

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**PREPARAÇÃO DE TITANATO DE BÁRIO NANOPARTICULADO POR  
DIVERSOS MÉTODOS. APLICAÇÃO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM  
REATOR MICRO-ONDAS**

Autor: Leandro Rafael Prado

Orientadores: Prof<sup>a</sup>. Silvia Maria da Silva Egues, D. Sc.

Prof. Giancarlo Richard Salazar Banda, D. Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

AGOSTO DE 2011

**PREPARAÇÃO DE TITANATO DE BÁRIO NANOPARTICULADO POR  
DIVERSOS MÉTODOS. APLICAÇÃO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM  
REATOR MICRO-ONDAS**

Leandro Rafael Prado

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE  
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE  
EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

Aprovada por:

---

Prof. Giancarlo Richard Salazar Banda, Ph.D.

---

Prof<sup>a</sup> Silvia Maria da Silva Egues, D. Sc.

---

Prof<sup>a</sup>. Katlin Ivon Barrios Eguiluz, Ph.D.

---

Prof<sup>a</sup>. Neuman Solange de Resende, D. Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

AGOSTO DE 2011

## FICHA CATALOGRÁFICA

P896p Prado, Leandro Rafael.

Preparação de Titanato de Bário nanoparticulado por Diversos Métodos. Aplicação na Produção de Biodiesel em Reator Micro-ondas / Leandro Rafael Prado; orientadores Silvia Maria da Silva Egues, Giancarlo Richard Salazar Banda. – Aracaju, 2011.

86p. :il.

Inclui bibliografia.

Dissertação (Mestrado em engenharia de Processo) – Universidade Tiradentes, 2013.

1. Micro-ondas. 2. Biodiesel. 3. Esterificação. 4. Nanopartículas de Titanato de Bário. Banda, Giancarlo Richard Salazar (orient.) I. Egues, Silvia Maria da Silva (orient.) II. Universidade Tiradentes. IV. Título.

CDU: 543:547.732

À Deus, à minha mãe Elze e toda minha família.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me dar forças e conseguir superar todas as dificuldades encontradas e conquistar um de meus objetivos nessa longa jornada.

A minha mãe por me dar carinho, amor, incentivo e atenção.

Aos meus irmãos Leila, Júnior e Oneida (*in memoriam*) por sempre acreditar em mim .

Agradeço a Gerana, Laissa e Pâmela por entrarem em minha vida e me fazerem evoluir de maneira diferente e ver o mundo muito melhor e por me ajudar na elaboração deste trabalho.

Aos meus Orientadores, Prof. Giancarlo Richard Salazar Banda e Prof<sup>a</sup>. Silvia Maria da Silva Egues, por me darem a oportunidade de realizar esse trabalho, pelas orientações, apoio e confiança depositados em mim ao longo da pesquisa.

Aos amigos do Laboratório de Eletroquímica e Nanotecnologia: Géssica, Gabriel, Grabielle, Isabele, Juliany. Aos colegas do Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC): Juliana, Marcela e Anderson.

A todos os meus amigos e colegas do mestrado Ranyere, Leila, Otávio, Maíra, Ana Cely, João Bosco, Cesar, Bob, Márcio, Tarciso.

Aos funcionários do ITP e do NUESC.

À professora Montserrat Fortuni Heredia do NUESC, por compartilhar seu conhecimento e equipamentos de reação em micro-ondas.

Ao professor Ronaldo Santos da Silva do Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe pela grande ajuda e colaboração.

À professora Katlin Ivon Barrios Eguiluz pela generosidade, paciência e conhecimentos transmitidos.

À professora Neuman Solange de Resende (NUCAT/PEQ/UFRJ) por sempre me receber muito bem e pelas orientações, que foram fundamentais para a realização deste trabalho.

A todo o pessoal do NUCAT/PEQ/UFRJ pela recepção e ajuda em especial ao Rodrigo, Júnior, Anacleto, Leila e Marta.

À Tia Maria, que me recebeu como um filho durante minha estadia no Rio de Janeiro. Também a Henrique, Rodolfo e Júlia por me fazer sentir ser parte da família.

À Universidade Tiradentes e à FAPITEC pela bolsa de mestrado e também ao Programa Nacional de Cooperação Acadêmica (Procad/CAPES) pelo apoio financeiro durante o intercâmbio na UFRJ.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho e não foram citados.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

## PREPARAÇÃO DE TITANATO DE BÁRIO NANOPARTICULADO POR DIVERSOS MÉTODOS. APLICAÇÃO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM REATOR MICRO-ONDAS

Leandro Rafael Prado

O biodiesel é uma alternativa à energia proveniente do petróleo e pode ser produzido por diversas rotas como a transesterificação e a esterificação; nelas a utilização de catalisadores homogêneos implica em algumas limitações como a dissolução do catalisador no produto da reação tornando mais complexa a separação destes no final da reação. O uso de catalisadores heterogêneos com alta interação com as micro-ondas é interessante, pois quando o material a ser aquecido é uma mistura, pode ocorrer à formação de pontos quentes no interior da mistura, ou seja, regiões onde a temperatura é maior do que a temperatura média da mistura. Isso ocorre devido à seletividade do aquecimento dielétrico, onde determinadas matérias polares possuem maior facilidade para aquecer de acordo com as propriedades dielétricas de cada substância. Com o objetivo de melhorar e dominar as propriedades finais do material propomos a síntese de titanato de bário por quatro métodos: precursores poliméricos (Pechini), eletroquímico, hidrotérmico e hidrotérmico com aquecimento micro-ondas. Análises de difratometria de raios X e espectroscopia Raman evidenciam a formação de titanato de bário na fase cúbica, tetragonal e hexagonal, sendo as duas últimas identificadas por espectroscopia Raman, além da identificação da fase carbonato de bário para as amostras sintetizadas via rota Pechini e eletroquímica. As nanopartículas sintetizadas apresentaram área superficial BET variando entre 10 a 15 m<sup>2</sup>/g. Imagens de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo demonstraram a presença de carbonato de bário e a formação de partículas aglomeradas quando sintetizadas pelos métodos Pechini e eletroquímico. Nas análises por refletância difusa no UV-vis foi estimada a energia de *band gap* em 3,50 eV. O uso de titanato de bário como catalisador na reação de esterificação de ácido oléico e metanol chegou a conversões de até 33% com o titanato de bário sintetizado via rota Pechini.

Palavras-chave: Micro-ondas, Nanopartículas de Titanato de Bário, Biodiesel.

Abstract of Dissertation presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

PREPARATION OF NANOPARTICULATE BARIUM TITANATE USING  
VARIOUS METHODS. APPLICATION IN THE PRODUCTION OF BIODIESEL IN  
MICROWAVE REACTOR

Leandro Rafael Prado

Biodiesel is an alternative to the energy from petroleum and can be produced by various routes like transesterification and esterification, the use of homogeneous catalysts involves limitations such as the dissolution of the catalyst in the reaction product becoming more complex the separation of these in the end of the reaction. The use of heterogeneous catalysts with high interaction with the microwave is interesting because when the material to be heated is a mixture the formation of hot spots inside the mixture can occur, *i.e.*, regions where the temperature is higher than the temperature of the mixture. This is due to selectivity of dielectric heating, where certain polar materials are easier for heating according to the dielectric properties of each substance. We propose the synthesis of barium titanate by four methods: the polymeric precursor (Pechini), electrochemical, hydrothermal and hydrothermal with microwave heating, in order to improve and master the final properties of the material. X-ray diffraction and Raman spectroscopy analyses revealed the formation of barium titanate in the cubic, tetragonal and hexagonal phases, the last two identified by Raman spectroscopy, Barium carbonate phase was also identified for the samples synthesized via Pechini and electrochemistry routes. The synthesized nanoparticles showed BET surface area ranging from 10 to 15 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Field Emission Gun Scanning Electron Microscope images showed the presence of barium carbonate and the formation of agglomerated particles when synthesized by the Pechini and electrochemical methods. An energy band gap of ~ 3.50 eV was estimated by UV-vis diffuse reflectance. The use of barium titanate as catalyst in the esterification reaction of oleic acid and methanol reached conversion up to 33% with barium titanate synthesized via Pechini route.

Keywords: Microwave, Barium Titanate Nanoparticles, Biodiesel.

# SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>ix</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>xi</b>
<b>LISTA DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS.....</b>	<b>xii</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Objetivo Geral.....</b>	<b>3</b>
<b>1.2 Objetivos específicos.....</b>	<b>3</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>4</b>
<b>2.1 Irradiação Micro-ondas.....</b>	<b>4</b>
<b>2.2 Materiais dielétricos.....</b>	<b>7</b>
2.2.1. Dióxido de Titânio e Titanato de Bário.....	13
2.2.2. Síntese de titanato de bário.....	17
2.2.2.1. Síntese pela rota Hidrotérmica.....	17
2.2.2.2. Síntese pela rota Hidrotérmica usando Micro-ondas.....	18
2.2.2.3. Síntese pela rota Eletroquímica.....	20
2.2.2.4. Síntese pela rota Pechini.....	21
<b>2.3 Processos de produção de biodiesel.....</b>	<b>23</b>
2.3.1 Craqueamento.....	23
2.3.2 Esterificação.....	24
2.3.3 Transesterificação.....	25
2.3.4. Uso da irradiação micro-ondas na produção de biodiesel.....	26
<b>2.4 Tipos de Catalisadores.....</b>	<b>27</b>
2.4.1 Catálise Homogênea.....	27
2.4.2 Catálise Heterogênea.....	29
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>32</b>

<b>3.1. Materiais .....</b>	<b>32</b>
<b>3.2. –Metodologia .....</b>	<b>32</b>
3.2.1. Método para determinação do índice de acidez das amostras .....	32
3.2.2 Metodologia para síntese dos catalisadores .....	33
3.2.2.1 Síntese de BaTiO <sub>3</sub> pela rota hidrotérmica .....	33
3.2.2.2 Síntese de BaTiO <sub>3</sub> pela rota hidrotérmica via micro-ondas.....	33
3.2.2.3 Síntese de BaTiO <sub>3</sub> pela rota eletroquímica.....	35
3.2.2.4 Síntese de BaTiO <sub>3</sub> pela rota dos precursores poliméricos (Pechini) ....	36
3.2.3 Caracterização dos catalisadores .....	38
3.2.3.1 Caracterização Textural .....	38
3.2.3.2 Difração de Raios X (DRX) .....	38
3.2.3.3 Espectroscopia Raman.....	38
3.2.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	39
3.2.3.5 Espectroscopia de refletância difusa no UV-visível.....	39
3.2.4 Procedimentos experimentais para produção de Biodiesel .....	40
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>42</b>
<b>4.1 Análise por Difração de Raios X.....</b>	<b>42</b>
<b>4.2 Medidas de Área de Superfície Específica das nanopartículas.....</b>	<b>45</b>
<b>4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura .....</b>	<b>46</b>
<b>4.4 Análises de Espectroscopia Raman .....</b>	<b>49</b>
<b>4.5 Espectroscopia com Refletância Difusa no UV-visível .....</b>	<b>54</b>
<b>4.6 Desempenho dos catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel .....</b>	<b>55</b>
4.6.1 Curva Cinética no reator micro-ondas CEM .....	55
4.6.2 Reação via catálise heterogênea .....	56
<b>5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....</b>	<b>58</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>60</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Perfil da temperatura depois de 60 segundos irradiado por micro-ondas a) comparado com o aquecimento convencional b). A escala de temperatura encontra em kelvin – (DE LA HOZ et al., 2005).....	5
<b>Figura 2:</b> Moléculas de água com e sem influência do campo elétrico SANSEVERINO (2002).....	5
<b>Figura 3:</b> Esquema representativo do aquecimento micro-ondas seletivo (HAYES, 2002).....	6
<b>Figura 4:</b> Nível de energia dos materiais Isolantes, condutor e semicondutor (BROPHY, 1977).....	7
<b>Figura 5:</b> Profundidade de penetração ( $D_p$ ) de microondas em 2,45 GHz para alumina A16SG (densidade 98%) e zircônia HSY-3 (densidade 98%). Fonte: MENEZES et al. (2007). ....	10
<b>Figura 6:</b> Estruturas cristalinas do (a) anatásio, (b) rutilo e (c) bruquita. (BATISTA, 2010).....	13
<b>Figura 7:</b> Típica estrutura perovskita $ABO_3$ (REIS, 2005).....	14
<b>Figura 8:</b> Representação da célula unitária do titanato de bário ( $BaTiO_3$ ): A) com centro simétrico no estado paraelétrico ( $T \geq T_c$ ) e B) com centro assimétrico ( $T \leq T_c$ ) (FUJINO, 2006).....	15
<b>Figura 9:</b> Mudanças cristalográficas do $BaTiO_3$ (OKAZAKI, 1992).....	16
<b>Figura 10:</b> Representação esquemática da polimerização no método de Pechini.....	22
<b>Figura 11:</b> Craqueamento de um triglicerídeo – adaptado de SUAREZ (2006). ....	24
<b>Figura 12:</b> Reação de esterificação de ácidos graxos – Adaptado de GONÇALVES et al., (2007). ....	25
<b>Figura 13:</b> reação de transesterificação - PARENTE et al.,(2003).....	26
<b>Figura 14:</b> Micro-ondas CEM, modelo Discover com detalhes da cavidade única. ....	34
<b>Figura 15:</b> Fotografias do sistema reacional usado na síntese de $BaTiO_3$ via eletroquímica (A) eletrodos, (B) fonte Dupla, (C) célula eletroquímica, (D) agitador magnético e (E) Banho Ultratermostático. Na esquerda o esquema completo e na direita a célula com os eletrodos no momento da reação de eletrólise. ....	35
<b>Figura 16:</b> Aparelho de espectroscopia Raman Jobin Yvon, modelo HR-UV 800. ....	39
<b>Figura 17:</b> Difratoograma de raios X da amostra sintetizada via rota micro-ondas, Pechini, hidrotérmico e eletroquímica.....	42
<b>Figura 18:</b> Difratoograma de raios X das amostras sintetizadas pelas rotas: a) Pechini, b) eletroquímica, após a lavagem com ácido nítrico ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ). ....	44
<b>Figura 19:</b> Imagens de MEV-FEG das nanopartículas sintetizadas pelo método eletroquímico com aproximação de $100.000\times$ .....	46
<b>Figura 20:</b> Imagens de MEV-FEG das nanopartículas sintetizadas pelo método Pechini com aproximação de $100.000\times$ e $250.000\times$ .....	47
<b>Figura 21:</b> Imagens de MEV-FEG das nanopartículas sintetizadas pelo método hidrotérmicas com aproximação de $100.000\times$ e $200.000\times$ .....	48
<b>Figura 22:</b> Imagens de MEV-FEG das nanopartículas sintetizadas pelo método hidrotérmicas micro-ondas aproximação de $100.000\times$ e $50.000\times$ .....	49
<b>Figura 23:</b> Espectro de Raman das amostras sintetizada pelo método Eletroquímico e Pechini. ....	50
<b>Figura 24:</b> Espectro de Raman das amostras sintetizadas pelo método hidrotérmico.....	52

<b>Figura 25:</b> Espectro de Raman das amostras sintetizadas pelo método hidrotérmico de Micro-ondas .....	53
<b>Figura 26:</b> Espectro Raman $TiO_2$ Degussa P-25. ....	53
<b>Figura 27:</b> Espectros de refletância difusa no UV-vis dos materiais sintetizados pela rota Pechini, Eletroquímica, Hidrotérmico Micro-ondas e Hidrotérmico.....	54
<b>Figura 28:</b> Cinética de esterificação não catalítica do ácido oléico no reator CEM temperatura de 150 °C razão molar 10:1 Álcool/ácido oléico. ....	56

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Constante dielétrica ( $\epsilon'$ ), fator de perda dielétrica ( $\epsilon''$ ) e de dissipação ( $\tan \delta$ ) de algumas substâncias (25 °C e 3 GHz). Em negrito, os materiais sólidos. (NALWA, 1999). .....	12
<b>Tabela 2:</b> Área superficial específica das nanopartículas.....	45
<b>Tabela 3:</b> Valores estimados para a energia de band gap para os materiais sintetizados pelos diferentes métodos.....	55
<b>Tabela 4:</b> Conversão em ésteres metílicos reator micro-ondas monomodo da CEM.....	57

## LISTA DE ABREVIações E SÍMBOLOS

BET	Brunauer-Emmett-Teller
DRX	Difração de Raios X
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura com Ganho por Emissão de Campo
BV	Banda de valência
BC	Banda de condução
<i>band gap</i>	Barreira de energia entre a banda condução e a banda de valência
°C	Graus Celsius
$T_c$	Temperatura de Curie
pH	Potencial de Hidrogênio
$\mu\text{m}$	Micrômetro ( $1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$ )
nm	Nanômetro ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ )
$\epsilon$	Constante Dielétrica
$\epsilon''$	Fator de perda
$\tan \delta$	Fator de dissipação
$\lambda$	Comprimento de onda de radiação
$\omega$	Frequência da radiação eletromagnética
$h$	Constante de Planck
$c$	Velocidade da luz
$\rho$	Densidade
$\sigma$	Condutividade dielétrica

# 1. INTRODUÇÃO

A maior parte de toda a energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural. Essas fontes são limitadas e com previsão de esgotamento no futuro, além destes problemas o petróleo apresenta muitos prejuízos ao meio ambiente desde o início de sua produção, que vai da prospecção e perfuração de poços até a emissão de poluentes durante a combustão que, contribui para a formação de chuva ácida e o efeito estufa, além da formação de materiais particulados, enxofre e compostos orgânicos voláteis.

As mudanças climáticas, induzidas em grande parte pelo uso de combustíveis fósseis, associadas à preocupação com o desenvolvimento sustentável, tornam as fontes renováveis de energia extremamente necessárias, principalmente o uso daqueles tipos de fontes que provocam menor impacto ao meio ambiente (SCHUCHARDT *et al.*, 2001).

O biodiesel é um combustível renovável composto por uma mistura de ésteres que possui uma crescente demanda devido ao seu reduzido impacto ambiental quando comparado com o diesel comum (DI SERIO *et al.*, 2008). Recentemente este combustível foi apontado como uma das alternativas para a redução das emissões de gases que causam o efeito estufa e como fonte de energia renovável a curto e médio prazo. As principais matérias-primas para a produção nacional de biodiesel são: óleos de soja, milho, girassol, amendoim, algodão, canola, mamona, babaçu, palma (dendê) e macaúba, dentre outros. O combustível também pode ser obtido a partir de óleos residuais (provenientes de cozinhas industriais) e de gorduras animais (sebo bovino, óleos de peixes, banha de porco, entre outros). O Brasil pela sua imensa extensão territorial, associada às excelentes condições planta-solo-clima, é considerado ótimo para a produção de biomassa para fins alimentares, químicos e energéticos (MELLO *et al.*, 2006).

O biodiesel pode ser produzido por diversos métodos entre eles temos a transesterificação e a esterificação. Em ambos podem ser usados tanto catalisadores heterogêneos quanto homogêneos, sendo que estes últimos são mais utilizados na indústria de biodiesel, além disso, nestes métodos de produção usualmente é empregado aquecimento convencional (SINGH *et al.*, 2008).

A utilização de catalisadores homogêneos implica em algumas limitações como a dissolução do catalisador no produto da reação tornando mais complexa a separação destes

no final da reação. Nesse sentido, a busca para a utilização de um catalisador sólido vem sendo investigada por vários pesquisadores, tornando o processo de separação menos complexo (SINGH *et al.*, 2008).

Novas tecnologias vêm sendo estudadas, tais como o aquecimento com radiação micro-ondas e o uso de catalisadores heterogêneos com alta interação com as micro-ondas. Isso ocorre devido à seletividade do aquecimento dielétrico, onde determinadas matérias polares possuem maior facilidade para aquecer de acordo com as propriedades dielétricas de cada substância (CLARK *et al.*, 1996). A literatura indica algumas vantagens de tal tecnologia, tais como facilidade de operação, economia de energia, tempos de processamento curto, aquecimento extremamente rápido e menor relação álcool/óleo (LEADBEATER *et al.*, 2006).

