



Desenvolvimento de microdispositivo impresso em 3D para fotocatalise utilizando biomicropartículas contendo TiO₂.

Márcio Messias de M. Neto*, Harrson S. Santana, Rosilene Andréa Welter Gabas e Osvaldir P. Taranto

Resumo

A fotocatalise, tendo dióxido de titânio, TiO₂, apresenta alta eficiência da degradação de compostos orgânicos e já é utilizada em tratamento de efluentes, decomposição de corantes, herbicidas, como bactericida e na produção de biodiesel. O presente estudo realizou a modelagem cinética da reação de esterificação realizada através da fotocatalise, tendo como catalisador o TiO₂.

Palavras-chave: fotocatalise, dióxido de titânio, esterificação, cinética.

Introdução

O termo fotocatalise é oriundo da fusão de dois termos: “fotoquímica” e “catálise” e denomina o processo em que uma fotorreação, uma reação que ocorre na presença da luz, é acelerada pela presença de um catalisador, que é uma substância que tem por função aumentar a velocidade de uma reação. (FERREIRA, 2005; DALPONTE, 2015)

A fotocatalise consiste na dissociação de moléculas complexas pelo efeito de radiação eletromagnética, na forma de luz UV na presença de um catalisador (ARAÚJO et al., 2016). A fotocatalise heterogênea é uma tecnologia de degradação caracterizada como um processo oxidativo avançado que vem ganhando conhecimento no meio científico e ambiental. Define-se processo oxidativo avançado como a degradação de moléculas orgânicas através da oxidação promovida por radicais hidroxilas (•OH), que possui alto poder oxidante. As moléculas orgânicas ao serem degradadas dão origem a moléculas pouco complexas e atóxicas, com H₂O e CO₂ (DALPONTE, 2015)

Diferentes materiais podem ser utilizados como fotocatalisadores, como por exemplo o dióxido de titânio, TiO₂, um metal semiconductor que se destaca por ser pouco tóxico, abundante e de fácil obtenção (IBHADON e FITZPATRICK, 2013). O dióxido de titânio pode ser encontrado em três formas alotrópicas: anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e brucita (romboédrica) (NOGUEIRA e JARDIM, 1997). A forma anatase apresenta atividade fotocatalítica maior que a forma rutilo e por isso é a mais utilizada nesse tipo de estudo (SCLAFANI e HERRMANN, 1996; DALPONTE, 2015).

A reação de esterificação resulta na formação de um éster a partir da reação de ácido graxo com um álcool na presença de um catalisador, além disso água é formada como subproduto (MANIQUE, 2015). O estudo da cinética da reação permite modelar seu comportamento, bem como determinar parâmetros necessários para comparar e analisar o desempenho da reação em diferentes temperaturas.

Objetivo

Modelagem cinética da reação de esterificação do ácido oleico através da fotocatalise, tendo como catalisador o TiO₂ livre.

Materiais e Métodos

A reação de esterificação foi realizada em um reator batelada de vidro pirex, na presença de luz UVC e com agitação magnética. O reator de 100 mL é encamisado e possui controle de temperatura por circulação de água. O dióxido de titânio foi utilizado na proporção de 15% (massa de catalisador/ massa de ácido oleico). Os dados obtidos estão presentes na Tabela 1

O ácido oleico (Ao) reage com metanol (Me), na relação de 1:1, produzindo metil oleato (Mo) e água (H₂O), o subproduto, como mostra a Equação (1). A reação é reversível e o processo inverso é conhecido como hidrólise, que pode ser favorecida na presença de água. Para que isso seja evitado é utilizado um excesso de álcool, no caso foram utilizados 12 mols de metanol para cada 1 mol de ácido oleico (MANIQUE, 2015).





