{BET}}$ ), mencionados na Tabela I.

Para se avaliar o desempenho catalítico dos catalisadores sintetizados, bem como da dopagem com o európio, os materiais sintetizados foram submetidos à reação de transesterificação metílica com óleo de soja. Os resultados, expressos em conversão em ésteres destas reações, encontram-se na Fig. 6.

Diante desses resultados, verificou-se que o catalisador dopado com európio ( $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_4$ ) apresentou melhor desempenho catalítico, quando comparado com o catalisador  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  e com a reação sem catalisador. Com a dopagem com európio, a conversão aumentou 4 vezes em relação à

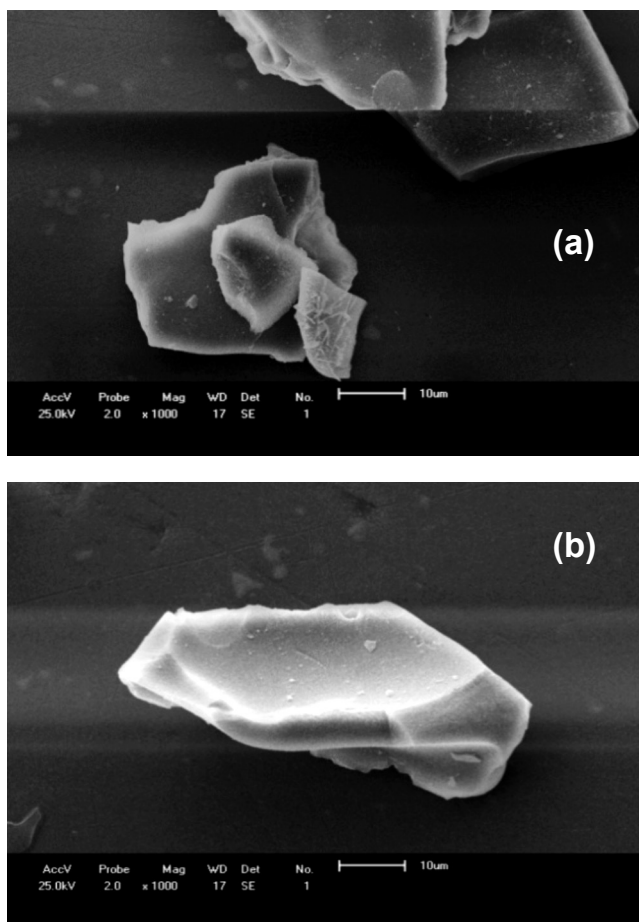


Figura 5: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das nanopartículas: (a)  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  e (b)  $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_4$ .  
(Figure 5: SEM micrographs of nanoparticles: (a)  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  and (b)  $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_4$ .)

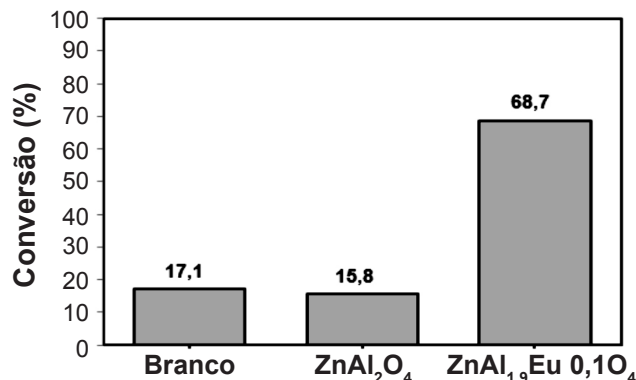


Figura 6: Desempenho dos catalisadores na reação de transesterificação metílica do óleo de soja a 180 °C, razão molar óleo:álcool 1:12, 1% de catalisador e 5 h de reação.