Os materiais mais utilizados no aquecimento dielétrico em sistemas de micro-ondas são: o dióxido de titânio (PAMU *et al.*, 2007; KARIM *et al.*, 2009) e o carbono (MENÉNDEZ *et al.*, 2010; YUAN *et al.*, 2009) por apresentarem boas propriedades dielétricas e valores da constante dielétrica de aproximadamente 86, obtidas a 25 °C e frequências na ordem de  $10^4$ – $10^6$  Hz. Assim, torna-se interessante o desenvolvimento de novos materiais que possuam propriedades dielétricas superiores, para serem utilizados em sistemas reacionais usando micro-ondas, pois esta propriedade favorece a quantidade de energia armazenada no material na forma de energia eletromagnética. O titanato de bário surge como uma possibilidade promissora, pois apresenta constante dielétrica superior a 1000.

A partir de 1943 foi relatada a característica de alta constante dielétrica do titanato de bário (BaTiO<sub>3</sub>) em várias partes do mundo. Desde então o BaTiO<sub>3</sub> tornou-se um dos materiais dielétricos mais pesquisados e um dos mais amplamente utilizados na indústria eletroeletrônica devido à suas propriedades dielétricas ( $\epsilon = 3600$  a 25 °C e  $10^5$  Hz) (AKDOGAN *et al.*, 1999). No entanto, estas características dependem principalmente da estrutura do cristal, tamanho, estequiometria, homogeneidade e propriedades de superfície do BaTiO<sub>3</sub>, que por sua vez dependem do método de síntese (SASIREKHA *et al.*, 2008).

A síntese convencional de titanato de bário normalmente envolve altas temperaturas (~ 1200 °C) para a calcinação de uma mistura de pó de BaCO<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub>, que muitas vezes resulta em baixa pureza e são formadas de grandes partículas de tamanho não-uniforme devido à temperatura alta e reação em fase sólida heterogênea (HAERTLING, 1999 e BOULOS *et al.*, 2005).

Com o objetivo de melhorar e dominar as propriedades finais do material propomos a síntese de titanato de bário por quatro métodos, que permitirão obter materiais com diferentes características estruturais: precursores poliméricos (Pechini), eletroquímico, hidrotérmico e hidrotérmico assistido por micro-ondas.

### ***1.1 Objetivo Geral***

Estudar diferentes métodos de preparo de titanato de bário, comparar as características de cada método e verificar a atividade catalítica na reação de esterificação de ácido oléico para a produção de biodiesel.

### ***1.2 Objetivos específicos***

- Sintetizar nanopartículas de titanato de bário usando as seguintes rotas de preparação: hidrotérmica, hidrotérmica assistida por micro-ondas, eletroquímica e precursores poliméricos (Pechini);
- Caracterizar os materiais preparados por diferentes técnicas de análise físico-químicas (adsorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo, espectroscopia Raman, difratometria de raios X e espectroscopia de refletância difusa);
- Avaliar a atividade catalítica dos materiais sintetizados na produção de biodiesel via esterificação em reator micro-ondas.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

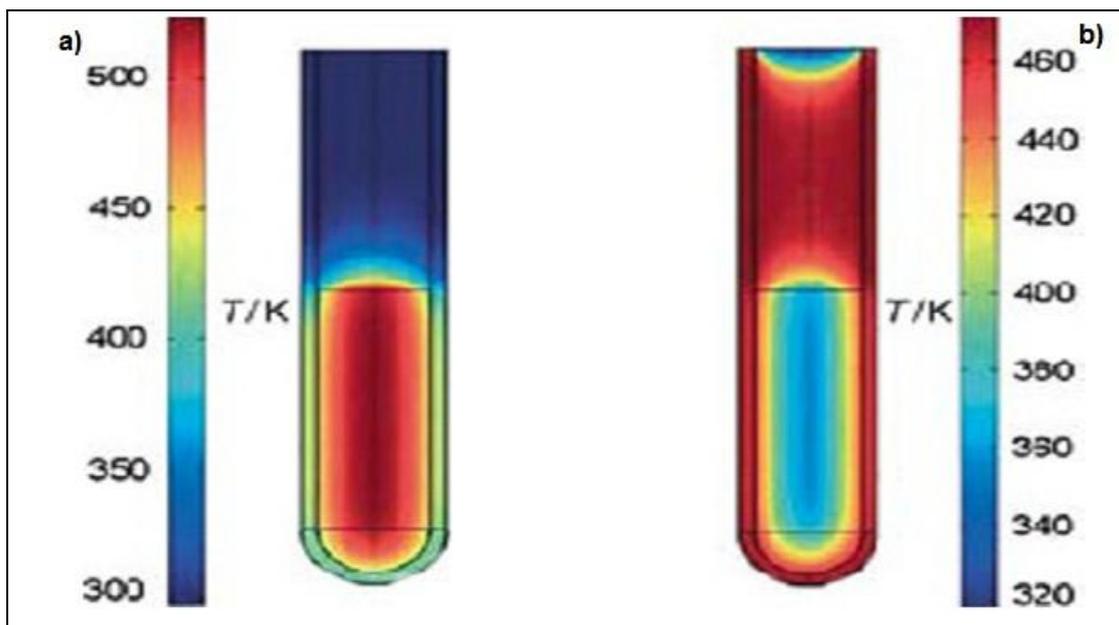
### 2.1 Irradiação Micro-ondas

A intenção da aplicação das micro-ondas em processos químicos ocorre devido a seus benefícios relativos a redução nos tempos de processamento e economia de energia devido à aceleração da reação e ao aumento da taxa de aquecimento. No aquecimento convencional as taxas de aquecimento são mais lentas e dependem da condutividade térmica do material, das diferenças de temperatura criadas ao longo do material e das correntes convectivas (DE LA HOZ *et al.*, 2005).

A energia de microondas é usada há mais de 40 anos no processamento de materiais, digestão de amostras para análise elementar, a extração de diversas substâncias e a desorção térmica de vários compostos. As micro-ondas são ondas eletromagnéticas não ionizantes que possuem uma faixa de frequências situadas no espectro de energia de 0,3 a 300 GHz, e um intervalo de comprimento variando entre 0,01 e 1 m. A maior parte dessa radiação é utilizada para fins de comunicação, e para fins de aquecimento é permitida apenas a utilização das micro-ondas na frequência entre 900 MHz e 2,45 GHz (CLARK e SUTTON, 1996 e RAO *et al.*, 1999).

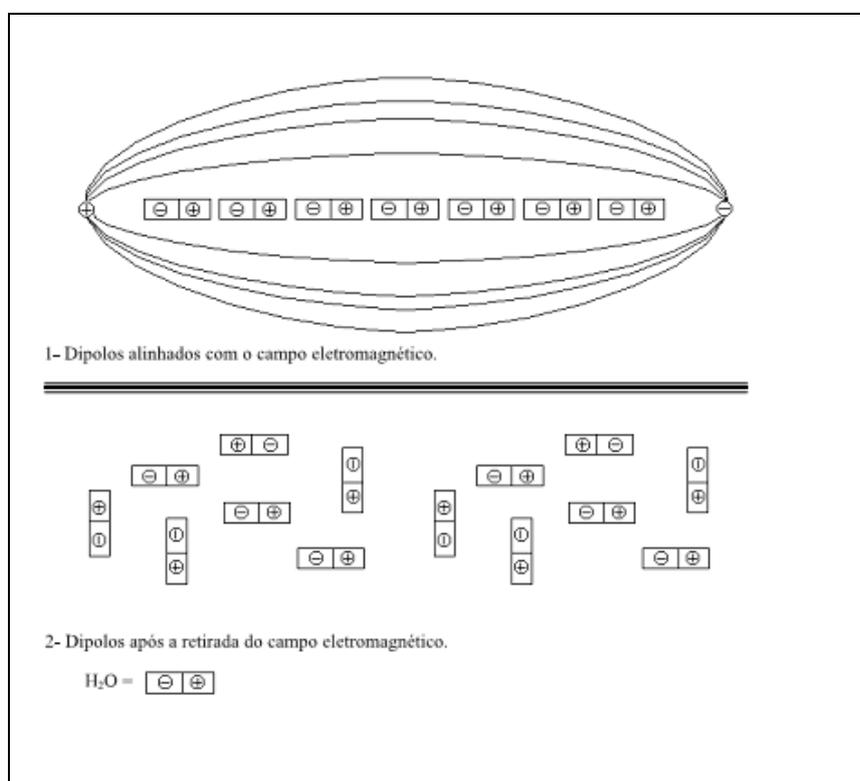
O mecanismo de aquecimento induzido pela irradiação das micro-ondas é diferente do convencional, pois a energia de microondas é transformada em calor diretamente dentro do material ou solução, por meio da interação das moléculas e átomos com o campo eletromagnético, o que permite o volumétrico do material, gerando a formação de gradientes de temperaturas e fluxos de calor invertidos já no aquecimento convencional primeiramente a superfície do material é aquecida e em seguida, por meio do processo de convecção e condução o calor é transferido para o interior do material a ser aquecido como mostrado na Figura 1 (AGRAWAL, 1998; BARBOZA *et al.*, 2001;).

O aquecimento por microondas, também conhecido como aquecimento dielétrico, ocorre através de dois mecanismos principais onde a energia eletromagnética é transformada em calor: rotação de dipolo e condução iônica. A rotação de dipolo está relacionada com o alinhamento das moléculas quando um campo elétrico é aplicado, e ao seu desordenamento quando o campo é removido. O campo elétrico na frequência de 2,45 GHz oscila  $4,9 \times 10^9$  vezes por segundo e gera atrito entre as moléculas, que liberam essa energia absorvida na forma de calor, como pode ser observado na Figura 2.



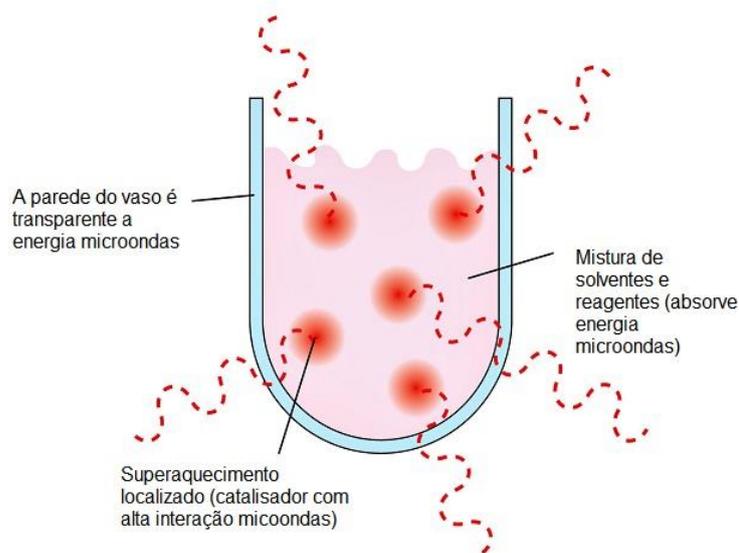
**Figura 1:** Perfil da temperatura depois de 60 segundos irradiado por micro-ondas a) comparado com o aquecimento convencional b). A escala de temperatura encontra em kelvin – (DE LA HOZ *et al.*, 2005).

O segundo mecanismo, chamado de condução iônica, acontece pela migração de íons dissolvidos quando sob a ação de um campo eletromagnético, o calor é gerado através de perdas por fricção. Essas perdas de energia dependem da carga, do tamanho, condutividade dos íons dissolvidos e a interação destes com o solvente (ALVAREZ *et al.*, 2008; FORTUNY *et al.*, 2008 e SANSEVERINO 2002).



**Figura 2:** Moléculas de água com e sem influência do campo elétrico SANSEVERINO (2002).

Quando o material a ser aquecido é uma mistura, pode ocorrer a formação de pontos quentes no interior da mistura, ou seja, regiões onde a temperatura é maior do que a temperatura média da mistura. Isso ocorre devido à seletividade do aquecimento dielétrico, pois determinadas matérias polares possuem maior facilidade para aquecer de acordo com as suas propriedades dielétricas (CLARK *et al.*, 1996). A Figura 3 mostra um sistema representativo de aquecimento micro-ondas com pontos quentes.



**Figura 3:** Esquema representativo do aquecimento micro-ondas seletivo (HAYES, 2002)

De acordo com a literatura a irradiação micro-ondas pode ser responsável por algumas alterações nas propriedades da matéria como o aumento no ponto de ebulição de alguns líquidos, modificação nas taxas cinéticas das reações, aceleram as velocidades dos processos e o aumento do aquecimento regional em reações orgânicas essas condições são uma consequência da transferência de calor invertido da não homogeneidade do campo micro-ondas dentro da amostra e da absorção seletiva da radiação pelos compostos polares são os efeitos térmicos. Segundo esses relatos, a irradiação por micro-ondas resulta na alteração de propriedades termodinâmicas de sistemas reacionais. Um exemplo deste efeito seria a diminuição na energia de ativação a energia livre de Gibbs de reações devido à contribuição da entropia. Acredita-se que as micro-ondas favorecem a eficiência das colisões moleculares, como consequência da polarização dipolar das moléculas polares envolvidas na reação (DE LA HOZ *et al.*, 2005; PERREUX e LOUPY, 2001, 2002).

## 2.2 Materiais dielétricos

Os materiais dielétricos são caracterizados pela habilidade em armazenar carga de energia eletromagnética, podendo ser isolantes ou semicondutores. Os isolantes não conduzem a carga elétrica quando é aplicado um campo elétrico dependendo da carga elétrica, já os semicondutores o espaço vazio (*band gap* barreira de energia) entre a banda condução e a banda de valência é intermediário quando relacionado aos materiais isolantes e condutores, o material pode se comportar ou como um condutor, ou como um isolante, dependendo das circunstâncias. No material condutor esse espaço entre as bandas é muito pequeno facilitando assim a passagem do elétron da banda de valência para a banda de condução. Pode-se observar essa diferença na Figura 4.



**Figura 4:** Nível de energia dos materiais Isolantes, condutor e semicondutor (BROPHY, 1977)

Algumas propriedades são necessárias para conhecer as características do material dielétrico. A **constante dielétrica** ( $\epsilon'$ ) é uma medida da quantidade de energia armazenada no material na forma de energia eletromagnética, o **fator de perda** ( $\epsilon''$ ) mede a capacidade de um material em dissipar a energia armazenada em calor dentro dele e a **tangente de perdas** ou **fator de dissipação** ( $\tan \delta$ ), razão entre o fator de perda dielétrica e a constante dielétrica ( $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$ ), descreve a habilidade de um material em converter a energia eletromagnética em calor a uma dada frequência e temperatura (VOS *et al.*, 2003; BYKOV *et al.*, 2000).

O fator de perda ( $\epsilon''$ ) e a constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) são funções da frequência da radiação, porém esses parâmetros podem variar em função da temperatura do material (RAO *et al.*, 1999; MENEZES *et al.*, 2007).

A quantidade de ondas absorvidas por materiais dielétricos está relacionada com a sua permissividade complexa ( $\epsilon^*$ ) que depende da frequência da radiação ( $\omega$ ) e pode ser descrita da seguinte forma:

$$\epsilon(\omega)^* = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega) = \epsilon_1(0)(\epsilon_1 r'(\omega) - i\epsilon_1 r''(\omega)) \quad (1)$$

Onde  $i = (-1)^{1/2}$ ,  $\epsilon_0$  é a permissividade no espaço

$\epsilon_0 = 8,86 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ ,  $\epsilon'_r(\omega)$  e  $\epsilon''_r(\omega)$  são a constante dielétrica relativa (parte real) e o fator de perda dielétrica relativa (parte imaginária), respectivamente (MENEZES *et al.*, 2007).

Na penetração e na propagação da energia micro-ondas em um material dielétrico é formado um campo elétrico interno dentro do volume afetado, gerando o movimento translacional das cargas livres e ligadas (íons ou elétrons) e a rotação de cargas complexas (dipolos). O atrito desses movimentos induzidos pelo campo elétrico gerado provoca perdas e diminui o campo elétrico. A resultante desse fenômeno é o aquecimento do material, também conhecido como aquecimento dielétrico (RAO *et al.*, 1999; BYKOV *et al.*, 2000).

Esses processos, de acordo com a frequência das micro-ondas, geram perdas e pode não ter uma diferenciação empírica simples. Sendo assim, as perdas geralmente são reportadas como perdas efetivas ( $\epsilon_{\text{eff}}''$ ), pois os mecanismos de perdas são desconhecidos ou não podem ser separados (MENEZES *et al.*, 2007).

Mesmo com todos os mecanismos de perdas combinados no fator de perdas  $\epsilon''$ , o parâmetro normalmente utilizado é a tangente de perdas ( $\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$ ) que é conhecida também como fator de dissipação e indica o tempo de defasagem entre a aplicação do campo e a polarização do material (BYKOV *et al.*, 2000; MENEZES *et al.*, 2007).

O parâmetro que envolve todos os efeitos de dissipação de energia é a condutividade dielétrica ( $\sigma$ ), que é definido como o produto da frequência angular e o fator de perdas:

$$\sigma = \omega\epsilon'' \rightarrow \sigma = \omega\epsilon_0 \epsilon''_r \quad (2)$$

A potência absorvida pode ser determinada utilizando o fator de dissipação e a constante dielétrica relativa de acordo com a seguinte equação:

$$P = \int_v \sigma |E_{int}|^2 dv \quad , \quad (3)$$

onde  $E_{int}$  é o campo elétrico interno. Usando a equação (2) na (4) temos:

$$P = \int_v \omega \varepsilon_0 \varepsilon''_r |E_{int}|^2 dv \quad (4)$$

De acordo com Menezes *et al.* (2007), considerando que o campo eletromagnético está distribuído de maneira uniforme no interior do material, a equação (4) pode ser escrito da seguinte maneira:

$$\frac{P}{V} \simeq \frac{\omega \varepsilon'' (\tan \delta) E_{int}^2}{2} \quad (5)$$

Segundo Rao (1999), uma estimativa para a taxa de aquecimento do material pode ser proposta com  $\Delta T/t = \sigma |E|^2 / \rho C$ , onde  $\rho$  é a densidade e  $C$  é a capacidade calorífica do material. Porém essa estimativa só é válida quando o calor perdido para o sistema durante a interação com as microondas é negligenciada.

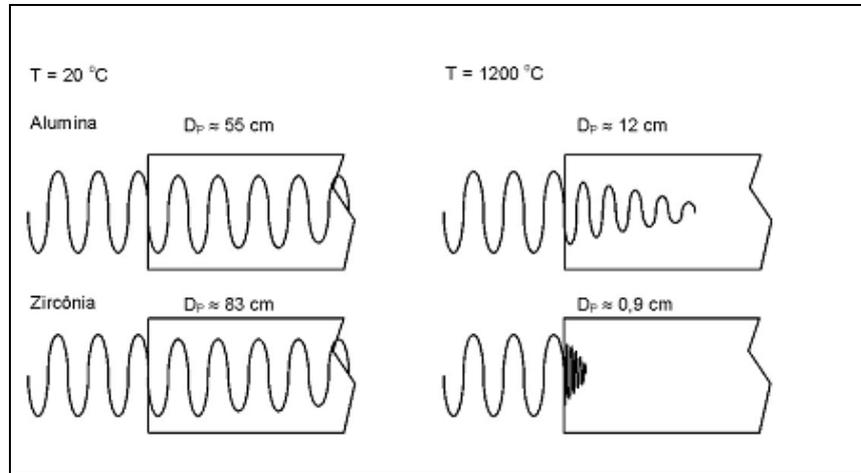
Ainda segundo o mesmo autor, o processo de aquecimento pode ser descrito de forma mais completa, conhecendo algumas propriedades do material e usando as equações de Maxwell. Para o caso de uma irradiação das microondas aplicado com uma cavidade de ressonância *single-mode*, a taxa de aquecimento  $dT/dt$  é descrita do seguinte modo:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{4}{\tan \delta} \frac{1}{\rho C} \frac{\varepsilon''}{\sqrt{\varepsilon'}} \frac{1}{V_c} \frac{\xi S P_0}{\rho C} \left( \frac{\text{Área}}{\text{Volume}} \right)_{amostra} (273 + T)^4 \quad (6)$$

Onde  $\rho$  é a densidade mássica do material,  $V_c$  é o volume de cavidade, e  $P_0$  é a potência das microondas na cavidade,  $S$  é a constante de Stefan-Boltzmann e  $\xi$  é a emissividade superficial da amostra.