Tabela 1. Conjunto de dados experimentais acerca da conversão de ácido oleico em relação ao tempo.

| Teste | T (°C) | 15 min | 30 min | 45 min | 60 min | 120 min | 180 min | 240 min |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|
| 1 | 25 | 0,07 | 0,21 | 0,31 | 0,34 | 0,33 | 0,29 | 0,29 |
| 2 | 55 | 0,31 | 0,45 | 0,52 | 0,57 | 0,61 | 0,68 | 0,69 |
| 3 | 65 | 0,35 | 0,47 | 0,54 | 0,59 | 0,63 | 0,66 | 0,76 |

A modelagem cinética dos dados experimentais foi realizada tendo como base 3 trabalhos relacionados ao assunto, como mostra a Tabela 2, sendo que cada um deles apresenta considerações diferentes a respeito da ordem das reações direta (esterificação) e inversa (hidrólise). Para otimização dos resultados, utilizou-se a Regressão de Levenberg-Marquadt. O método é utilizado para a solução de problemas de quadrados mínimos não lineares e pôde ser implementado através da função “leasqr” no *software Octave*.

Tabela 2. Modelos cinéticos.

| Referência | Reagentes | Considerações | Equação |
|---------------------------|----------------------------|---|---|
| Hussain & Kumar (2018) | Óleo de Karanja e metanol | Reação direta de pseudo-primeira ordem e inversa de segunda ordem | $X = \frac{Xe \left[e^{\left(\frac{k_1' t (2 - Xe)}{Xe} \right)} - 1 \right]}{e^{\left(\frac{k_1' t (2 - Xe)}{Xe} \right)} - (Xe - 1)}$ <p>Onde k_1' é a constante cinética de pseudo-primeira ordem; X é a conversão e Xe é a conversão no equilíbrio; t é o tempo.</p> |
| Rani <i>et al.</i> (2016) | Óleo de Jatropha e metanol | Reações direta e inversa de primeira ordem | $X = \frac{Xe \left[e^{\left(2k_1 C_{A0} \left(\frac{1}{Xe} - 1 \right) t \right)} - 1 \right]}{e^{\left(2k_1 C_{A0} \left(\frac{1}{Xe} - 1 \right) t \right)} - 2(Xe - 1)}$ <p>Onde k_1 é a constante cinética da reação direta; X é a conversão e Xe é a conversão no equilíbrio; C_{A0} é a concentração inicial de ácido e t é o tempo.</p> |
| Cho <i>et al.</i> (2012) | PFAD e metanol | Reação direta de primeira ordem e reação inversa negligenciada | $X = 1 - e^{-k_1 t}$ <p>Onde k_1 é a constante cinética da reação direta; X é a conversão e t é o tempo.</p> |

Resultados e Discussão

Através da linearização das equações presentes na Tabela 2, obteve-se os dados presentes na Tabela 3. Não foi possível calcular, para nenhum dos modelos, os parâmetros do teste à 25° C, o que aconteceu por conta do desajuste dos dados, em que valores de conversão são maiores para tempos menores do que o tempo final, utilizado para cálculo de X_e .

Tabela 3. Valores experimentais, com X_e igual a 99% do último valor medido.

| Referência | Experimento | k_1 ou k_2 (min^{-1}) | k_2 (min^{-1}) | X_e | R^2 |
|---------------------------|-------------|---|--------------------------------|-------|-------|
| Hussain & Kumar (2018) | 25°C | - | - | - | - |
| | 55°C | 0,01378 | 0,00936 | 0,68 | 0,93 |
| | 65°C | 0,00511 | 0,00224 | 0,75 | 0,78 |
| Rani <i>et al.</i> (2016) | 25°C | - | - | - | - |
| | 55°C | 0,02643 | 0,01369 | 0,68 | 0,91 |
| | 65°C | 0,00977 | 0,00106 | 0,75 | 0,86 |
| Cho <i>et al.</i> (2012) | 25°C | - | - | - | - |
| | 55°C | 0,00312 | - | - | 0,75 |
| | 65°C | 0,00360 | - | - | 0,79 |

A regressão não linear realizada no *Octave* gerou dados ajustados aos dados experimentais, através do Modelo de Levenberg-Marquadt para cada modelo podem ser visualizados abaixo na Tabela 4. O modelo de Cho *et al.* (2012) não pôde ser utilizado para o experimento à 25°C, pois não houve convergência.