[Figure 6: Performance of the catalysts in the methanol transesterification reaction of the soybean oil at 180 °C, oil:alcohol molar ratio 1:12, 1% catalyst and 5 h reaction time.]

reação sem catalisador e cerca de 4,8 vezes, em relação à reação conduzida com o catalisador  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Observou-se ainda que o catalisador  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  não apresentou atividade catalítica para a reação em estudo, nessas condições testadas. A literatura reporta que estudos com este catalisador  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  promissores para reação de transesterificação, como indicado por alguns pesquisadores. Estudo com o catalisador  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  sintetizado por reação de combustão a 400 °C e testado na reação de transesterificação metílica e etílica de óleo residual em temperatura entre 60 a 200 °C, razões molares de óleo/álcool entre 1:5 e 1:65, de 1 a 10% de catalisador com tempo reacional de 2 h, resultou em um catalisador ativo, com valores de conversões entre 40 e 100%, em condições muito variadas [10]. Todavia, foi destacado que o procedimento de síntese do material influenciou diretamente no desempenho do catalisador na reação de transesterificação. Por outro lado, foi relatado que a impregnação do európio em alumina ( $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) resultou em um catalisador ativo para a reação de transesterificação metílica de óleo canola [12]. No estudo, a conversão foi de até 65% a 70°C, com 10% de catalisador, razão molar de 1:6 e tempo racional e 8 h. Foi ainda destacado que a presença de európio conferiu características químicas de sólidos superalcalinos, o que explicou a atividade catalítica para a reação em estudo. Possivelmente, esse mesmo efeito de superalcalinidade, causada pela presença do európio na rede do  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , pode ter ocorrido com o nosso catalisador  $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_4$ , o que associado à melhor característica morfológica (menor área de superfície específica e maior diâmetro de poros), causada pela presença do európio, favoreceu a maior atividade catalítica nas reações de transesterificação em estudo.

A fim de investigar os efeitos da temperatura e razão molar na reação de transesterificação metílica do óleo de soja, reações foram conduzidas entre 120 e 180 °C, com razão molar 1:12, tempo reacional 1 h com 1% do catalisador  $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_4$ . Os efeitos da temperatura na reação de transesterificação, bem como as conversões obtidas

encontram-se na Fig. 7. A análise desse resultado indica a influência direta da temperatura na conversão do catalisador durante a reação de transesterificação. Com o aumento da temperatura de 120 para 180 °C observou-se uma elevação da conversão de 8,23 para 29,1%, respectivamente.

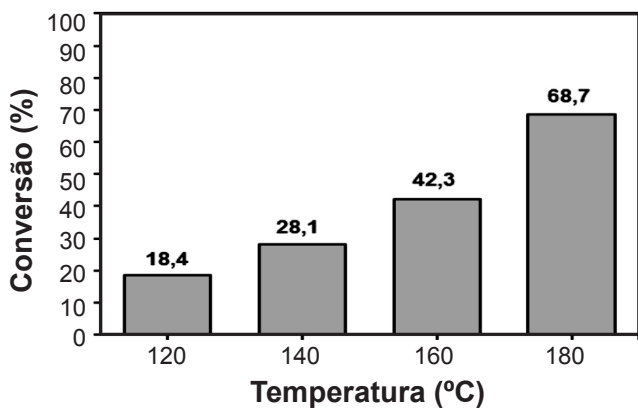


Figura 7: Efeito da temperatura na reação de transesterificação metílica do óleo de soja usando o catalisador  $ZnAl_{1,9}Eu_{0,1}O_4$ . [Figure 7: Effect of the temperature on the methanol transesterification reaction of soyben oil with  $ZnAl_{1,9}Eu_{0,1}O_4$  catalyst.]

A respeito do efeito da razão molar de óleo:álcool na reação de transesterificação, o excesso de álcool geralmente é utilizado de forma a deslocar o desequilíbrio da reação, à medida em que elevadas conversões em ésteres sejam obtidas e melhorar a solubilidade do álcool no óleo. A razão molar é uma das variáveis mais importantes na reação de transesterificação [25], e, de forma a se elucidar o efeito da razão molar na reação transesterificação, reações com razões molares entre 1:3 e 1:15 foram conduzidas a 180 °C por 1 h com 1% de catalisador  $ZnAl_{1,9}Eu_{0,1}O_4$ . Analogamente, a razão molar apresentou efeito similar ao observado para o efeito da temperatura, conforme os resultados apresentados na Fig. 8.