Segundo MENEZES *et al.* (2007) a medida que, as micro-ondas penetram no interior do material, há uma diminuição do campo elétrico. Essa atenuação do campo é descrita pela distância partindo da superfície, onde o campo elétrico é reduzido do seu valor inicial. Esse parâmetro é conhecido por (Distância de Atenuação) apresentado a seguir na equação 7. Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** é possível observar como a profundidade de penetração diminui com o aumento da temperatura. Esse aumento faz com que os materiais alumina e zircônia nas condições de 2,45 GHz e temperatura de 20 °C absorva mais eficientemente a irradiação, isso ocorre devido o aumento da  $\tan \delta$ , o material absorve com mais eficiência a radiação micro-ondas, o que gera a elevação da temperatura. O aumento da temperatura faz com que a  $\tan \delta$  aumente de forma ainda mais rápida. Esse desempenho provoca o fenômeno chamado de “thermal runaway”, que

consiste no aumento exponencial da temperatura do material e pode formar o fenômeno descrito anteriormente chamado de ponto quente (CLARK., *et al* 1996).



**Figura 5:** Profundidade de penetração ( $D_p$ ) de microondas em 2,45 GHz para alumina A16SG (densidade 98%) e zircônia HSY-3 (densidade 98%). Fonte: MENEZES *et al.* (2007).

Essa atenuação do campo é descrita pela distância a partir da superfície onde o campo elétrico é reduzido à metade do valor inicial, que pode ser descrita pela seguinte fórmula (RAO *et al.*, 1999):

$$D = \frac{3\lambda_0}{8,68\pi \tan \delta (\epsilon')^{1/2}} \quad (7)$$

Outro parâmetro importante é o coeficiente de reflexão, que é definido como a função de potência refletida da onda eletromagnética incidente na superfície do material, é dado por (RAO *et al.*, 1999; MENEZES *et al.*, 2007):

$$R = \frac{1 - \sqrt{2\epsilon'_R [1 + \sqrt{1 + \tan^2 \delta}] + \epsilon'_R \sqrt{1 + \tan^2 \delta}}}{1 + \sqrt{2\epsilon'_R [1 + \sqrt{1 + \tan^2 \delta}] + \epsilon'_R \sqrt{1 + \tan^2 \delta}}} \quad (8)$$

Com essas equações é possível observar quais materiais possuem uma melhor interação com a radiação de microondas. Os que possuem baixo fator de perdas dielétricas possuem grande profundidade de penetração, porém muita pouca energia é absorvida pelo material, que é considerado transparente para as microondas. Logo os materiais que possuem perdas dielétricas com valores intermediários aos dois casos possuem um melhor aquecimento dielétrico (MENEZES *et al.*, 2007).

Assim como as ondas visíveis, as microondas obedecem às leis físicas da óptica e podem ser transmitidas, refletidas ou absorvidas, logo, há três tipos de materiais, de acordo com a interação das microondas. Os materiais que são transparentes às microondas permitem a passagem das ondas, sem perdas significativas de energia, como a

alumina em temperatura ambiente. Há os materiais opacos, que refletem as ondas eletromagnéticas, tendo como principais representantes os metais. E por fim, há os materiais que absorvem as microondas. Esta é a classe de materiais mais importante para aplicações utilizando as microondas, e possui dois grupos representativos: os que possuem altas perdas dielétricas e materiais com absorção mista (RAO *et al.*, 1999; BYKOV *et al.*, 2000; MENEZES *et al.*, 2007).

Alguns materiais com elevadas constantes dielétricas são utilizados na indústria de eletrônica para construção de microfones, transdutores e capacitores. Os materiais com altas perdas dielétricas contêm uma ou mais fases e possuem uma boa interação com as micro-ondas absorvendo-as com eficiência, provocando o seu rápido aquecimento. O  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{SiC}$  são exemplos de materiais que se enquadram nessa categoria. Os materiais que possuem absorção mista são constituídos de uma matriz que é um material isolante com baixas perdas, e uma fase dispersa (ou fases) que contêm materiais com elevadas perdas dielétricas (MENEZES *et al.*, 2007).

O valor dessas propriedades de alguns materiais pode ser observado na Tabela 1. Essas propriedades também podem ser alteradas com a adição de outros compostos. Como pode ser observado na Tabela 1, o gelo praticamente não sofre aquecimento por micro-ondas, pois é uma substância cristalina e ordenada, dificultando a penetração da radiação e apresentando um baixo valor de  $\tan \delta$ , diferentemente da água líquida que é prontamente aquecida pela irradiação micro-ondas pelo mecanismo de rotação de dipolo. Pode também ser entendido a partir desta tabela que soluções eletrolíticas (soluções aquosas de  $\text{NaCl}$ ) sofrem os dois mecanismos de aquecimento e que a concentração da solução influencia no aquecimento, já que altera principalmente o fator de perda (e por consequência a  $\tan \delta$ ). Já no caso do titanato de bário, que apresenta elevada constante dielétrica, o fator de perda dielétrica é relativamente baixo afetando assim a transformação de energia eletromagnética em calor. Geralmente, substâncias polares absorvem bem micro-ondas (como água, metanol, etanol), enquanto que substâncias menos polares (hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos) ou substâncias com momento de dipolo nulo (como  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ) absorvem micro-ondas fracamente.

**Tabela 1:** Constante dielétrica ( $\epsilon'$ ), fator de perda dielétrica ( $\epsilon''$ ) e de dissipação ( $\tan \delta$ ) de algumas substâncias (25 °C e 3 GHz). Em negrito, os materiais sólidos. (NALWA, 1999).

<i>Material</i>	$\epsilon'$	$\epsilon''$	<i>Tan <math>\delta</math></i>
Metanol	32,6	21,48	0,6590
Etanol	24,3	22,86	0,9410
Água (25°C)	76,7	12,04	0,1570
NaCl aq. 0,1 M	75,5	18,12	0,2400
NaCl aq. 0,5 M	67	41,87	0,6250
Heptano	1,9	0,00019	0,0001
CCl <sub>4</sub>	2,2	0,00088	0,0004
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	<b>12,5</b>	-	-
<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>100</b>	-	<b>1</b>
<b>Gelo</b>	<b>3,2</b>	<b>0,0028</b>	<b>0,0009</b>
<b>BaTiO<sub>3</sub> (puro)*</b>	<b>1500-5245</b>	<b>109</b>	<b>0.021</b>

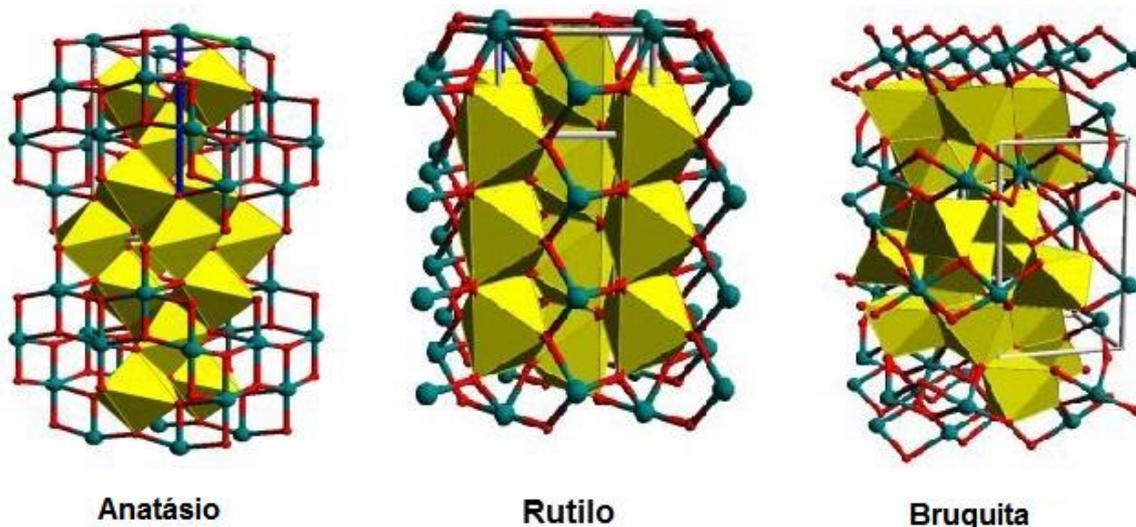
\*BaTiO<sub>3</sub> (puro) (HASEGAWA, 2004)

Alguns semicondutores apresentam propriedades fotocatalíticas, ou seja, a energia de *band gap* os tornam sensíveis à incidência de radiação ultravioleta. A banda de valência ocupada (BV) e banda de condução desocupada (BC) são separadas por uma diferença de energia chamada de energia de *band gap* (*E<sub>bg</sub>*). Quando o semicondutor é irradiado e absorve fótons com energia igual ou superior ao *bandgap*, um elétron é promovido da BV para a BC, deixando uma lacuna positiva na banda de valência. Depois de separação de cargas, o elétron e a lacuna podem recombinar-se gerando calor ou podem ser envolvidos em reações de transferência de elétron com outras espécies em solução, gerando espécies reativas como radicais OH<sup>•</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Para realizar as reações de oxidação, a banda de valência tem que apresentar potencial de oxidação mais elevado que os compostos ou espécies químicas existentes. O potencial de redução da BV para a BC para alguns semicondutores varia +4,0 e -1,5 V, em relação ao Eletrodo Normal de Hidrogênio (ENH) (MORAIS, 2005).

### 2.2.1. Dióxido de Titânio e Titanato de Bário.

O titânio é o quarto metal e o nono elemento mais abundante da crosta da Terra e dentre os seus compostos, o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), ou titânia, é indubitavelmente o mais importante, com uma produção mundial anual de pigmentos de  $\text{TiO}_2$  que ultrapassou 4,9 milhões de toneladas em 2007. No ano de 2008 a produção anual foi de 6,2 milhões de toneladas e já no ano de 2009 a produção mundial de concentrado de titânio foi de 5,7 milhões de toneladas, uma redução de aproximadamente 10% em relação ao total produzido no ano de 2008, decorrência da redução da construção civil e produção de bens duráveis (DNPM). As estimativas indicam que a demanda prevista para 2015 atingirá 7,3 milhões de toneladas (BALTAR *et al.*, 2009). Devido às suas singulares propriedades químicas fotoindutoras e semicondutoras, aliadas a fatores atrativos como estabilidade química e térmica, bem como custo e toxicidade relativamente baixos, a titânia tem sido investigada e usada num grande número de aplicações, das quais podemos citar pigmentos (principal), anti-corrosivos, cosméticos, superfícies anti-embaçantes e auto-limpantes, sensores de gás, células solares, próteses, catálise heterogênea, purificação ambiental e eliminação de organismos patogênicos (MORGADO Jr, 2007).

O  $\text{TiO}_2$  se encontra na natureza através das seguintes fases estruturais: anatásio (tetragonal), rutilo (tetragonal) e bruquita (ortorrômbica). As estruturas dos três são apresentadas na Figura 6. Assim como a titânia, os titanatos são formados também pelos octaedros de  $\text{TiO}_6$  que são conectados por vértices e arestas e se organizam de diferentes maneiras no espaço, formando os titanatos lamelares.



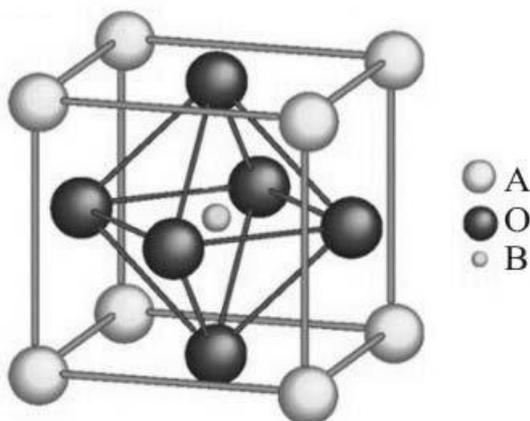
**Figura 6:** Estruturas cristalinas do (a) anatásio, (b) rutilo e (c) bruquita. (BATISTA, 2010)

Dentre esses polimorfos, o mais estável, baseado em cálculos termodinâmicos e fundamentado em valores de calorimetria, é o rutilo. A entalpia de transformação de anatásio para rutilo é baixa. Entretanto, cineticamente, a anatásio é estável, pois sua passagem para a fase rutilo é muito lenta a temperatura ambiente onde praticamente não se observa essa transição, são necessárias temperaturas acima de 600 °C, dependendo da pressão, para promover essa transformação de fase (DIEBOLD, 2003; GARVIE, 1978 e NOROTSKY *et al.*,1967). A bruquita é o polimorfo menos estudado e de menor aplicabilidade, pouca disponibilidade natural, alto custo de produção e baixo valor comercial até o presente.

Uma série de óxidos pode ser obtida a partir do titânio, conhecidos como titanatos, que são preparados pelo aquecimento do TiO<sub>2</sub> com óxido ou carbonato de um segundo metal (ATKINS e JONES, 2001).

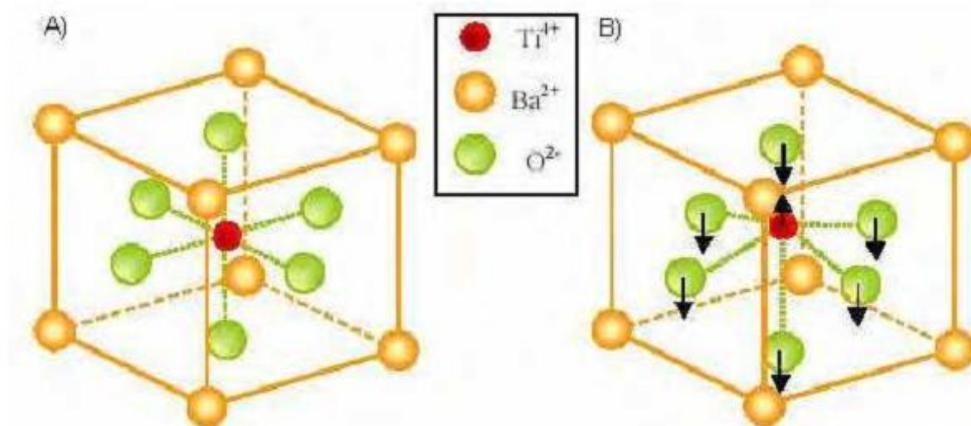
O titanato de bário (BaTiO<sub>3</sub>), conhecido por volta dos anos 40, é amplamente utilizado para eletrocerâmicas. Devido às suas características dielétricas elevadas, o titanato do bário foi usado para o capacitor cerâmico *multilayer* (MLCC), o termistor e os dispositivos de eletro-ótica (CHEN *et al.*, 2004).

O titanato de bário é um material do tipo perovskita e apresenta estrutura ABO<sub>3</sub> onde os átomos *A* e *B* são cátions metálicos. O íon A<sup>+2</sup> é um íon metálico mono ou divalente e pode ser Pb, Ba ou Sr e ocupa os vértices do cubo. O átomo *B* trivalente, tetravalente e pentavalente (Nb<sup>5+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, La<sup>3+</sup>) forma a estrutura octaédrica com os ânions oxigênio (O<sup>2-</sup>) no centro da estrutura, ocupando o centro das faces. A célula da perovskita pode ser visualizada na Figura 7.



**Figura 7:** Típica estrutura perovskita ABO<sub>3</sub> (REIS, 2005)

O que chama atenção no titanato de bário e que o faz ser muito utilizado é uma de suas características: a ferroeletricidade, que muda da fase ferroelétrica para a fase paraelétrica (BRITO, 2009). A ferroeletricidade é uma propriedade descoberta por Joseph Valasek em 1921 em que o material possui dois centros de cargas elétricas no qual os sinais são opostos, que são chamados de dipolos. Os dipolos podem ser orientados através de um campo elétrico aplicado ao material (FUJINO, 2006). Um material pode ser classificado como ferroelétrico se exibir uma polarização espontânea na ausência de um campo elétrico externo, numa certa faixa de temperatura, e uma reversibilidade dos dipolos elétricos na presença de um campo elétrico externo (FELIX, 2009). Podemos observar na Figura 8 a estrutura do titanato de bário nos estados paraelétrico e ferroelétrico.

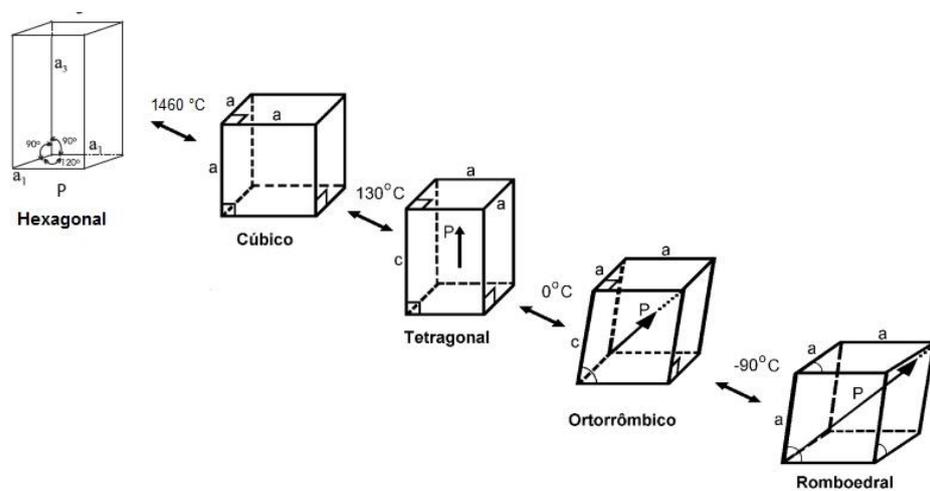


**Figura 8:** Representação da célula unitária do titanato de bário (BaTiO<sub>3</sub>): A) com centro simétrico no estado paraelétrico ( $T \geq T_c$ ) e B) com centro assimétrico ( $T \leq T_c$ ) (FUJINO, 2006).

O comportamento ferroelétrico do BaTiO<sub>3</sub>, que nesta fase apresenta a estrutura tetragonal, é observado em intervalos de temperatura abaixo da Temperatura de Curie ( $T_c \approx 130 \text{ }^\circ\text{C}$ ), nesta temperatura a ordem ferroelétrica é destruída e o material assume uma fase não polarizada, denominada fase paraelétrica, que é a estrutura cúbica a transição de fase conduz, freqüentemente, a fortes anomalias nas propriedades dielétricas, elásticas, térmicas, entre outras. Esta mudança de comportamento é reversível através do resfriamento do material. A constante dielétrica atinge um ponto máximo na Temperatura de Curie, e começa a diminuir com a transição para o estado paraelétrico (CALLISTER, 2002 e BRITO, 2009).

Normalmente, os cristais estão agrupados em 32 classes diferentes. Estes 32 grupos são subdivididos em sete sistemas básicos cristalinos que são: triclínico, monoclínico, ortorrômbico, tetragonal, romboédrico, hexagonal e cúbico. Destes 32

grupos, 11 possuem centrossimétricos e 21 com centro não simétrico. Entre os cristais com centro de simetria não simétrico, 20 classes exibem a piezeletricidade, ou seja, exibem uma polarização ao ser aplicada uma tensão elétrica, e 10 classes são piroelétricos, possuindo uma polarização espontânea que depende da temperatura. Compõem os piroelétricos um subgrupo denominado ferroelétrico. Pode-se observar as mudanças cristalográficas do titanato de bário na Figura 9.



**Figura 9:** Mudanças cristalográficas do BaTiO<sub>3</sub> (OKAZAKI, 1992)

BaTiO<sub>3</sub> está disponível em cinco fases no estado sólido com as simetrias cúbica, tetragonal, hexagonal, ortorrômbica e romboédrica. Exceto a fase cúbica e hexagonal, todas as outras fases apresentam ferroeletricidade. Ele também possui uma alta constante dielétrica, com valor máximo em torno de 10.000 quando na fase tetragonal e na temperatura de Curie (HAERTLING, 1999).

As propriedades dielétricas de cerâmicas de titanato de bário são altamente dependentes do tamanho do grão. Segundo BUESSEM *et al.* (1966) e YEN *et al.* (1995), que estudaram a constante dielétrica ( $\epsilon$ ) do titanato de bário em função do tamanho de grão, esta se encontra com valor máximo de 6000 quando o tamanho das partículas eram menores 1mm e constante dielétrica com seu valor mínimo entre 1500-2000 quando o tamanho das partículas eram maiores acima de 10 mm.

### 2.2.2. Síntese de titanato de bário

O uso atual de componentes eletrocerâmicos exige o controle crescente dos materiais, procura-se dominar melhor as propriedades finais do material. Nas últimas décadas, de fato, um grande esforço foi feito as microestruturas de componentes diferentes para responder às necessidades de aplicações diferentes, melhorando o desempenho e a confiabilidade dos produtos finais. Desta perspectiva, conseqüentemente, o esforço principal foi dirigido para o controle dos parâmetros químicos (composição, estequiometria, homogeneidade, pureza, entre outras) e das propriedades físicas (distribuição de tamanho da partícula, morfologia, formação de agregados, etc.) dos pós do qual depende do desempenho final (NANNI *et al.*, 1999).