Tabela 4. Parâmetros obtidos pela regressão de Levenberg-Marquadt no *Octave*.

| Referência | Experimento | k_1 ou k_1' (min^{-1}) | k_2 (min^{-1}) | X_e | R^2 |
|---------------------------|-------------|--|--------------------------------|-------|-------|
| Hussain & Kumar (2018) | 25°C | 0,00971 | 0,06512 | 0,32 | 0,91 |
| | 55°C | 0,02181 | 0,01757 | 0,65 | 0,98 |
| | 65°C | 0,02400 | 0,01721 | 0,67 | 0,96 |
| Rani <i>et al.</i> (2016) | 25°C | 0,01407 | 0,06462 | 0,32 | 0,93 |
| | 55°C | 0,04795 | 0,01369 | 0,65 | 0,98 |
| | 65°C | 0,05483 | 0,01316 | 0,67 | 0,96 |
| Cho <i>et al.</i> (2012) | 25°C | - | - | - | - |
| | 55°C | 0,01072 | - | - | 0,50 |
| | 65°C | 0,01216 | - | - | 0,53 |

Conclusões

A modelagem da cinética da reação de esterificação trouxe resultados a respeito da influência da temperatura acerca da reação, já que outros fatores como agitação do meio reacional e concentração do catalisador foram mantidos constantes. (MANIQUE, 2015)

Os melhores resultados foram encontrados para as temperaturas de 55°C e de 65°C. Já os dados do teste a 25°C responderam mal à todas as tentativas de modelagem, o que provavelmente pode ser explicado pela menor homogeneização da mistura entre os reagentes e o catalisador.

Assim como esperado, os valores das constantes cinética calculados foram maiores para maiores temperaturas, o pode ser explicado já que com o aumento da temperatura, aumenta-se a energia cinética dos produtos e, por consequência, o número de colisões entre as partículas.

Os modelos propostos que melhor ajustaram os dados experimentais foram os modelos de Rani *et al.* (2016) e de Hussain & Kumar (2018), ambos consideram a reação de hidrólise como de segunda ordem e diferem ao tratar a reação de esterificação como de segunda ordem e pseudo-primeira ordem, respectivamente. O modelo de Cho *et al.* (2012), por sua vez, não obteve resultados similares, o que sugere importância em considerar-se a hidrólise na modelagem da cinética da reação.



Referências bibliográficas

ARAUJO, K. S., ANTONELLI, K. GAYDECZKA, B., GRANATO, A. C., MALPASS, G. R. P., **Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais**, Ambiente & Água – Na interdisciplinar Journal of Applied Science, v. 11(2), p. 387 – 401, 2016.

CHO, H. J., S. H. KIM, S. W. HONG, and Y. K. YEO. **A single step non-catalytic esterification of Palm Fatty Acid Distillate (PFAD) for biodiesel production**. Fuel 93:373–80, 2012

DALPONTE, Ithiara *et al.* **Degradação fotocatalítica de tartrazina com TiO₂ imobilizado em esferas de alginato**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, 2015.

FERREIRA, Ivete Vasconcelos Lopes; DANIEL, Luiz Antonio. **Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário**. Eng. Sanit. Ambient., Rio de Janeiro, v. 9, n. 4, p. 335-342, Dec. 2004.

HUSSAIN, Z., B. H. MOHAMMAD, AND R. KUMAR. **Esterification of free fatty acids: experiments, kinetic modeling, simulation & optimization**. International Journal of Green Energy, 15:11, 629-640, 2019.

IBHADON, A.O., FITZPATRICK, P. **Heterogeneous photocatalysis: recente advances and applications**. Catalysts, v.3, n.1, p. 189-218, 2013.

MANIQUE, Márcia. **Síntese pelo método hidrotérmico de nanotubos de TiO₂ e sua caracterização microestrutural e como fotocatalisador na etapa de esterificação de ácidos graxos para a produção de biodiesel**. 2015. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, Porto Alegre, 2015.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental**. Química Nova, 21, p. 67-72. 1997.

RANI, K. N. P., T. S. V. R. NEEHARIKA, P. K. THELLA, B. SATYAVATHI, and S. CHINTHA. **Kinetics of non-catalytic esterification of free fatty acids present in Jatropha oil**. Journal of Oleo Science 65 (5):441–45, 2016.

SCLAFANI, A.; HERRMANN, J. M. **Comparison of the photoelectronic and photocatalytic activities of various Anatase and Rutile forms of Titania in pure liquid organic phases and in aqueous solutions**. Journal of Physical Chemistry, v. 100, p. 13655-13661, 1996.