Ao se elevar a razão molar de 1:3 para 1:12, observou-se um aumento na conversão de 9,2 para 68,7%, e efeito similar da razão molar sobre a reação, foi observado [26], ao estudarem a transesterificação metílica do óleo de soja com metóxido de cálcio. No estudo, os autores ao elevarem a razão molar de 1:3 para 1:48, elevaram a conversão de 25% para 85% a 65 °C, com 1 h de reação e 4% de catalisador.

No tocante a quantidade de catalisador utilizada na reação de transesterificação, observou-se (Fig. 9) maior conversão em éster, cerca de 81,1%, ao se utilizar 3% de catalisador na reação. Percebeu-se tendência da conversão em éster em se manter constante ao se elevar a quantidade de catalisador  $ZnAl_{1,9}Eu_{0,1}O_4$  para 4%, com conversão de 79,9%. Esse efeito pode estar relacionado com problema de homogeneização dos insumos, produtos e do catalisador [27].

A desativação dos catalisadores utilizados na reação de transesterificação pode ocorrer de diferentes maneiras, dentre as quais se citam a lixiviação do metal para o meio reacional, o envenenamento do catalisador, a desativação

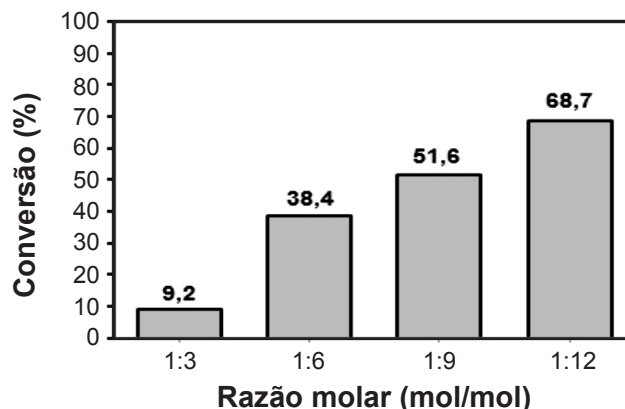


Figura 8: Efeito da razão molar na reação de transesterificação metílica do óleo de soja usando o catalisador  $ZnAl_{1,9}Eu_{0,1}O_4$ , a 180 °C, 1% de catalisador e 5 h de reação.

[Figure 8: Effect of the molar ratio on the methanol transesterification reaction of soyben oil with  $ZnAl_{1,9}Eu_{0,1}O_4$  catalyst at 180 °C, 1% catalyst, 5 h reaction time.]

por depósito de carbono e o bloqueio dos sítios ativos pela adsorção de compostos intermediários ou espécies de produtos que são mais polares que os reagentes utilizados inicialmente [28, 29].

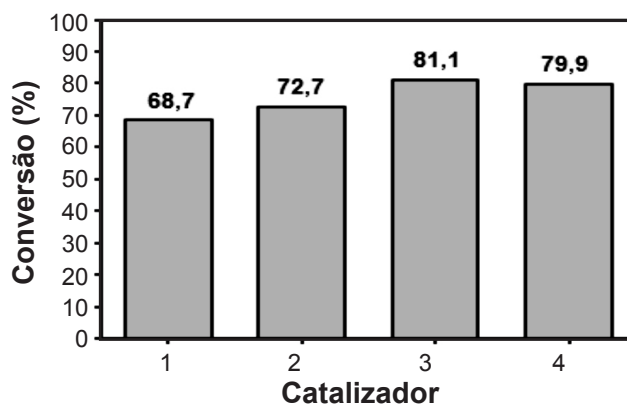


Figura 9: Efeito do percentual de catalisador na reação de transesterificação metílica do óleo de soja usando o catalisador  $ZnAl_{1,9}Eu_{0,1}O_4$ .

[Figure 9: Effect of the catalyst content on the methanol transesterification reaction of soyben oil with  $ZnAl_{1,9}Eu_{0,1}O_4$  catalyst.]