A síntese convencional de titanato de bário tipicamente envolve alta temperatura (~1200 °C) no qual, se aplica uma calcinação da mistura de BaCO<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub> no estado sólido, que muitas vezes resulta em baixa pureza e polidispersão, devido à alta temperatura de reação e reação em fase sólida heterogênea (BOULOS *et al.*, 2005)

Com base no interesse por obter um pó nanométrico e tamanho médio de partícula pequeno, é que se apresenta as seguintes técnicas de síntese do BaTiO<sub>3</sub>, pelas rotas hidrotérmica, hidrotérmica via micro-ondas, eletroquímica e precursores poliméricos (Pechini).

#### 2.2.2.1. Síntese pela rota Hidrotérmica

As técnicas hidrotérmicas não são novas e foram aplicadas por muitos pesquisadores no século passado para a síntese de minerais de interesse geológico. Nos últimos anos, estes métodos atraíram a atenção crescente para a síntese de pós do tipo cerâmico, dielétricos e piezoelétricos. As técnicas hidrotérmicas oferecem uma rota de baixa temperatura, evitando a etapa da calcinação exigida em métodos sol-gel e tradicionais.

Os métodos de síntese hidrotérmica de titanato de bário geralmente são baseados na reação entre TiO<sub>2</sub> e o hidróxido de bário (Ba(OH)<sub>2</sub>) ou outros precursores de titânio e de bário, geralmente em um valor de pH elevado em uma solução aquosa de NaOH ou KOH. A reação é realizada em um recipiente fechado em T > 100 °C, sob pressão autogênica. O produto final é um pó de BaTiO<sub>3</sub> com uma estrutura cúbica ou pseudocúbica na temperatura ambiente, apresentando sempre uma determinada quantidade

dos grupos do  $\text{OH}^-$  presos na estrutura do cristal, que são liberados após o tratamento térmico, necessária para obter a estrutura tetragonal termodinamicamente estável. Um efeito benéfico da síntese hidrotérmica é a elevada pureza química do produto final por causa da ocorrência do processo de dissolução-recristalização durante o envelhecimento hidrotérmico. (NANNI *et al.*, 1999).

CHEN *et al.* (2003), sintetizaram  $\text{BaTiO}_3$  utilizando a técnica hidrotérmica partindo dos precursores,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{BaOH}$  porém para evitar a formação de carbonato de bário eles lavaram as partículas com ácido fórmico. Realizaram experimentos a temperaturas entre 75 e 180 °C e tempos de 10 min a 96 h. Os autores desenvolveram as reações em uma solução alcalina forte e usaram vários precursores de Ti para investigar seus efeitos sobre as propriedades do  $\text{BaTiO}_3$ . Eles obtiveram tamanho de partícula de  $\text{BaTiO}_3$  maior cerca de 1  $\mu\text{m}$ , quando sintetizaram nas condições de 120 °C de temperatura em um tempo de 24 horas usando  $\text{TiO}_2$  anatásio (Merck) como precursor. E quando usaram  $\text{TiO}_2$  (anatásio e rutilo 70 % a 30 %,) ou  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ , como precursores o tamanho das partículas foi de aproximadamente 0,1  $\mu\text{m}$  utilizando as temperatura de reação de 85, 100, 120 e 180 °C. As partículas de titanato de bário apresentaram em sua morfologia pequenos cristais aglomerados quando utilizaram temperatura de 180 °C, uniforme e partículas monodispersas. O aumento do tempo de síntese não teve influência significativa sobre o tamanho e a morfologia da partícula, porém o tamanho das partículas do precursor de titânio e a temperatura tiveram uma forte influência sobre o tamanho e a morfologia de titanato de bário.

#### *2.2.2.2. Síntese pela rota Hidrotérmica usando Micro-ondas*

A grande quantidade de pesquisa na área do processamento de materiais conduziu à descoberta de novos materiais, com propriedades interessantes e úteis, e/ou a novas tecnologias que são mais rápidas, mais baratas e mais ecologicamente corretas. Um exemplo de tais inovações são os desenvolvimentos recentes na área do processamento de cerâmicas por micro-ondas.

No processo de irradiação por micro-ondas, o calor é gerado internamente dentro do material em vez de ser originado em fontes externas, assim, há um perfil inverso ao aquecimento convencional. O aquecimento por micro-ondas é uma função do material que está sendo processado, e há a conversão de quase 100 % da energia eletromagnética

em calor, na maioria das vezes de dentro da própria amostra, ao contrário do aquecimento convencional onde há perdas de energia térmica significativas. O aquecimento por micro-ondas tem muitas vantagens sobre os métodos de aquecimento convencionais, algumas destas vantagens incluem: economia de tempo e de energia, taxas de aquecimento muito rápidas ( $> 400 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ), redução considerável do tempo de processamento, microestruturas finas e propriedades mecânicas melhoradas e são a favor do meio ambiente (AGRAWAL, 1998).

No estudo de MA *et al.* (1997), eles compararam a utilização dos fornos micro-ondas e convencional no preparo de titanato de bário. Utilizaram como precursores o  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , o  $\text{TiO}_2$  hidratado e  $\text{NaOH}$  na temperatura de  $170 \text{ }^\circ\text{C}$ . Inicialmente usaram os tempos de 1 e 25 minutos para a reação sob micro-ondas, sendo que cristais de titanato de bário cúbicos foram apresentados após o primeiro minuto e depois de 25 min de tratamento por micro-ondas, quase todos os precursores reagiram. Em um forno convencional, o  $\text{BaTiO}_3$  cúbico apareceu pela primeira vez depois de cerca de 1 h, e a reação foi completa após 4 h de envelhecimento. Logo depois da síntese do  $\text{BaTiO}_3$  na fase cúbica, colocaram as amostras para formar a fase tetragonal através do envelhecimento, variando os tempos em até 7 dias onde as amostras sintetizadas no micro-ondas obtiveram a completa transformação para fase tetragonal em 10 horas, enquanto as amostras obtidas pelo modo convencional apresentaram a fase tetragonal após 1 dia.

Já segundo JHUNG *et al.* (2004), foi variada a proporção de precursores e cristais  $\text{BaTiO}_3$  foram sintetizados usando  $\text{TiCl}_4$  (99.9 %, Aldrich) e  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (99 %, Aldrich), e o  $\text{KOH}$  (95 %, Samchun) que foi usado como um mineralizador. Realizaram a reação em um forno micro-ondas em uma temperatura de  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  no tempo de 30 min (potência de 1200 W) e em paralelo fizeram uma reação hidrotérmica convencional, ambas variando a proporção dos precursores. Obtiveram pó de  $\text{BaTiO}_3$  na fase cúbica e concluíram que quando aumenta-se a proporção do  $\text{KOH}$ , diminui-se a formação de produto. Além disso, observaram que com o aumento da concentração de hidróxido e de bário diminuiu o tamanho das partículas, que alcançaram tamanho de partícula entre 20–50 nanômetro. A síntese de  $\text{BaTiO}_3$  com irradiação micro-ondas tem a vantagem de cristalização rápida e diminuiu o tamanho dos cristais além disso

### 2.2.2.3. Síntese pela rota Eletroquímica

A rota eletroquímica é de interesse considerável por causa de um controle do tamanho de partícula conseguido ajustando a densidade de corrente ou o potencial aplicado, que é considerado como o objeto mais atrativo para a síntese química neste campo. Para a síntese eletroquímica, as investigações extensivas foram centradas sobre partículas metálicas, especialmente em partículas de metais nobres, quando somente alguns dos estudos foram executados na síntese de compostos inorgânicos (JIANG *et al.*, 2004).

Este método consiste na formação de um filme ou nanopartículas de BaTiO<sub>3</sub> sobre titânio metálico por reação com Ba(OH)<sub>2</sub> ou Ba(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> em solução aquosa em meio alcalino (NaOH) com pH 13, o processo pode ser ativado termicamente a temperaturas moderadas (T <200 °C, P <10<sup>6</sup> Pa), ou ativadas por corrente elétrica entre um ânodo de titânio e um cátodo de platina (NANNI *et al.*, 1999).

WU e LU (2001) realizaram estudos onde filmes de titanato de bário foram depositados por oxidação eletroquímica, e utilizaram uma placa de titânio 0,5 mm de espessura em forma de disco com um diâmetro de 15 mm como ânodo e uma placa de platina como cátodo, o acetato de bário 0,5 mol L<sup>-1</sup> foi utilizado como eletrólito sobre uma vasta gama de tensões (3–90 V). A microestrutura dos filmes foi controlada principalmente pela tensão aplicada no eletrólito. Os filmes de BaTiO<sub>3</sub> possuíam uma distribuição esférica, uniforme e apresentaram pequenas partículas em tensões inferiores a 30 V por causa do mecanismo de dissolução e cristalização. Quando utilizaram tensões elevadas (45–60 V), os resultados de difração de raios X (DRX) mostraram a formação da fase TiO<sub>2</sub> rutilo, também a formação dos filmes de BaTiO<sub>3</sub> na fase cúbica em forma de partículas maiores em tensões acima de 60 V pode ser atribuída ao mecanismo de deposição anódica do tipo faísca. Faíscas anódica desempenham um papel fundamental no processo sintético. Quando o valor de potencial aplicado atingiu o colapso potencial, faíscas anódica aparece com o aumentando da corrente acentuadamente ~3A, e precipita pôde ser observada no eletrólito quase ao mesmo tempo. A reação anódica pode ser descrito da seguinte forma:



LU *et al.*, (2002) estudaram a formação de películas do titanato do bário sintetizadas a 55 °C e a temperatura ambiente pela oxidação anódica galvanostática em um eletrólito de Ba(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 0.5 mol L<sup>-1</sup> com 2 mol L<sup>-1</sup> de NaOH e o ânodo foi uma placa

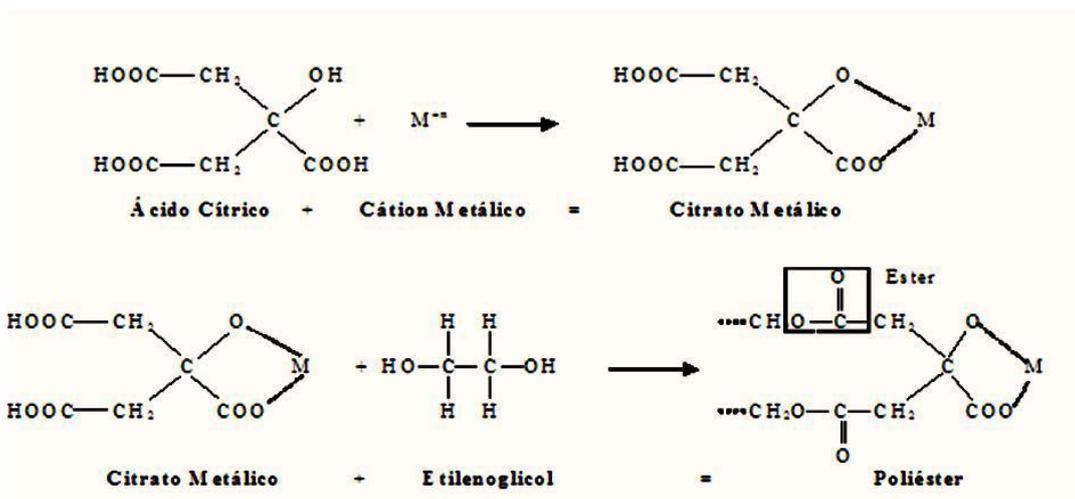
do Ti de 15 milímetros de diâmetro e 0.5 milímetros de espessura e o cátodo uma placa de Pt. Quando variaram a escala de voltagem entre 5 a 40 mA, eles verificaram nos resultados de DRX aparição de  $\text{TiO}_2$  rutilo no tempo de 0,5 h e as películas com a estrutura cúbicas de  $\text{BaTiO}_3$  poderiam ser obtidas em correntes a partir de 20 mA, tensões acima de 60 V e no tempo acima de 0,75 h sendo que a maior presença do filme de titanato de bário se deu a 40 mA durante 3 h ou 30 mA durante 4 h, neste último foram feita análise de morfologia (MEV) que apontaram a formação de partículas pequenas e uniforme, (0,3  $\mu\text{m}$  até 5  $\mu\text{m}$  e poros de 1  $\mu\text{m}$ ) e bem distribuídos.

Já no estudo de TAO *et al.*, 2008 eles usaram duas placas de Ti como ânodo e cátodo em forma de retângulo nas dimensões de 0,5 mm de espessura, 100 mm comprimento e 20 mm de largura com uma corrente constante de 5 A e utilizaram 150 ml de solução eletrolítica formada por 0,005 mol de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , 1,0 mol de KOH sendo que 60 ml foram de água destilada e 90 ml de etanol absoluto para estudo utilizaram 60% de etanol e outro estudo 100 % água destilada. Obtiveram nanopartículas com estrutura cúbica e avaliaram o tamanho da nanopartícula usando DRX e MET. Nos experimentos usando 60% de etanol absoluto no meio eletrolítico o diâmetro médio das partículas foi de 13,8 nm já para os experimentos com 100% de água destilada a forma das partículas obtidos por eles eram irregulares, com diâmetro médio de partícula de 168 nm, vale ressaltar que eles também realizaram experimentos com 100% etanol e não obtiveram  $\text{BaTiO}_3$ .

#### 2.2.2.4. Síntese pela rota Pechini

O método Pechini também chamado método dos precursores poliméricos, foi proposto por Pechini na década de 60, este método envolve a capacidade que alguns ácidos orgânicos hidrocarboxílicos possuem para formação de quelatos no qual estão incorporados os cátions metálicos distribuídos homogeneamente. A solução do sal no ácido é misturada com um álcool poli-hidroxilado sob aquecimento e agitação, ocorre à formação de um éster por conta da condensação entre o álcool e o quelato ácido. A reação de quelação pode ser descrita considerando a capacidade de alguns ácidos carboxílicos (como o ácido cítrico) para formar ácidos polibásicos quelantes com vários cátions de elementos como o titânio, zircônio, cromo, chumbo, cobalto, níquel, bário e etc e os cátions metálicos podem originar dos acetatos, carbonatos, nitratos, hidróxidos. Neste processo o álcool esterifica as moléculas do ácido carboxílico gerando água a qual é

removida por evaporação. Já que tanto o ácido como o álcool são polifuncionais, ocorre a formação de uma resina polimérica (poliéster) com os cátions quelados distribuídos atômica e molecularmente ao longo da estrutura molecular da resina. Tratamento térmico da resina é realizado em ar atmosférico e o produto deste tratamento térmico é oxidado para formar os cristaltos dos óxidos mistura com os cátions geralmente em temperatura acima de 500 °C adequado para a eliminação da parte orgânica e obtenção da fase desejada. Algumas das vantagens do método Pechini é que ele permite uma boa homogeneidade química, e possui um controle direto e preciso da estequiometria em sistemas complexos. (PECHINI, 1967; SILVA, 2006 e BRITO, 2009). Pode-se observar a representação esquemática da polimerização do método Pechini na Figura 10.



**Figura 10:** Representação esquemática da polimerização no método de Pechini.

No trabalho de VINOETHINI *et al.* 2006, eles sintetizaram o titanato de bário usando a rota precursores poliméricos Pechini onde os íons bário e titânio foram polimerizados em solução mista de ácido cítrico, etileno glicol, e utilizaram como precursores de Ba o BaCO<sub>3</sub> e como fonte de Ti o isopropóxido de titânio para formar uma resina transparente e realizaram tratamento térmico em ar a 500–900 °C do precursor polimérico para obter o pó de titanato de bário. Para a caracterização cristalina eles utilizaram as técnicas de difração de raio x, espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de transmissão. Obtiveram como resultados a formação de BaTiO<sub>3</sub> na fase cúbica com alguns traços da fase hexagonal no aquecimento em 500 °C e a fase tetragonal a partir de 600 °C, já no espectro Raman as três fases foram apresentada na temperatura de 500 °C e apenas tetragonal a 600 °C e temperaturas maiores apresentaram tamanho de cristalito médio de 20 nm. Aglomerados de grãos esféricos foram observados a 600 °C. Os valores

das constantes diéletricas a uma frequência de 1 kHz foi de 1700 em temperatura ambiente e 2840 a temperatura de transição 130 °C, que diminui com o aumento da frequência.

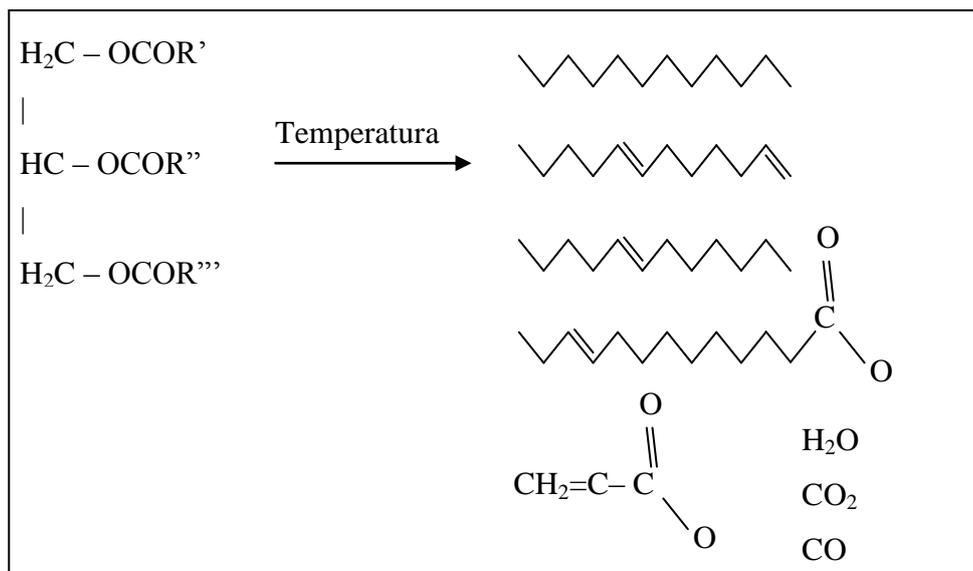
### ***2.3 Processos de produção de biodiesel***

O biodiesel pode ser processado por diferentes rotas reacionais, dentre elas temos a transesterificação, a esterificação, e o craqueamento térmico ou pirólise, entre outras (SUAREZ *et al.*, 2007). A adição de catalisadores na síntese de biodiesel possibilita redução do tempo reacional, acelerando a cinética da reação e conseqüentemente otimizando o processo de produção de biodiesel.

#### ***2.3.1 Craqueamento***

A pirólise ou craqueamento térmico pode ser definida como a conversão de uma substância em outra através do aquecimento, com ou sem a adição de um catalisador. Esse aquecimento ocorre na ausência de ar ou oxigênio em temperaturas superiores a 450 °C, ocorrendo à quebra de ligações químicas gerando moléculas menores. Os materiais que podem sofrer pirólise são os óleos vegetais, gorduras animais, ácidos graxos naturais e ésteres metílicos de ácidos graxos (MA *et al.*, 1999).

Na decomposição térmica de triglicerídeos são produzidos compostos como alcanos, alquenos, alcadienos e ácidos carboxílicos. O craqueamento térmico de óleos de soja, por exemplo, tipicamente gera um pirolizado com 79% de carbono e 21% de hidrogênio, que possui baixa viscosidade e alto índice de cetano. Porém, o carbono residual não queimado (medido em termos da análise de Conradson) e o teor de cinzas usualmente obtidas são excessivamente altos (FUKUNDA *et al.*, 2001). A Figura 11 mostra que além das cadeias longas de carbono, as quais apresentam características semelhantes às do diesel, são formados também o ácido propiônico (ou propanóico), monóxido de carbono, dióxido de carbono e água.