Diante disso, foram conduzidos testes reacionais visando avaliar a desativação do catalisador  $ZnAl_{1,9}Eu_{0,1}O_4$  utilizado na reação de transesterificação metílica do óleo de soja. Na análise da Fig. 10 verificou-se que o catalisador  $ZnAl_{1,9}Eu_{0,1}O_4$  reduz sua atividade catalítica já no segundo ciclo de uso, apresentando uma redução 27,1%. Por outro lado, do segundo ciclo para o terceiro, observou-se redução na atividade catalítica de 20,2%. A desativação do catalisador pode estar relacionada a duas possíveis causas. Uma está relacionada à lixiviação do európio, visto

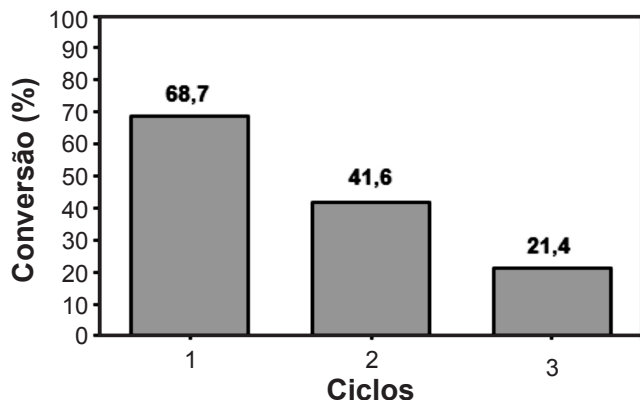


Figura 10: Avaliação dos ciclos do catalisador  $ZnAl_{1,9}Eu_{0,1}O_4$  na reação de transesterificação metílica do óleo de soja.

[Figure 10: Evaluation of the  $ZnAl_{1,9}Eu_{0,1}O_4$  catalyst cycles on the methanol transesterification of the soybean oil.]

que este íon foi observado na fase secundária  $Eu_2O_3$ , nos difratogramas de raios X (Fig. 3b). A segunda causa pode estar relacionada ao processo de purificação do catalisador utilizado neste estudo, pois solvente utilizado pode não ter sido eficiente na remoção e desobstrução dos poros e sítios ativos do catalisador, comprometendo assim a eficiência do catalisador.

## CONCLUSÕES

A síntese por razão de combustão foi eficiente para obtenção dos catalisadores de  $ZnAl_2O_4$  e  $ZnAl_{1,9}Eu_{0,1}O_4$ . A dopagem com európio na rede do  $ZnAl_2O_4$  não alterou significativamente a morfologia, conforme observação das imagens de microscopia eletrônica de varredura, podendo-se observar que houve alterações estruturais das amostras, em que o  $ZnAl_2O_4$  apresentou tamanho de partícula 50,3 % menor que o  $ZnAl_{1,9}Eu_{0,1}O_4$ . A presença do európio causou mudanças estruturais no  $ZnAl_{1,9}Eu_{0,1}O_4$  e essas mudanças, possivelmente, foram essenciais na conversão catalítica. Ambos catalisadores apresentaram conversões na transesterificação do óleo de soja, porém a dopagem com európio favoreceu a obtenção de um catalisador mais ativo e promissor para o uso em reações de transesterificação metílica do óleo de soja.

## AGRADECIMENTOS

O apoio financeiro dos órgãos de fomento, MCT/CNPq, CAPES/Rede Nanobiotec-Brasil, Inct-INAMI e CNPq.

## REFERÊNCIAS

[1] S. Battiston, C. Rigo, E. C. Severo, M. A. Mazutti, *Mater. Res.* **17**, 3 (2014) 734-738.  
 [2] B. Cheng, S. Qu, H. Zhou, Z. Wang, *Nanotechnol.* **17** (2006) 2982-2987.  
 [3] A. C. Feitosa, E. Leal D. C. Barbosa, S. M. P. Meneghetti, R. H. G. A. Kiminami, A. C. F. Costa, *Mater. Sci. Forum* **727-728** (2012) 1919-1924.