**Figura 11:** Craqueamento de um triglicerídeo – adaptado de SUAREZ (2006).

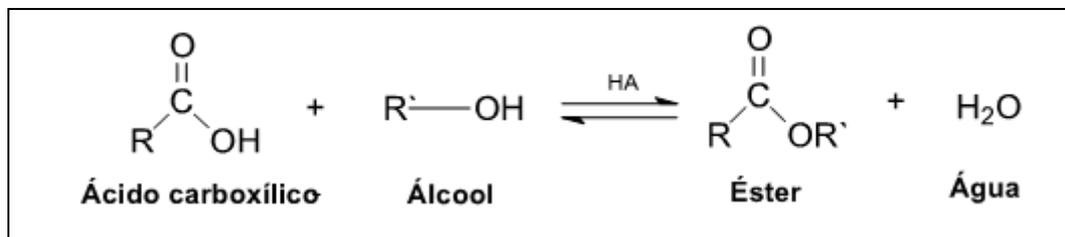
Apesar da simplicidade do uso de apenas altas temperaturas para realizar o craqueamento, a grande desvantagem é a obtenção de compostos oxigenados no produto final, os quais o tornam levemente ácido e são produzidos combustíveis mais parecidos com a gasolina do que com o diesel; o custo elevado dos equipamentos nesse processo; e rendimentos modestos são outras desvantagens do processo (GARCIA, 2006).

### 2.3.2 Esterificação

A esterificação é a reação entre um ácido carboxílico e um álcool, tendo o éster (biodiesel) como produto principal e a água como subproduto. É realizada com catalisadores ácidos, os que devem ser uma fonte de prótons, como o ácido sulfúrico, o ácido metano sulfônico, o ácido brômico, o ácido clorídrico e o ácido nióbbico. A catalise básica não pode ser utilizada, pois promove a reação de saponificação, reduzindo o rendimento e dificultando a recuperação do produto final. Entretanto, o processo também depende de uma matéria-prima que possua elevado teor de ácidos graxos livres, ainda pouco disponíveis para produção em grande escala. Por isso, o processo ainda não está totalmente consolidado (SANTO, 2005).

A Figura 12 mostra a reação de esterificação, pela qual obtém-se um éster proveniente da reação de um ácido orgânico ou inorgânico com um álcool, formado a

partir da substituição de uma hidroxila ( $\text{OH}$ ) de um ácido por um radical alcoxila ( $\text{OR}$ ), com a formação de água como produto.



**Figura 12:** Reação de esterificação de ácidos graxos – Adaptado de GONÇALVES *et al.*, (2007).

A esterificação também pode ocorrer depois da hidrólise de uma molécula de triglicerídeo, produzindo uma mistura de ácidos graxos, ocorrendo então a esterificação. Pode-se observar que na transesterificação são utilizadas 3 moléculas de álcool para cada molécula de triglicerídeo, enquanto que na esterificação a estequiometria é de 1 mol de álcool para cada mol de ácido graxo.

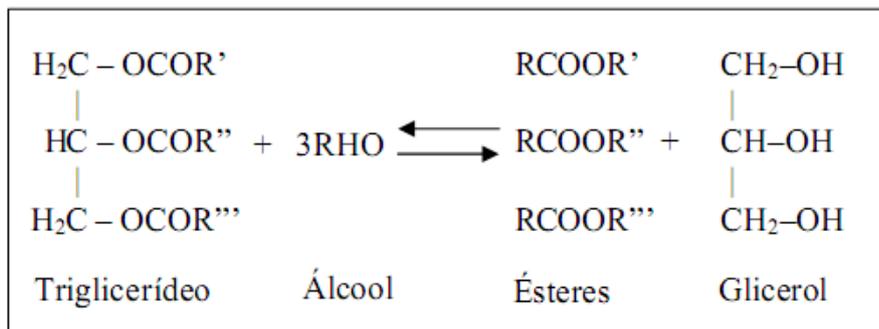
Os processos de esterificação são importantes na produção de ésteres de interesse comercial principalmente nas áreas de solventes, extractantes, diluentes, plastificantes, surfactantes, polímeros, essências e fragrâncias sintéticas, e como intermediário químico para indústrias farmacêuticas, de herbicidas e de pesticidas. Outra aplicação que vem ganhando destaque é a produção de biodiesel, sendo a reação principal ou em conjunto com a transesterificação (HOYDONCKX, 2004).

### 2.3.3 Transesterificação

De um modo geral, chama-se transesterificação à reação de um lipídio com um álcool para produzir um éster e um subproduto, o glicerol. O processo de transesterificação de óleos vegetais e gorduras formam também os monoglicerídeos e os diglicerídeos que são os intermediários. Na prática, é sempre utilizado um excesso de álcool de modo a aumentar o rendimento em ésteres (deslocar o equilíbrio da reação para o lado dos produtos). Na maior parte dos processos para produção de biodiesel são utilizados catalisadores homogêneos básicos ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaOCH}_3$  ou  $\text{KOH}$ ) de forma a acelerar a reação (KNOTHE *et al.*, 2006).

Essa reação tem como principais variáveis o tipo de álcool, as proporções molares, os diferentes catalisadores, teor de catalisador, a agitação durante a reação, a

temperatura, o teor de água e o teor de acidez livre. Na maioria das plantas industriais a utilização de metanol na reação é empregada por razões econômicas e obtenção de altos rendimentos em biodiesel quando comparada a outros alcoóis de maior cadeia (MEHER *et al.*, 2006b). A Figura 13 mostra a reação de transesterificação.



**Figura 13:** reação de transesterificação - PARENTE *et al.*,(2003).

#### 2.3.4. Uso da irradiação micro-ondas na produção de biodiesel

A quantidade de trabalhos publicados na literatura científica que trata sobre a transesterificação catalítica em reatores micro-ondas cresce a cada ano, tanto com o uso de catalisadores básicos quanto ácidos. Na literatura pesquisada a maior parte dos trabalhos trata da utilização de catalisadores homogêneos.

Dentre as distintas rotas de síntese de biodiesel, a esterificação e a transesterificação por rota catalítica (empregando catalisadores heterogêneos) e não-catalítica são os sistemas onde se utilizam maiores temperaturas e para os quais o aquecimento dielétrico seria bastante promissor. Para os sistemas conduzidos a temperaturas mais moderadas, destacando-se nesta condição as reações de transesterificação empregando catalisadores homogêneos básicos, a tecnologia micro-ondas apresenta um elevado potencial no intuito de acelerar a cinética da reação e promover maior pureza ao produto final (AZCAN e DANISMAN, 2008).

No trabalho de AZCAN e DANISMAN (2007), compararam-se as taxas cinéticas obtidas em reator micro-ondas com aquelas obtidas em um reator convencional na reação de transesterificação. Estudaram a produção de ésteres de metila produzidos a partir de óleo de algodão utilizando o hidróxido de potássio (KOH) como catalisador. A reação ocorreu a uma temperatura de 60 °C e um tempo de 7 minutos. Foram obtidos

rendimentos maiores do que 90% com uma alta pureza do biodiesel produzido (>90%). O estudo mostrou que a reação conduzida em reatores convencionais, com rendimentos e purezas similares aos obtidos em reatores micro-ondas, são atingidos em tempos reacionais maiores, concluindo que as radiações eletromagnéticas promovem maiores taxas reacionais.

No trabalho de MELO JÚNIOR *et al.* (2010), foram avaliadas a atividade e a estabilidade dos materiais utilizados como catalisadores ácidos (óxido de nióbio e zircônia sulfatada) na esterificação metílica de ácido oléico com aquecimento assistido por micro-ondas. Realizaram-se as reações nas temperaturas de 150, 175 e 200 °C, com e sem catalisadores, variando as concentrações de catalisador entre 0 a 5 % e razão molar álcool/ácido oleico de 5, 10 e 20:1 no tempo de 20 minutos. Na reação sem catalisador obtiveram 39,3 % de conversão, já com os catalisadores Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e S-ZrO<sub>2</sub> conseguiram 68 e 68,7 % de conversão, respectivamente. Conversões obtidas para Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e S-ZrO<sub>2</sub> foram semelhantes, indicando que a atividade está diretamente relacionada com o tipo e número de sítios ácidos apresentados nos materiais uma vez que a área superficial do óxido de nióbio era quatro vezes maior que a da zircônia sulfatada.

## ***2.4 Tipos de Catalisadores***

### *2.4.1 Catálise Homogênea*

Os catalisadores usados para a produção de biodiesel via reação de transesterificação de triglicerídeos ou via esterificação de ácidos graxos são classificados como alcalinos, ácidos e enzimáticos, dentre os quais os catalisadores alcalinos como o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH) são os mais utilizados mundialmente. Estes catalisadores permitem que as reações ocorram em condições operacionais mais brandas e com taxas cinéticas muito mais rápidas do que na catálise ácida na mesma concentração (MEHER *et al.*, 2006a).

Entretanto, as reações de transesterificação de óleos vegetais em meio alcalino têm o inconveniente de produzirem sabões, tanto pela neutralização dos ácidos graxos livres quanto pela saponificação dos glicerídeos e/ou dos ésteres monoalquílicos formados. Essas reações secundárias são indesejáveis, pois consomem parte do catalisador

diminuindo o produto da transesterificação e dificultando o processo de separação do glicerol e a purificação do biodiesel (VARGAS *et al.*, 1998).

Mesmo que a transesterificação de óleos vegetais auxiliada por catalisadores alcalinos seja uma reação simples, que ocorre a pressão atmosférica e temperaturas amenas de no máximo 70 °C, alguns parâmetros influenciam tanto o curso da reação quanto o processo de separação entre o glicerol e os ésteres formados, tais como: tipo de catalisador, temperatura, agitação e razão molar álcool/óleo vegetal (GARCIA, 2006).

Os ácidos de Brønsted são os mais utilizados na catálise ácida, dentre os quais incluem-se o HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (anidros) e ácidos sulfônicos. Embora a transesterificação em meio ácido conduza a altos rendimentos, possui o inconveniente de requerer uma alta razão molar álcool:óleo e de ser lenta, demandando longos períodos de síntese (KILDIRAN *et al.*, 1996; SILER-MARINKOVIC e TOMASEVIC, 1998). Se houver água no meio reacional durante a transesterificação catalisada por ácidos, uma possível reação secundária que pode ocorrer é a hidrólise dos triglicerídeos, ou do éster formado que, conseqüentemente, leva à formação de ácidos carboxílicos. Essa formação competitiva de ácidos carboxílicos reduz o rendimento em ésteres monoalquílicos (VARGAS *et al.*, 1998)

O emprego da catálise básica é preferível em processos industriais, pois o rendimento da transesterificação catalisada por base é elevado – mesmo em temperatura ambiente, é mais rápida quando comparada com a catálise homogênea ácida –, além dos catalisadores alcalinos serem mais facilmente manipuláveis e menos corrosivos do que os catalisadores ácidos. (FREEDMAN *et al.*, 1986).

Geralmente as reações de esterificação em fase homogênea são catalisadas, utilizando catalisadores ácidos de Brønsted fortes, exemplo o ácido sulfúrico, clorídrico ou fosfórico. Estes ácidos têm a alta corrosividade como desvantagem e seus resíduos devem ser neutralizados após a reação para evitar impactos ambientais (CAETANO *et al.*, 2008). A reação é reversível e o ácido catalisa tanto a reação direta (a esterificação) como a reação inversa (a hidrólise do éster). Assim, para deslocar o equilíbrio em favor dos produtos podem-se utilizar dois métodos: remoção de um dos produtos, preferencialmente a água; ou utilizar um excesso de um dos reagentes, como o álcool. A reação de esterificação ocorre principalmente com álcoois de baixo peso molecular, metanol e etanol sendo metanol o mais usado pelo preço e por ser mais reativo.

ARANDA *et al.* (2008), fizeram o estudo da utilização de catalisadores homogêneos ácidos para síntese de biodiesel através da esterificação de resíduos derivados do processamento de óleo de palma como: ácido metano sulfônico, ácido sulfúrico, ácido

fosfórico e ácido tricloroacético, utilizaram razão molar álcool/óleo de 3:1 e temperatura de 130 °C. Obtiveram altas conversões quando usaram ácido sulfúrico e metano sulfônico, o metanol e o etanol foram os álcoois utilizados. Neste estudo, concluíram que o rendimento das reações está relacionado com as forças ácidas dos catalisadores que são maiores do que os outros catalisadores.

Já OLIVEIRA *et al.* (2010), utilizaram o óleo de coco residual e os álcoois metanol e etanol anidro, usando ácido sulfúrico como catalisador homogêneo. As reações foram realizadas com e sem remoção da água formada na reação (por adsorção em zeólita 3A). Realizaram as reações nas proporções molares álcool/óleo de 3:1 e 9:1 em temperaturas entre 90 e 110 °C durante 100 minutos e massa de catalisador de 1%. Observaram que o óleo apresenta um elevado grau de acidez sendo 98% de ácido graxos livres, sendo que os ácidos oléico e linoléico são os ácidos graxos predominantes. Depois de 100 minutos da reação, realizada com zeólita 3A para remover a água, obtiveram conversões de 99%, enquanto para o sistema sem adsorção a conversão ficou abaixo de 80%. Segundo os autores, isto mostra de fato que a remoção da água formada na esterificação provê um aumento significativo nas conversões.

Na busca de novas tecnologias HANH *et al.* (2009) estudaram a síntese de biodiesel por esterificação catalisada por H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e ácido acético, variando as suas quantidades entre 0,5–10%, com o auxílio da irradiação ultra-sônica, em temperaturas de 10–60 °C. Eles utilizaram o etanol e os ácidos oléico, palmítico e esteárico, modificando as razões molares entre 1:1–10:1. Assim, obtiveram conversões em ésteres em torno de 90% nas condições otimizadas para o processo de esterificação, com razão molar de álcool para o ácido oléico, 3:1, com 5% em peso de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 60 °C e com um tempo de irradiação ultra-sônica de 2 h. Os autores concluíram que a irradiação ultra-sônica é eficiente, poupando tempo e economicamente funcional para a esterificação de ácidos graxos livres com álcoois de cadeia curta para produzir biodiesel.

#### 2.4.2 Catálise Heterogênea

Na catálise homogênea, o catalisador e os reagentes estão dispersos na mesma fase, enquanto que na catálise heterogênea, o catalisador constitui uma fase separada. Neste caso a reação química ocorre na interface entre as duas fases, e a velocidade será a

princípio, proporcional à área respectiva. Na catálise heterogênea são possíveis várias combinações de fases, mas geralmente o catalisador é sólido, enquanto que os reagentes e produtos se distribuem por uma ou mais fases fluidas. As reações ocorrem em locais específicos da superfície, os chamados centros ativos (FIGUEIREDO, 1989).

Os materiais podem classificar-se em condutores, semicondutores e isolantes, de acordo com a mobilidade dos seus elétrons. Os metais são condutores, sendo particularmente importantes em catálise os metais de transição. Os óxidos não estequiométricos e sulfuretos são semicondutores a temperaturas elevadas. Os óxidos estequiométricos são isolantes e funcionam como ácidos ou bases (FIGUEIREDO, 1989).

A utilização de processos reacionais empregando a catálise heterogênea é um tema de grande discussão ultimamente no contexto de produção de biodiesel devido às suas vantagens técnicas em relação à catálise homogênea. De modo geral os catalisadores heterogêneos acabam com vários problemas existentes na catálise homogênea e adicionam ao processo vantagens como menor toxicidade, reutilização do catalisador, não é corrosivo, facilidade de separação do meio reacional (XU *et al.*, 2008).

BOEY *et al.* (2011), publicaram um trabalho usando o óxido de cálcio para síntese de biodiesel através da transesterificação. O catalisador CaO puro obteve conversões em torno de 90%, o qual é termicamente ativado em temperaturas por volta de 500–900 °C, em tempos reacionais entre 1–4 h. O material pode ser reutilizado até oito vezes com um rendimento mínimo de 73%. Em contrapartida, verificou-se que a presença de H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> na atmosfera poderia facilmente envenenar o catalisador. E observaram que o efeito do envenenamento de umidade é menos relevante do que o dos carbonatos. Alguns pesquisadores têm tentado usar promotores ativos no CaO para melhor desempenho tais como Lítio, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, carregado em dolomitos, CaO e MgO foram promovidos com nitrato de Li, Na e K na produção de ésteres metílicos todos apresentaram efeitos de um verdadeiro catalisador heterogêneo na transesterificação de óleo vegetal, apresentando conversões em ésteres entre 85 – 100 %. No caso do Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e dolomitos produziram 99,9% de ésteres metílicos em um tempo de reação de 3 horas, nos casos dos catalisadores Na/CaO, K/CaO e Li/MgO utilizando 5 % destes, as reações apresentaram 100% de conversão em ésteres metílicos em uma reação de 3 h e calcinados (600 °C, 5 h), enquanto que o uso do catalisador Li/CaO rendeu 99 % de conversão.

Já no trabalho de MELLO *et al.* (2011), biodiesel foi produzido pela rota de esterificação utilizando ácidos graxos e catalisadores heterogêneos (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>8</sub>(ZnO)<sub>2</sub>, (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>8</sub>(SnO)<sub>2</sub>, SnO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com as seguintes condições: temperatura de 160 °C, tempo

de 30 minutos a 3 horas. Os catalisadores que apresentaram as melhores conversões foram a alumina pura e o óxido de estanho, chegando a rendimentos de 89%. Estes catalisadores foram reutilizados até 10 vezes e não foram desativados durante a reação de esterificação, assim como também não ocorreu lixiviação. Por fim concluíram que todos os óxidos metálicos apresentaram boa atividade catalítica. A ordem decrescente para a atividade catalítica foi:  $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SnO} > (\text{Al}_2\text{O}_3)_8(\text{SnO})_2 > (\text{Al}_2\text{O}_3)_8(\text{ZnO})_2$ . Segundo os autores as diferentes variáveis de superfície (acidez e área) dos catalisadores estudados influenciaram diretamente na produção de biodiesel.

Recentemente, ZATTA *et al.* (2011), estudaram a esterificação de ácido láurico usando metanol e etanol. Eles investigaram a síntese de biodiesel por meio de haloisita crua  $[\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5] \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ , como um catalisador, em meio heterogêneo. As reações foram conduzidas com diferentes razões molares de álcool:ácido láurico: 3,5:1; 6:1 e 12:1 e proporções de catalisador de 4 %, 8 % e 12 %, a 160 °C por 2 h em um reator de aço sob pressão. Produziram 95,02 % e 87,11 % para esterificações metílica e etílica, respectivamente. Obtiveram resultados melhores do que os obtidos a partir de conversão térmica (75,61 % e 59,86 % para metanol e etanol, respectivamente). Reutilizaram a haloisita depois de quatro ciclos de reação consecutivos sem perda de massa. Concluíram que a haloisita é um material promissor barato e reutilizável para reações de esterificação de ácidos graxos.

## 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos descritos nesta dissertação foram realizados no laboratório de Eletroquímica e Nanotecnologia (LEN), e no Núcleo de Estudos de Sistemas Coloidais (NUESC) do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP) localizados na Universidade Tiradentes (UNIT). Alguns materiais foram produzidos e caracterizados nos laboratórios do Núcleo de Catálise (NUCAT) do Programa de Engenharia Química/COPPE da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

### 3.1. *Materiais*

Os seguintes reagentes foram utilizados para a síntese dos catalisadores: dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) P-25 da Degussa; hidróxido de bário octahidratado (Ba(OH)<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O) da Synth, acetato de bário (BaC<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>) da Synth, hidróxido de sódio 99% (NaOH) da Vetec, ácido cítrico (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>) da Synth, etileno glicol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) da Vetec, ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) da Vetec, hidróxido de amônia (NH<sub>4</sub>OH) da Vetec e isopropóxido de titânio .

Para realizar as reações de síntese de biodiesel foram utilizados os seguintes reagentes, todos eles da VETEC: ácido oléico (C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>); álcool metílico seco (CH<sub>3</sub>OH) com H<sub>2</sub>O max. de 0,01%. Para as análises dos índices de acidez foram utilizados uma solução de fenolftaleína como indicador, duas soluções de NaOH com concentrações de 0,1 e 0,25 N e álcool etílico (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) 99,5 % PA Vetec ACS.