[4] E. Leal, B. B. Dantas, L. S. Neiva, R. H. G. A. Kiminami, A. C. F. Costa, *Mater. Sci. Forum* **727-728** (2012) 1260-1265.  
 [5] X. Y. Chen, C. Ma, S. P. Bao, Z. Li, *J. Colloid Interface Sci.* **346**, 1 (2010) 8-11.  
 [6] D. A. Fumo, M. R. Morelli, A. Segadães, *Mater. Res. Bull.* **31** (1996) 1243-1255.  
 [7] Z. Chen, E. Shi, Y. Zheng, W. Li, N. Wu, W. Zhong, *Mater. Lett.* **56** (2002) 601-605.  
 [8] A. C. F. M. Costa, R. H. G. A. Kiminami, P. T. A. Santos, J. F. Silva, *J. Mater. Sci.* **48** (2013) 172-177.  
 [9] C. M. Furtado, P. M. A. G. Araújo, P. T. A. Santos, A. C. F. M. Costa, *Mater. Sci. Forum* **727-728** (2012) 263-268.  
 [10] C. T. Alves, A. Oliveira, S. A. V. Carneiro, A. G. Silva, H. M. C. Andrade, S. A. B. V. Melo, E. A. Torres, *Fuel Proc. Technol.* **106** (2013) 102-107.  
 [11] V. Pugnet, S. Maury, V. Coupard, A. Dandeu, A. A. Quoineaud, J. L. Bonneau, D. Tichit, *Appl. Catalysis A: General* **374** (2010) 71-78.  
 [12] X. Li, G. Lu, Y. Guo, Y. Guo, Y. Wang, Z. Zhang, X. Liu, Y. Wang, *Catalysis Comm.* **8** (2007) 1969-1972.  
 [13] Z. Lou, J. Hao, *Thin Solid Films* **450**, 2 (2004) 334-340.  
 [14] Q. Chen, S. Shi, W. Zhang, *Mater. Chem. Phys.* **114**, 1 (2009) 58-62.  
 [15] A. C. F. M. Costa, R. H. G. A. Kiminami, M. R. Morelli, *Am. Sci. Publ.* **5** (2009) 80-98.  
 [16] S. R. Jain, K. C. Adiga, V. P. A. Verneker, *Combustion and Flame* **40** (1981) 71-79.  
 [17] Shimadzu. Dxta 2.6 (1995).  
 [18] C. C. Hwang, J. S. Tsai, T. H. Huang, C. H. Peng, S. Y. Chen, *J. Solid State Chem.* **178** (2005) 382-389.  
 [19] J. Dantas, A. S. Silva, P. T. A. Santos, J. R. D. Santos, D. C. Barbosa, S. M. P. Meneghetti, A. C. F. M. Costa, *Mater. Sci. Forum* **727-728** (2012) 1302-1307.  
 [20] J. Dantaas, J. R. D. Santos, F. N. Silva, A. S. Silva, A. C. F. M. Costa, *Mater. Sci. Forum* **775-776** (2014) 705-711.  
 [21] N. J. Van der Laag, M. D. Snel, P. C. M. M. Magusin, G. With, *J. Eur. Ceram. Soc.* **24** (2004) 2417-2424.  
 [22] B. S. Barros, P. S. Melo, L. Gama, J. S. Alves, E. Fagury Neto, R. H. G. A. Kiminami, A. C. F. M. Costa, *Cerâmica* **51** (2005) 63-69.  
 [23] E. Leal, K. M. S. Viana, R. H. G. A. Kiminami, D. C. Barbosa, S. M. P. Meneghetti, A. C. F. M. Costa, H. L. Lira, *Nanotech.* **1** (2010) 502-505.  
 [24] Z. Zhu, Q. Zhao, X. Li, Y. Li, C. Sun, G. Zhang, Y. Cao, *Chem. Eng. J.* **43** (2012) 43-51.  
 [25] X. Zhang, W. Huang, *Proc. Environ. Sci.* **11** (2011) 757-762.  
 [26] X. Liu, X. Piao, Y. Wang, S. Zhu, H. He, *Fuel* **87** (2008) 1076-1082.  
 [27] W. Xie, H. Peng, L. Chen, *Appl. Catalysis A: General* **300** (2006) 67-74.  
 [28] K. Suwannakarn, E. Lotero, G. James, J. R. Goodwin, C. Lu, *J. Catalysis* **255** (2008) 279-86.  
 [29] D. E. Lopez, G. James, J. Goodwin, D. A. Bruce, S. Furuta, *Appl. Catalysis A: General* **339**, 1 (2008) 76-83.  
 (Rec. 27/07/2014, Rev. 15/10/2014, 12/12/2014, Ac. 15/01/2015)