### 3.2. *–Metodologia*

#### 3.2.1. *Método para determinação do índice de acidez das amostras*

A medida do índice de acidez foi realizada conforme a Metodologia Padrão Alemã para Análise de Gorduras e outros Lipídios, compilada por ESTEVES (1995). Segundo essa metodologia, o índice de acidez pode ser medido através de uma titulação ácido-base usando uma solução de NaOH 0,25 N como solução titulante. É adicionado, a uma massa conhecida de amostra, três gotas de NaOH 0,1 N, 25 ml de álcool etílico e 1 ml de solução de fenolftaleína (indicador). O ponto de viragem é constatado quando a solução apresenta uma leve coloração rosa. O índice de acidez *IA* é calculado então pela equação 1, onde *N* é a normalidade da solução padrão de hidróxido de sódio (0,25 N), *V*<sub>NaOH</sub> é o

volume consumido da solução padrão de hidróxido de sódio em mililitros, M é a massa molar do ácido graxo e  $m_{massa}$  é o peso da amostra sob análise em gramas.

$$IA (\%) = \frac{N * V_{NaOH} * M}{10 * m_{massa}} * 100 \quad (10)$$

### ***3.2.2 Metodologia para síntese dos catalisadores***

#### ***3.2.2.1 Síntese de BaTiO<sub>3</sub> pela rota hidrotérmica***

A síntese foi realizada na razão molar de Ba/Ti (1,2) sendo utilizados os precursores Ba(OH)<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> P-25 Degussa, adicionou-se primeiramente dissolveu-se o hidróxido de bário em água destilada e em seguida o dióxido de titânio. A mistura foi mantida sob agitação durante 2 horas sendo obtida uma suspensão, a que foi levada a um vaso de teflon, autoclave de aço rosqueada, este é aquecido a uma temperatura de até 150 °C e sob pressão autogênica, estufa com eixo giratório e mantida sob agitação (56 rpm) por 20 h ou 24 h. Depois de resfriada por uma noite, a suspensão foi lavada com HNO<sub>3</sub> (0,1 mol L<sup>-1</sup>) e água destilada e filtrada à vácuo. O sólido obtido foi seco a 120 °C e pesado.

#### ***3.2.2.2 Síntese de BaTiO<sub>3</sub> pela rota hidrotérmica via micro-ondas***

##### ***Reator micro-ondas monomodo CEM***

A síntese de biodiesel e síntese de titanato de bário foram conduzidos em batelada num reator micro-ondas monomodo da CEM, modelo Discover. Este equipamento possui uma única cavidade com sete pontos diferentes de emissão das micro-ondas, potência máxima de 300 W e recipiente de vidro, tipo tubo, com volumes de 10 mL e 35 mL. Também possui acessórios para a utilização de balões de vidro com fundo redondo com até 100 mL, em sistema aberto utilizando o condensador, conforme a Figura 14.



**Figura 14:** Micro-ondas CEM, modelo Discover com detalhes da cavidade única.

No equipamento de micro-ondas (CEM) a agitação é boa pelo modelo de frasco e único ponto de agitação central, mantendo ainda mais a estabilidade da mistura no meio reacional ácido oléico/álcool/catalisador. O software do equipamento faz o controle instantâneo de tempo, pressão, temperatura e potência, parâmetros que podem ser alterados no decorrer da reação.

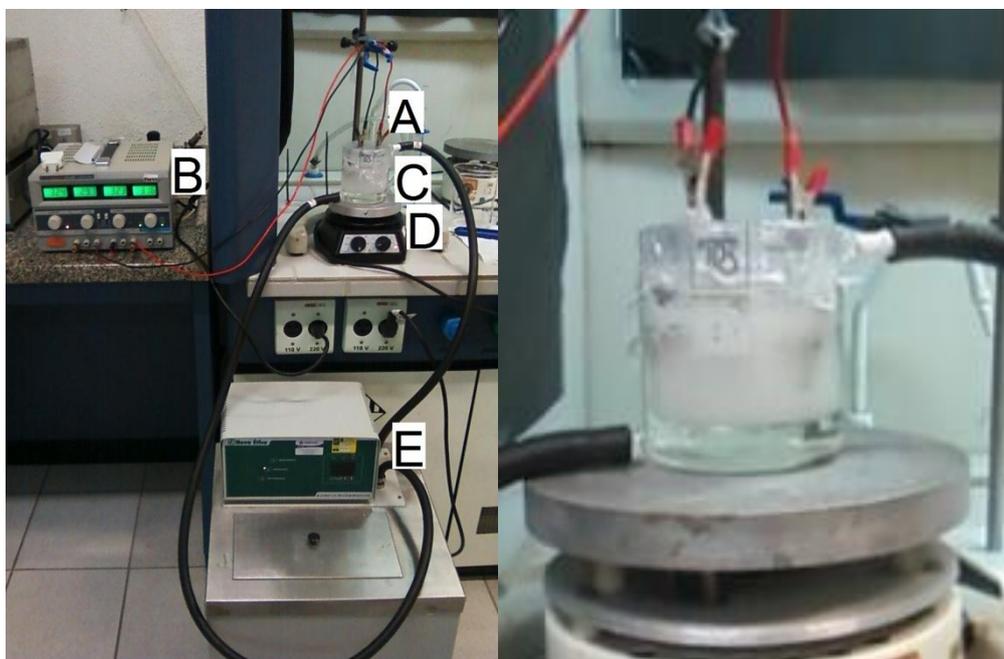
O programa possui modos distintos que variam a forma de emissão das micro-ondas no reator, neste trabalho foi utilizado apenas o modo *dinamic*. No modo *dinamic* as ondas são emitidas apenas para manter constante a temperatura estabelecida pelo operador, onde inicialmente é utilizado todo seu potencial e logo em seguida o mínimo para manter a temperatura desejada. Para o modo *Fixed Power* o equipamento emite picos instantâneos de ondas durante todo o tempo de reação, sempre que a temperatura começa a diminuir é emitido um novo pico, entretanto quando é utilizado o modo *Fixed Power* com a função “sem controle de temperatura”, as ondas são emitidas em potência máxima, estabelecida pelo operador, todo o tempo da reação.

A suspensão foi obtida seguindo a mesma metodologia do item anterior. Porém, neste caso a mesma foi levada a um reator micro-ondas Discover (CEM) descrito anteriormente e mantida a temperatura constante (170 °C) sob agitação constante durante 4 horas em uma frequência de 2,45 GHz. Depois de resfriada, a suspensão foi lavada com HNO<sub>3</sub> (0,1 mol L<sup>-1</sup>) e água destilada e finalmente filtrada a vácuo. O sólido obtido foi seco a 120 °C e pesado.

### 3.2.2.3 Síntese de $BaTiO_3$ pela rota eletroquímica

#### Reator eletroquímico

A síntese de titanato de bário pelo método eletroquímico foi conduzido em uma célula eletroquímica (C), sistema descrito na Figura 15, foi colocada sobre um agitador magnético (D) com uma barra magnética dentro da mesma, sob agitação constante, com capacidade de 200 ml com banho termostático (Nova Ética – Banho Ultratermostático) (E) acoplado. Sabendo que a reação é de natureza exotérmica, este banho foi adicionado com a finalidade de manter a temperatura da reação constante aproximadamente 50 °C, em seguida foram colocados os eletrodos (A) ligados a uma fonte Dupla 0–30 V 3A (ICEL Manaus PS – 5000) (B), a qual pode trabalhar em série, obtendo-se assim um potencial máximo de 60 V e uma corrente de mais ou menos 3,25 A sendo assim as condições utilizadas neste trabalho, sendo suficiente formar faíscas na superfície do eletrodo e desprender o Titânio do eletrodo e então formar o  $BaTiO_3$  numa reação de 2 horas.



**Figura 15:** Fotografias do sistema reacional usado na síntese de  $BaTiO_3$  via eletroquímica (A) eletrodos, (B) fonte Dupla, (C) célula eletroquímica, (D) agitador magnético e (E) Banho Ultratermostático. Na esquerda o esquema completo e na direita a célula com os eletrodos no momento da reação de eletrólise.

Para o preparo da solução eletrolítica utilizou-se 300 mL de água Milli-Q fervida durante 30 minutos para a remoção de  $CO_2$  dissolvido na água, de modo a evitar a

formação de carbonato de bário indesejado. Foram utilizadas soluções com concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (6,3092 g em 200 mL de solução) e  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaOH (8 g para 200 ml de solução). Dissolveu-se primeiramente o hidróxido de bário, em seguida foi adicionado o NaOH sob agitação constante, logo após fez-se o tratamento dos eletrodos de titânio, este foi lixado e lavado com acetona e água destilada, cada eletrodo medindo aproximadamente  $7 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$  de comprimento e largura.

A célula eletroquímica foi submetida à agitação com barra magnética sob agitação constante, em seguida foram colocados os eletrodos e ligados a fonte e foi aplicada uma (tensão constante de 60 V e uma corrente de aproximadamente 3,25 A) até formar faíscas na superfície do eletrodo durante 2 horas esquema descrito acima.

Após a reação as partículas sólidas foram deixadas em repouso para precipitar e após isto o líquido em excesso (sobrenadante) foi retirado. As partículas foram lavadas abundantemente com água destilada e em seguida foi feita a filtração a vácuo, inicialmente foi usada uma solução de cloreto de amônia ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) com concentração de  $2 \text{ mol L}^{-1}$  com o intuito de retirar o carbonato de bário indesejado, porém também foi utilizada uma solução de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) a uma concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  para serem analisada a eficiência na remoção do carbonato. Finalmente as partículas foram lavadas novamente com água Milli-Q e secas na estufa durante a noite a uma temperatura de  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### *3.2.2.4 Síntese de $\text{BaTiO}_3$ pela rota dos precursores poliméricos (Pechini)*

No procedimento experimental realizado nesta pesquisa usando o método de Pechini foram utilizados o ácido cítrico, acetato de bário e o etileno glicol para a formação dos complexos.

##### *- Procedimento de preparo do citrato de bário com etileno glicol:*

Inicialmente foram pesados 10,9831g de acetato de bário e dissolvidos em um Becker com água destilada. Em outro Becker foram dissolvidos 24,7848g de ácido cítrico, depois da dissolução total misturou-se as duas soluções e adicionou-se 16,5232 g de etileno glicol; sendo esta mistura deixada sob agitação até completa dissolução.

##### *- Procedimento para preparo do citrato de titânio com etileno glicol:*

As soluções de citrato de titânio foram preparadas dissolvendo-se 80,6946 g de ácido cítrico em água destilada suficiente para dissolver totalmente. Após esse procedimento, foram adicionados lentamente 20 g de isopropóxido de titânio (para que a solução não fique gelatinosa), logo em seguida foram acrescentados 53,7964 g de etileno glicol e dissolvidos sob agitação constante.

#### *Análise termogravimétrica do citrato de titânio*

Esta análise teve como objetivo estabelecer a quantidade de  $\text{TiO}_2$  existente no complexo para realizar os cálculos estequiométricos. Foram utilizadas quatro barquinhas de alumina lavadas e secadas no forno por 30 min a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Foi feita uma rampa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  por 77 minutos, a partir de uma temperatura inicial de  $30\text{ }^\circ\text{C}$ , até que chegasse a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , em seguida foram resfriadas a temperatura ambiente. Com as barquinhas frias, estas foram pesadas vazias obtendo o valor de suas massas. Em seguida foi pipetado o polímero formado por citrato de titânio com etileno glicol e colocado dentro de uma barquinha e foi preenchido até mais a metade em seguida foi anotado apenas a massa do líquido do complexo de titânio. Assim, foi feita uma análise gravimétrica para identificar a quantidade de  $\text{TiO}_2$  em cada uma das soluções de citrato de titânio.

Depois das barquinhas pesadas, foram colocadas novamente no forno para secar por 30 minutos a uma temperatura de  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Foi feita uma rampa de aquecimento lenta de  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , para que a solução não evaporasse rapidamente e transbordasse, por 400 min, até chegar a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Seguiu-se resfriamento a temperatura ambiente. Com a solução já seca, as barquinhas foram pesadas novamente para determinar a massa de  $\text{TiO}_2$  puro encontrado. Este procedimento foi repetido por 4 vezes. A partir da massa de  $\text{TiO}_2$  puro pôde-se calcular a concentração percentual da titânia no complexo precursor, usando a equação 11:

$$C = \frac{m_{\text{TiO}_2}}{m_{\text{citrato}}} \% \quad (11)$$

A análise termogravimétrica mostrou que para 1,0 g de citrato de titânio (líquido) tem-se em média 0,0256 g de  $\text{TiO}_2$  (sólido). Com base nos cálculos estequiométricos, para se obter 10 g de titanato de bário são necessários 133,9312 g do complexo formado pelo citrato de titânio e etileno glicol.

Assim, misturaram-se em um Becker maior os dois complexos preparados e adicionou-se  $\text{NH}_4\text{OH}$  com a finalidade de modificar o valor do pH para 9 e em seguida deixou-se agitando e aquecendo em um agitador magnético utilizando a temperatura de  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , até formar uma solução de cor amarelada e aspecto viscoso. Logo depois esta solução foi aquecida sob a taxa de aquecimento lenta de  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  durante 5 horas a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  em um forno. Foi obtido um pó de cor branca, bastante fino, que foi em seguida macerado e armazenado.

### *3.2.3 Caracterização dos catalisadores*

#### *3.2.3.1 Caracterização Textural*

Medidas de fisissorção de  $\text{N}_2$  a  $77\text{ K}$  foram utilizadas para a determinação das características texturais dos catalisadores, onde a área superficial específica foi obtida a partir de isotermas de adsorção pelo método BET. A análise de adsorção física de nitrogênio puro foi realizada em equipamento Micromeritics modelo ASAP 2000. As amostras foram pré-tratadas sob vácuo durante 2 h a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ .

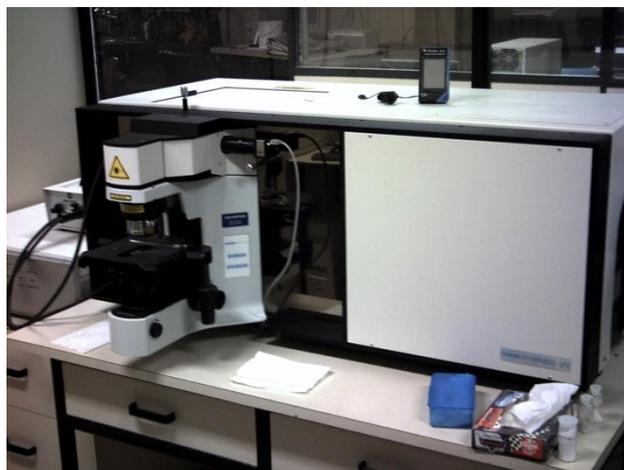
#### *3.2.3.2 Difração de Raios X (DRX)*

Neste trabalho, esta técnica foi utilizada para a determinação da estrutura cristalina e a identificação das fases cristalográficas do titanato. O difratômetro utilizado neste trabalho foi o equipamento Rigaku modelo Miniflex TG do Laboratório NUCAT, usando-se fonte  $\text{CuK}\alpha$  ( $30\text{KV}$  e  $15\text{mA}$ ), no intervalo de  $20^\circ < 2\Theta < 80^\circ$ , com passo de  $0,02^\circ$  e tempo de contagem de 1 segundo. A identificação das fases foi realizada utilizando o padrão do banco de dados JCPDS.

#### *3.2.3.3 Espectroscopia Raman*

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas em um espectrômetro da marca Jobin Yvon, modelo HR-UV 800 equipado com um detector CCD resfriado à  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  e acoplado a um microscópio OLYMPUS BX 41 pode ser observado na Figura 16.

A amostra foi submetida a um laser de He-Ne com excitação de 632 nm, a amostra foi submetida a uma potência de pelo menos 5,5 mW.



**Figura 16:** Aparelho de espectroscopia Raman Jobin Yvon, modelo HR-UV 800.

#### 3.2.3.4 *Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

As medidas de MEV foram realizadas em um microscópio eletrônico por varredura com emissão de campo, (FEG, *Field Emission Gun*), modelo Quanta 400 da FEI Company, operado entre 10–20 kV, equipado com sistema de microanálise por EDS. Nenhum tipo de pré-tratamento ou recobrimento com ouro foi necessário, este equipamento fica localizado Núcleo de Catálise (NUCAT) do Programa de Engenharia Química/COPPE da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

#### 3.2.3.5 *Espectroscopia de refletância difusa no UV-visível*

Os valores das energias de *band gap* dos catalisadores foram analisados pela técnica de espectroscopia no UV-visível com refletância difusa (DRS). O equipamento empregado para as análises realizadas na faixa espectral de 200 nm – 800 nm foi um espectrofotômetro VARIAN – Cary 5000 acoplado ao acessório de refletância difusa (Harrick) tendo como referência o BaSO<sub>3</sub>.

Para os cálculos da energia de *band gap* foi utilizado o gráfico de absorvância *versus* comprimento de onda (nm), para o qual foi calculado a 1<sup>o</sup> derivada para cada espectro, conforme descrito por ARAMENDIA *et al.*, (2007). Os valores de *band gap* foram estimados através da equação 12:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (12)$$

Onde  $E$  é a energia de *band gap* (eV),  $h$  a constante de Planck ( $4,135 \times 10^{-15}$  eV.s),  $c$  a velocidade da luz ( $2,99 \times 10^8$  m/s) e  $\lambda$  comprimento de onda (nm).

### *3.2.4 Procedimentos experimentais para produção de Biodiesel*

#### *Procedimento experimental para o Reator Monomodo CEM*

Neste reator foram realizadas as reações de síntese do titanato de bário e de biodiesel, para ambas as reações realizadas os reagentes eram pesados diretamente nos frascos do reator e depois estes eram tampados e colocados no reator. No computador, eram estabelecidas as condições reacionais e o modo de trabalho para em seguida dar início ao processo. Com isso o equipamento fazia o fechamento do frasco através de um braço automático que lacrava o recipiente para poder suportar as variações de pressão produzidas durante os experimentos.

O procedimento experimental nas reações de síntese do biodiesel, realizado no reator micro-ondas com cavidade monomodo, foi conduzido nas seguintes condições: sistema fechado com tubos de 35 mL de volume total, sendo utilizados apenas 15 mL. As concentrações de ácido oléico/álcool foi de 1:10, 5 % de catalisador, temperatura de 150 °C e tempo de 45 minutos.

Concluído o tempo de reação fez-se o resfriamento das amostras até a temperatura programada anteriormente (50 °C) para evitar problemas com o alívio de pressão e atenuando a influência da temperatura na conversão da reação durante um resfriamento lento, além de garantir que as amostras fossem manipuladas a temperaturas brandas. Os dados da reação foram armazenados na memória do computador contribuindo para um estudo mais detalhado das condições experimentais.

Depois de transcorrida a reação, após a retirada dos frascos do reator, as amostras foram submetidas a um processo de filtração a vácuo, a fim de separar o catalisador heterogêneo da solução, pois este poderia ocasionar uma interferência na medição da acidez residual. Depois da filtragem procedeu-se com a secagem e determinação do índice de acidez na amostra. A secagem consistia em aquecer o produto da reação sob agitação até temperatura de 140 °C. Cabe enfatizar que o álcool começa a evaporar em uma temperatura inferior a 80 °C e a esta temperatura a reação não catalítica é

extremamente lenta. Assim, na temperatura empregada para a secagem a formação de produtos pode ser considerada desprezível.

Da amostra seca, retirava-se uma alíquota para a determinação do teor de acidez por titulação volumétrica. A conversão da reação era estimada a partir do consumo de ácido graxo, conforme a equação (13), onde  $IA_B$  é o índice de acidez do ácido graxo e  $IA_A$  é o índice de acidez da amostra seca. Esta equação foi usada para o cálculo da conversão em todos os experimentos.

$$\eta(\%) = \frac{IA_B - IA_A}{IA_B} * 100 \quad (13)$$

O catalisador recuperado na filtração foi seco numa estufa a 110 °C e acondicionado em um dessecador, sendo este reutilizado numa outra reação nas mesmas condições.

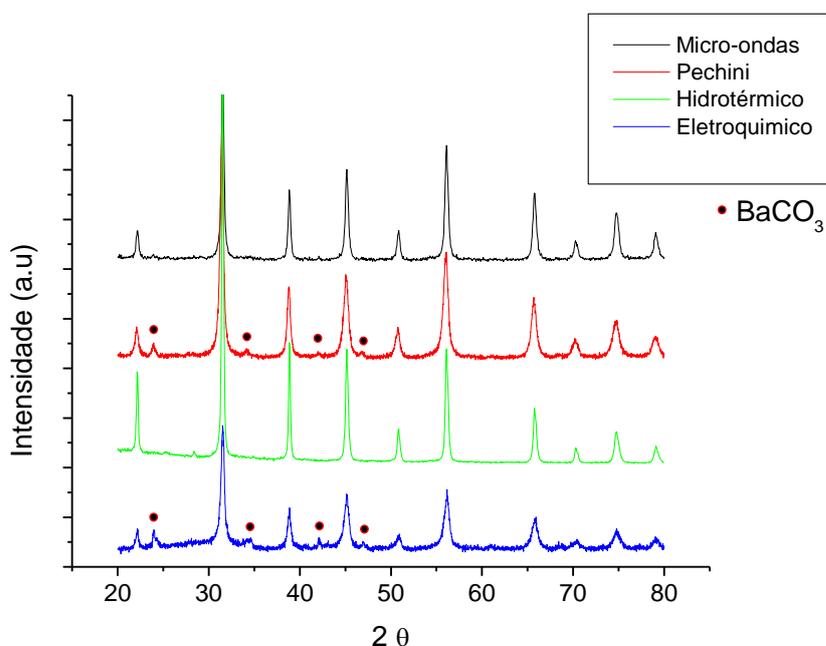
Na reação não catalítica, a razão molar e a massa dos reagentes álcool e ácido oléico foram determinadas em função da massa de ácido oléico, tudo em função do mesmo volume reacional de 15 mL. As amostras depois de pesadas foram homogeneizadas e conduzidas ao reator.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados alcançados na caracterização das nanopartículas de titanato de bário sintetizadas com o propósito de determinar as melhores condições de preparo e as principais características das nanopartículas obtidas pelos diferentes métodos. Além disso, apresentam-se os resultados das atividades das nanopartículas usadas como catalisadores na reação em estudo.

### 4.1 Análise por Difração de Raios X

Os difratogramas de raio X das nanopartículas sintetizadas pelos métodos de síntese micro-ondas, Pechini, hidrotérmico e eletroquímico pode ser observado na Figura 17. Os picos identificados no difratograma citado como eletroquímico são característicos do titanato de bário na estrutura cúbica de acordo com o banco de dados do JCPDS: 31-0174. O que diferencia da estrutura tetragonal é a formação de dois picos que se sobrepõem em valores de  $2\theta$  de 44,858 e 45,388 para  $\text{BaTiO}_3$  tetragonal (DUTTA, *et al.*, 1994). Pode-se observar também a formação de carbonato de bário ( $\text{BaCO}_3$ ) (JCPDS:05-0378) na fase *witherite* que pode ser produzido a partir do  $\text{CO}_2$  atmosférico nas amostras.



**Figura 17:** Difratograma de raios X da amostra sintetizada via rota micro-ondas, Pechini, hidrotérmico e eletroquímica.

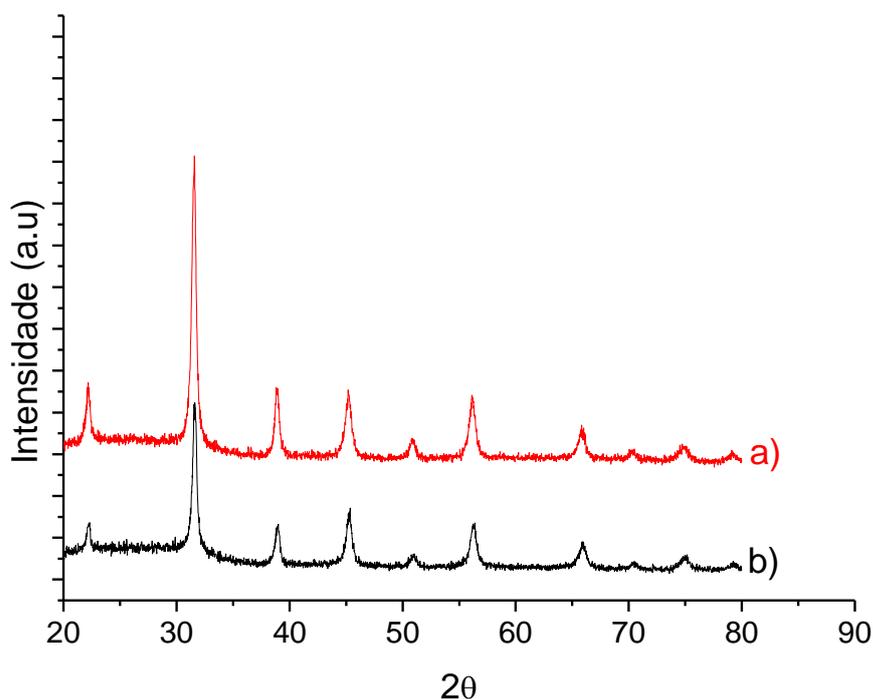
Nas amostras sintetizadas via rota eletroquímica foram realizadas lavagens com cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) afim de retirar o carbonato de bário indesejado, como vimos na figura acima, esta lavagem não conseguiu eliminar a fase indesejada resultado distinto do trabalho de TAO *et al.* 2008, pois com a lavagem eles obtiveram  $\text{BaTiO}_3$  puro.

No difratograma da Figura 17 observa-se que as amostras sintetizadas pela método de síntese Pechini também apresentaram a formação de carbonato de bário, porém não foi realizado nenhum tipo de lavagem para a retirada do mesmo. Neste caso foi identificado o titanato de bário de estrutura perovskita cúbica simples de acordo com o JCPDS 31-0174. Neste sentido no trabalho de CHEN e CHEN (2004) também foi observada a formação de  $\text{BaCO}_3$  (JCPDS:41-0373) sem nenhum tipo de lavagem, em seguida eles lavaram com ácido fórmico e removeram toda fase indesejada.

Já no difratograma de raios X referente a amostra sintetizada pelo método hidrotérmico, o qual foi realizada uma lavagem do pó com solução de ácido nítrico ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), no qual foi obtido apenas o pó de titanato de bário puro e foi identificada a estrutura perovskita cúbica simples de acordo com o JCPDS 31-0174, mostrando que o ácido nítrico é eficiente na remoção do carbonato de bário ( $\text{BaCO}_3$ ).

Como podemos observar na figura acima a intensidade dos picos dos difratogramas de raios X são diferentes para as nanopartículas obtidas por cada método diferente de preparo. De acordo com Jhung *et al.* (2004) com o aumento da concentração de hidróxido utilizado como mineralizador o (KOH) a intensidade dos picos DRX diminui, assim como, o tamanho dos cristais, porém, a simples comparação de altura ou a integral da área dos picos não representa quantificação, e nem permite uma comparação quantitativa das fases.

Na Figura 18 os difratogramas de raios X das amostras sintetizadas pelos métodos eletroquímico e Pechini após a lavagem com ácido nítrico.



**Figura 18:** Difratoograma de raios X das amostras sintetizadas pelas rotas: a) Pechini, b) eletroquímica, após a lavagem com ácido nítrico ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ).

Ainda na Figura 17 encontra-se o difratograma de raios X para a amostra sintetizada pelos métodos hidrotérmico e hidrotérmico com aquecimento micro-ondas, seguido de lavagem com solução de ácido nítrico ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) o mesmo procedimento de lavagem foi realizado para as amostras sintetizadas pelos métodos Pechini e eletroquímico e podem ser observados na Figura 18 a) e b) respectivamente. Observa-se que apenas titanato de bário foi identificado com uma estrutura perovskita cúbica simples de acordo com o JCPDS 31-0174, confirmando que o ácido nítrico é eficiente na remoção do carbonato de bário.

## 4.2 Medidas de Área de Superfície Específica das nanopartículas

Na tabela 2 estão as medidas de área superficial das partículas sintetizadas pelos diferentes métodos.

**Tabela 2:** Área superficial específica das nanopartículas.

Método de Síntese	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
Eletroquímico	13,5
Pechini	15,0
Hidrotérmico	< 10,0
Micro-ondas	12,0

Vale ressaltar que não houve nenhum tratamento térmico após a síntese dos respectivos materiais. Segundo BRITO (2009) e JI *et al.* (2010) a área superficial específica de BaTiO<sub>3</sub> diminui gradualmente à medida que a temperatura de síntese e a temperatura de calcinação aumenta. Podemos observar na Tabela 2 que a área superficial dos pós sintetizados pelos métodos eletroquímico e Pechini são praticamente idênticas, assim como, a média do tamanho da área superficial encontrada nos trabalhos de MANDAL (2007) e JIANG *et al.* (2009). Para partículas preparadas pelo método dos precursores poliméricos, no trabalho de MANDAL (2007) as condições foram semelhantes às deste trabalho, e utilizaram as temperaturas de 400 e 600 °C por 2 horas, já no trabalho de JIANG *et al.* (2009) foram utilizadas temperatura de 550, 600 e 900 °C também por 2 horas.

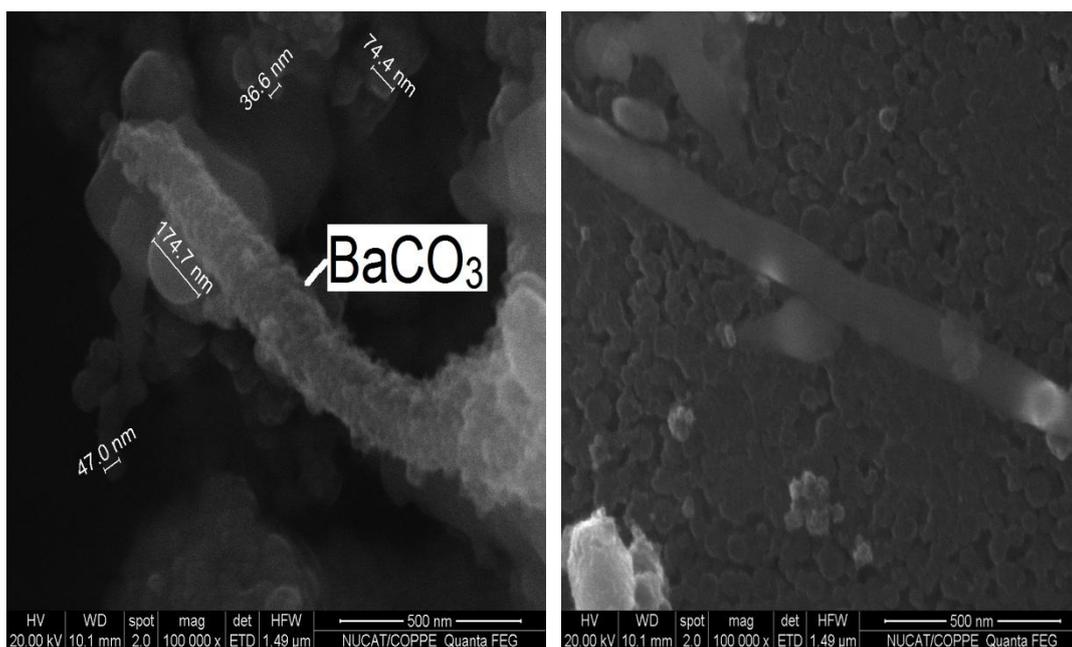
Já a área superficial para as amostras sintetizadas pelo método hidrotérmico apresenta-se menor quando comparada com os outros métodos, porém também está de acordo com trabalhos encontrados na literatura. No trabalho de CHEN e CHEN (2003) eles obtiveram área superficial em torno de 7,6 – 11,2 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> usando o TiO<sub>2</sub> (Degussa) como precursor e condições de síntese de 85 – 180 °C por 24 horas. Quando foi empregado o Ti(OH)<sub>4</sub> como precursor, obtiveram áreas superficiais entre 8,2 – 52,8 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> utilizando as mesmas condições de tempo e temperatura citadas acima.

As nanopartículas sintetizadas pelo método hidrotérmico via micro-ondas, com tempo de reação de 4 horas a uma temperatura de 170 °C apresentaram área superficial de 12 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. NYUTU *et al.* (2008) sintetizaram nanopartículas de titanato de bário (BaCl<sub>2</sub> 2H<sub>2</sub>O e isopropóxido de titânio) utilizando o método hidrotérmico via micro-ondas em frequência de 2,45 GHz e temperatura de 170 °C por 10 horas e também obtiveram partículas com 12 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Eles observaram que o aumento da frequência, entre 2,45 e 5,5 GHz, fez aumentar o tamanho da área superficial, porém diminuiu o tamanho das nanopartículas.

### 4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

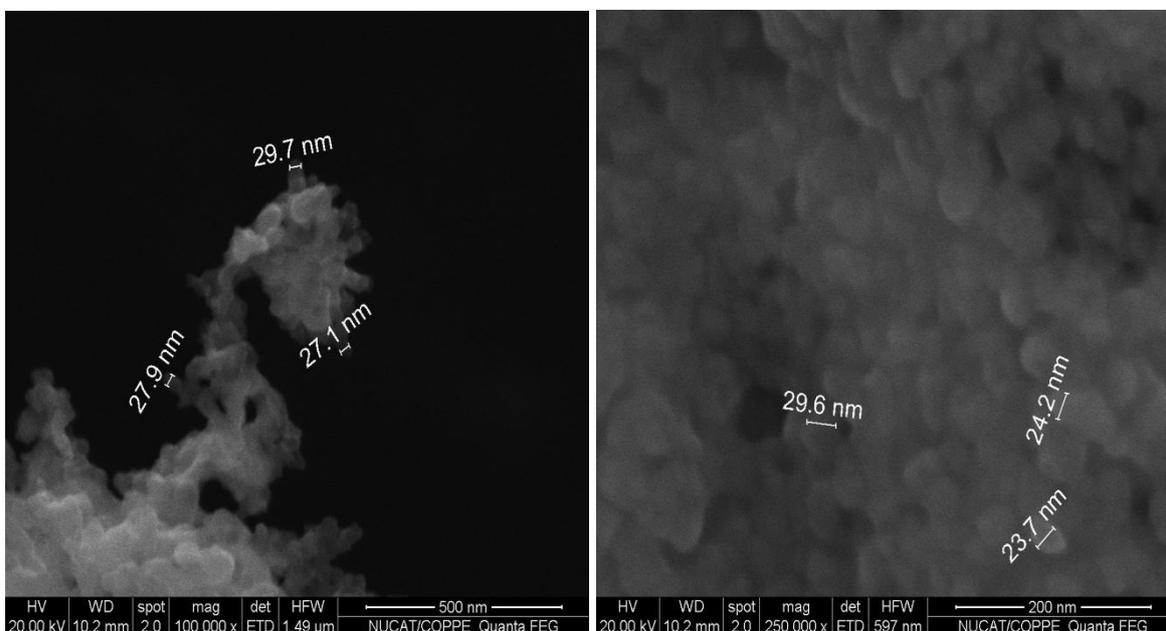
As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução, equipada com feixe de elétrons gerado por emissão de campo (FEG *Field Emission Gun*) permitiram identificar o tamanho médio das partículas obtidas pelos diferentes métodos de síntese: eletroquímico, Pechini, hidrotérmico e hidrotérmico micro-ondas.

A Figura 19 mostra imagens da amostra sintetizada pelo método eletroquímico onde é possível identificar partículas quase esféricas e alguns bastonetes. Segundo LOPEZ *et al.*, (1999) estes bastonetes são constituídos de carbonato de bário confirmando a fase encontrada anteriormente no difratograma de raios X. Nas micrografias também se observa que as nanopartículas apresentam-se bastante aglomeradas e com diâmetro de partícula de aproximadamente 40 e 174 nm.



**Figura 19:** Imagens de MEV-FEG das nanopartículas sintetizadas pelo método eletroquímico com aproximação de 100.000×.

Na Figura 20 pode-se observar as amostras sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos (Pechini) e nelas podemos identificar grãos homogêneos e parcialmente aglomerados. De acordo com SILVA *et al.*, (2007) o pH tem uma influência significativa na morfologia dos pós sintetizados e quando  $\text{pH} > 7$  a tendência é que as partículas sejam mais homogêneas e menos aglomeradas. As partículas sintetizadas pelo método Pechini são as que apresentaram menores dimensões, quando comparadas aos outros métodos de síntese deste trabalho, em torno de 23 a 30 nm. Resultados semelhantes aos de VINOTHINI *et al.*, (2006), que sintetizaram o titanato de bário usando a rota Pechini e obtiveram partículas de 20 nm na fase cúbica com alguns traços da fase hexagonal.

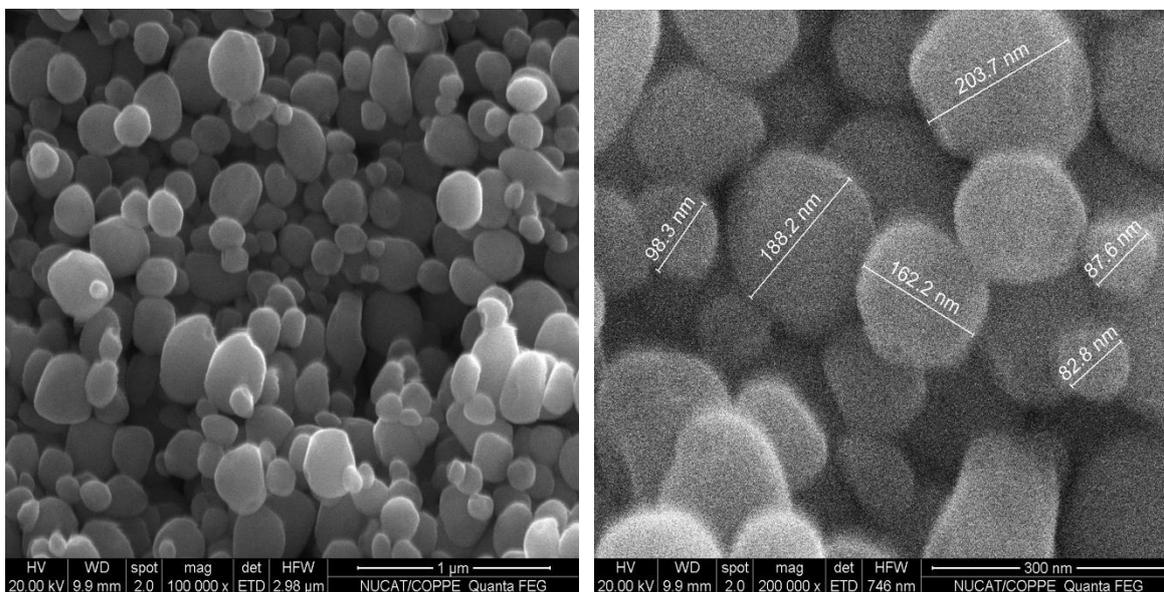


**Figura 20:** Imagens de MEV-FEG das nanopartículas sintetizadas pelo método Pechini com aproximação de 100.000× e 250.000×.

Já na Figura 21 podemos observar partículas bem dispersas, homogêneas e esféricas obtidas a partir da síntese pelo método hidrotérmico, porém com tamanho médio de partículas variando entre 80 a 200 nm. Segundo SASIREKHA *et al.* (2008), que utilizaram temperaturas de síntese entre 80 até 200 °C, o aumento na temperatura de síntese leva a uma aumento do tamanho das partículas. No caso da síntese hidrotérmica realizada neste trabalho foi usada temperatura de 150 °C.

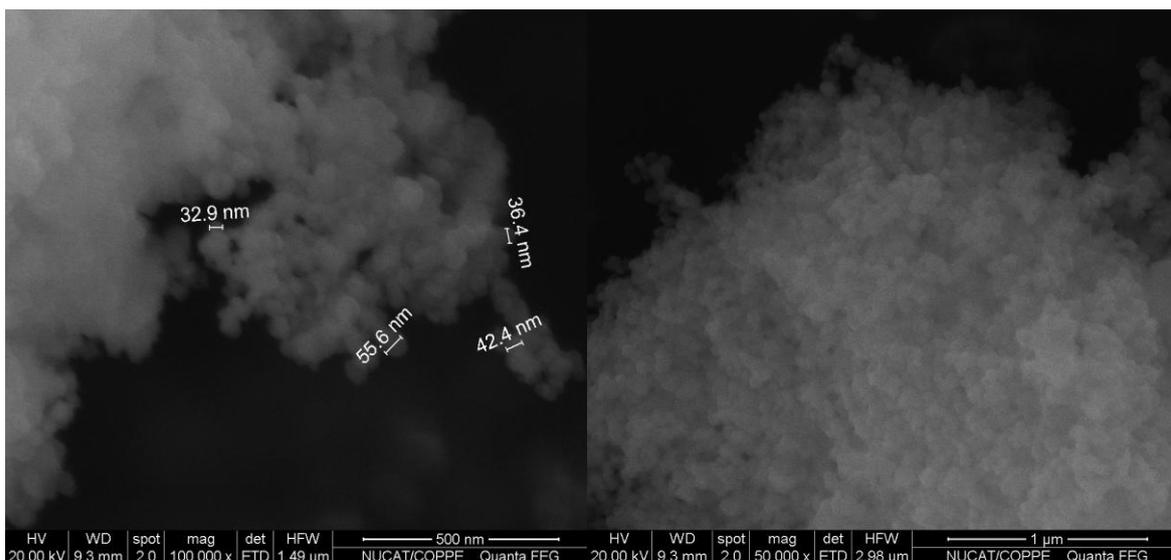
Segundo o trabalho de CHEN e CHEN, (2003) o tamanho das partículas do precursor de Ti também tem uma forte influência sobre o tamanho e a morfologia do titanato de bário. No seu estudo, eles utilizaram como fonte de Ti o  $\text{TiO}_2$  da Degussa

(tamanho média de partícula 21 nm, anatase 70%, 30% rutilo),  $\text{Ti(OH)}_4$  e partículas de  $\text{TiO}_2$  de marca Merck (tamanho médio de partícula de 200 nm) e o  $\text{Ba(OH)}_2$  como fonte de bário e obtiveram tamanhos de partículas de ~130 nm para os dois primeiros e 250 nm para o último.



**Figura 21:** Imagens de MEV-FEG das nanopartículas sintetizadas pelo método hidrotérmicas com aproximação de 100.000× e 200.000×.

Na Figura 22 encontram-se partículas esféricas em escala nanométrica e aglomeradas com tamanho de partícula variando entre 33 e 55 nm. KOMARNENI e KATSUKI (2010) estudaram a síntese de titanato de bário com e sem agitação e sob radiação micro-onda, variaram a temperatura reacional entre 150 e 200 °C, tempo de 4 horas. Quando utilizaram agitação e temperatura de 180 °C obtiveram partículas aproximadamente 30 nm já em condições estáticas formaram partículas aglomeradas e maiores entre 60-100 nm.



**Figura 22:** Imagens de MEV-FEG das nanopartículas sintetizadas pelo método hidrotérmicas micro-ondas aproximação de 100.000× e 50.000×.

LIU *et al.* (1999) sintetizaram titanato de bário utilizando os precursores  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{TiCl}_4$  em um tempo de reação de 15 minutos e temperatura de 138 °C. Conseguiram sintetizar titanato de bário com estrutura cúbica e partículas com tamanho de 0,2  $\mu\text{m}$  muito aglomeradas e com distribuição heterogênea.

#### 4.4 Análises de Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é capaz de detectar distorções locais da rede e defeitos cristalográficos ao nível molecular SHIRATORI *et al.*, 2007.

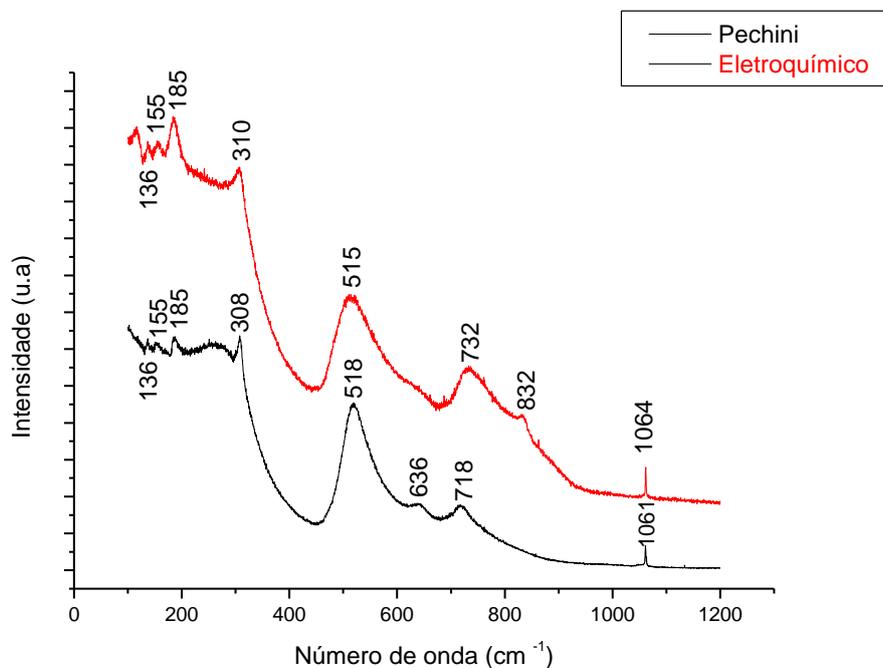
No titanato de bário, todos os fônons do grupo espacial de simetria “ $Pm3m$ ” referente à fase cúbica são representados por  $3F_{1u} + F_{2u}$  os quais não incluem nenhum modo Raman ativo (SCALABRIN *et al.*, 1977).

Já os modos Raman ativos para a estrutura tetragonal sob o grupo espacial de simetria “ $P4mm$ ” exibem a separação dos fônons transversais (TO) e longitudinais (LO) provocados por forças eletrostáticas (SCALABRIN *et al.*, 1977 e SHIRATORI *et al.*, 2007), que originam os modos ativos apresentados em:  $720 \text{ cm}^{-1}$  ( $E(4LO)+A_1(3LO)$ ),  $515 \text{ cm}^{-1}$  ( $E(4TO)+A_1(3TO)$ ),  $305 \text{ cm}^{-1}$  ( $E(3TO)+E(2LO)+B_1$ ),  $260 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_1(2TO)$ ) e  $185 \text{ cm}^{-1}$  ( $E(2TO)+E(1LO)+A_1(1TO)+ A_1(1LO)$ ) (SHIRATORI *et al.*, 2007, PONTES, *et al.*, 2004 e SHIRATORI *et al.*, 2007).

No estudo de MEJÍA-URIARTE *et al.* (2012), realizaram a síntese do titanato de bário em seguida obtiveram espectro de Raman policristalino  $\text{BaTiO}_3$  a diferentes temperaturas, variaram de -190 a 230°C e observaram as mudanças de fases do material e

concluíram que quando se aumenta a temperatura até  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , os picos de Raman desapareceram ou são deslocados ao qual o pico  $271\text{ cm}^{-1}$  passa para frequência superior,  $279\text{ cm}^{-1}$  e a intensidade do pico a  $487\text{ cm}^{-1}$  diminui quando a temperatura aumenta, este comportamento é devido a transição de fase romboédrica para ortorrômbica. A próxima transição de fase, é a ortorrômbica para a tetragonal, e é realizada a  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Para transição de fase Tetragonal  $\rightarrow$  Cúbica, a  $121\text{ }^{\circ}\text{C}$ , os modos de Raman desapareceram ou diminui consideravelmente. A resposta da fase cúbica Raman não deve existir, mas por ser um material policristalino a sua resposta ainda está presente.

Na Figura 23 estão apresentados os espectros Raman para as amostras sintetizadas pelos métodos eletroquímico e Pechini, entre a região de  $100\text{ cm}^{-1}$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$ . Pode-se observar que existe um pico em  $1064\text{ cm}^{-1}$  e  $1061\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, referente à vibração de um estiramento simétrico do  $\text{BaCO}_3$  (WOO-SEOK CHO, 1998; PASIERB *et al.*, 2001). Esta observação confirma os resultados obtidos por DRX e MEV-FEG, interpretados anteriormente. Assim, a presença de carbonato de bário  $\text{BaCO}_3$  é confirmada nos pós preparados via eletroquímica e Pechini. Podemos ainda notar o aparecimento de dois picos em torno de  $135$  e  $155\text{ cm}^{-1}$ , que de acordo com SHIRATORI *et al.* (2007), pode ser atribuído a  $\text{BaCO}_3$  ortorrômbico.



**Figura 23:** Espectro de Raman das amostras sintetizada pelo método Eletroquímico e Pechini.

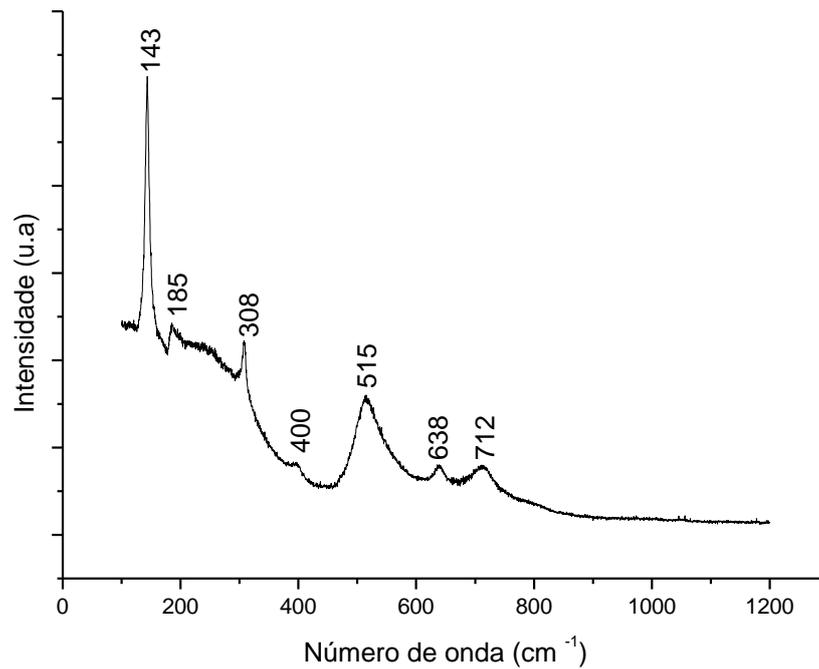
Os picos 310 e 732  $\text{cm}^{-1}$  e 308 e 718  $\text{cm}^{-1}$ , na Figura 23, representam a fase tetragonal do titanato de bário. Segundo FONTANA e LAMBERT (1972) e VENKATESWARAN *et al.* (1998), as bandas no espectros de Raman em aproximadamente: 715, 530, 490, 310 e 260  $\text{cm}^{-1}$  são relativas à fase tetragonal e apenas o pico 208  $\text{cm}^{-1}$  e um pequeno ombro em torno de 520  $\text{cm}^{-1}$  são referentes à fase cúbica, isso quando o material foi aquecido acima da temperatura de curie  $\approx 125^\circ\text{C}$ . Foi observado também um pico em torno de 185  $\text{cm}^{-1}$  que, segundo BEGG *et al.* (1996), também está relacionado a fase tetragonal do titanato de bário.

Os espectros Raman apresentados na figura acima mostraram picos em 515  $\text{cm}^{-1}$  (espectro eletroquímico) e 518  $\text{cm}^{-1}$  (espectro Pechini) referente à fase tetragonal. No espectro eletroquímico existe um ombro em 832  $\text{cm}^{-1}$  que também indica a fase cúbica do titanato de bário. Em ambas as amostras, observa-se a aparição de um ombro em torno de 636  $\text{cm}^{-1}$ , esta banda é associada com titanato de bário hexagonal YASHIMA *et al.*, (2005). HAMADA *et al.*, (1998) e EROR *et al.*, (1980) também observaram um pico em 630  $\text{cm}^{-1}$  e concluíram que o mesmo pode ser atribuído a uma fase hexagonal coexistindo com a fase cúbica-tetragonal à temperatura ambiente, este pico poderia ser atribuído ao  $\text{TiO}_2$  porém a ausência de seu pico principal em 141  $\text{cm}^{-1}$  impede tais atribuições.

Alguns autores como QIN-YU HE *et al.*, (1999), WOO-SEOK CHO *et al.*, (1998) e FREY *et al.*, (1996) identificaram o pico a 190  $\text{cm}^{-1}$  e observaram que esta banda apresentava-se em amostras com fase cúbica, já para amostras com fase tetragonal esta banda não foi observada, o que fez com que os autores concluíssem que este pico é característico da fase cúbica.

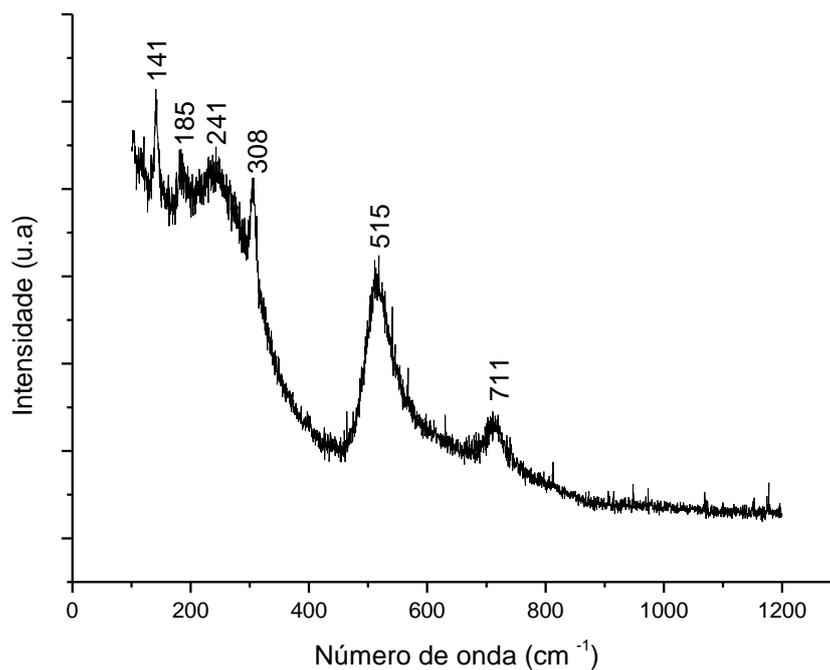
O uso da espectroscopia Raman permitiu identificar as estruturas tetragonal e cúbica do titanato de bário, e a partir destes resultados é possível concluir que ambas estruturas coexistem nas amostras sintetizadas via eletroquímica e Pechini.

Já nas Figuras 24 e 25 estão apresentados espectros Raman para as amostras sintetizadas pela rota hidrotérmica e hidrotérmica micro-ondas, respectivamente, na região entre 100  $\text{cm}^{-1}$  e 1200  $\text{cm}^{-1}$ . Pode-se observar que não existem picos na região entre 1054  $\text{cm}^{-1}$  e 1069  $\text{cm}^{-1}$  referentes à vibração de um estiramento simétrico de  $\text{BaCO}_3$  como foi observado anteriormente para as partículas obtidas pelos métodos eletroquímico e pechini, confirmando que não houve a formação do carbonato de bário e concordando com as análises realizadas por DRX e por MEV-FEG e interpretadas anteriormente.

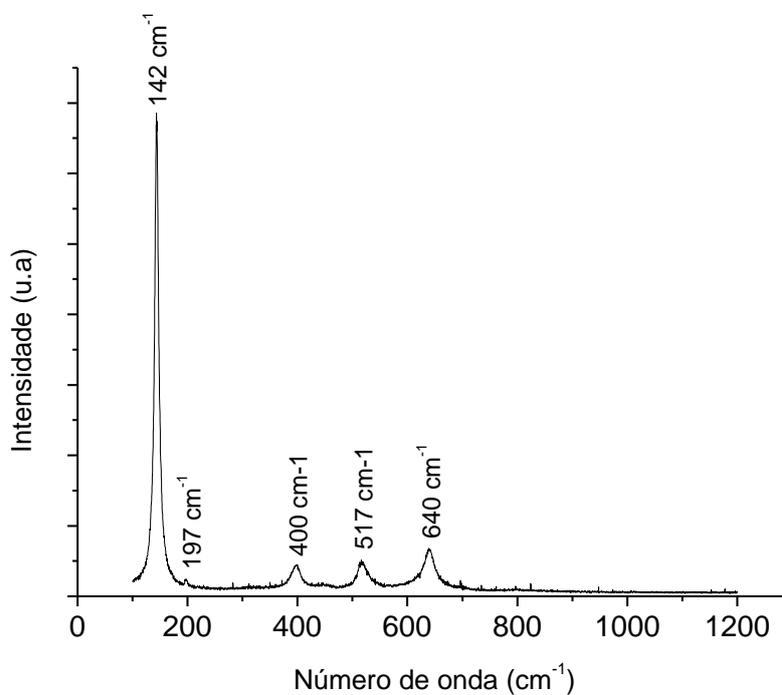


**Figura 24:** Espectro de Raman das amostras sintetizadas pelo método hidrotérmico.

Ainda nas Figuras 24 e 25 além dos picos característicos de titanato de bário tetragonal em torno de 711, 515 e 308  $\text{cm}^{-1}$  foram observados picos em 638, 400 e 143  $\text{cm}^{-1}$  (síntese hidrotérmica) e picos em 241 e 141  $\text{cm}^{-1}$  (síntese hidrotérmica micro-ondas) características da vibração Ti–O–Ti, indicando que a reação não foi completa sobrando resquícios de  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 25:** Espectro de Raman das amostras sintetizadas pelo método hidrotérmico de Micro-ondas



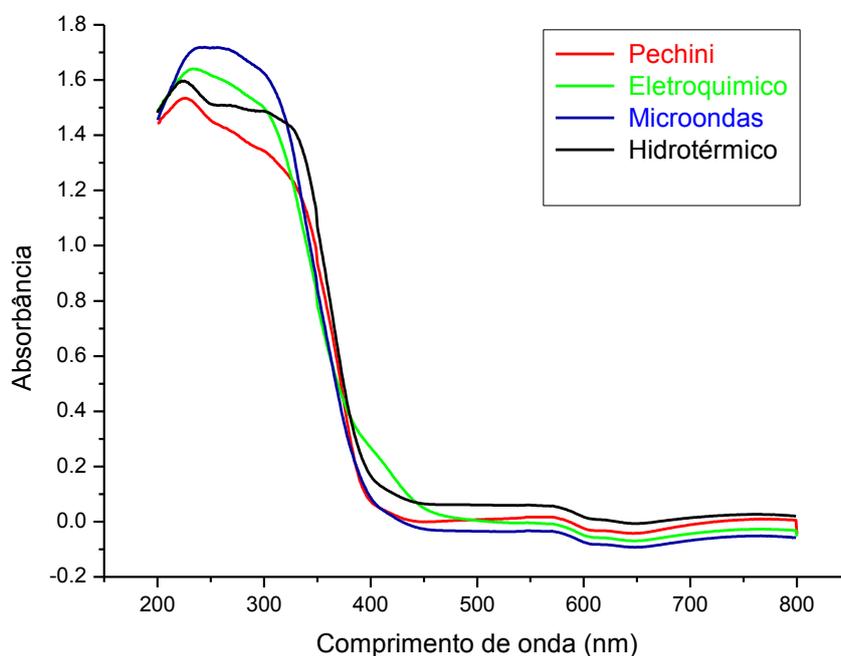
**Figura 26:** Espectro Raman TiO<sub>2</sub> Degussa P-25.

Para comparar com o TiO<sub>2</sub>, foi obtido o espectro Raman de uma amostra de TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 utilizada na síntese hidrotérmica e micro-ondas, na Figura 26 pode-se

observar o espectro Raman destas amostras que apresenta picos em 142, 197, 400, 517 e 640  $\text{cm}^{-1}$  que de acordo com OHSAKA *et al.*, (1978) os picos que tiverem nas bandas em torno de 143, 196, 396, 515, 637  $\text{cm}^{-1}$  representam a fase anatásio do dióxido de titânio estiramento da ligação Ti–O. DUTTA *et al.* (1993) e KUMAR *et al.* (1993) reportaram resultados semelhantes.

#### 4.5 Espectroscopia com Refletância Difusa no UV-visível

Na Figura 27 podem-se observar os espectros de refletância difusa no UV-Vis das nanopartículas sintetizadas pelos diferentes métodos. Esta técnica foi utilizada para estimar a energia de *band gap* das nanopartículas. Os espectros dos materiais sintetizados são caracterizados por uma banda larga entre 250 e 350 nm, típica de materiais à base de  $\text{TiO}_2$  que corresponde à transição eletrônica dos orbitais 2p antiligantes do  $\text{O}^{2-}$  (banda de valência) para o orbital 3d vazio de menor energia do  $\text{Ti}^{4+}$  (banda de condução) (LUKÁČ *et al.*, 2007).



**Figura 27:** Espectros de refletância difusa no UV-vis dos materiais sintetizados pela rota Pechini, Eletroquímica, Hidrotérmico Micro-ondas e Hidrotérmico.

Na Tabela 3 estão apresentados os valores estimados da energia de *band gap* das nanopartículas sintetizadas pelos métodos dos precursores poliméricos (Pechini), eletroquímico, hidrotérmico e hidrotérmico via micro-ondas.

**Tabela 3:** Valores estimados para a energia de *band gap* para os materiais sintetizados pelos diferentes métodos

<b>Amostra</b>	<b>Gap de energia (eV)</b>	<b>Absorção (nm)</b>
Pechini	3,54	350
Eletroquímico	3,56	348
Micro-ondas	3,55	349
Hidrotérmico	3,55	349
TiO <sub>2</sub>	3,20	> 380

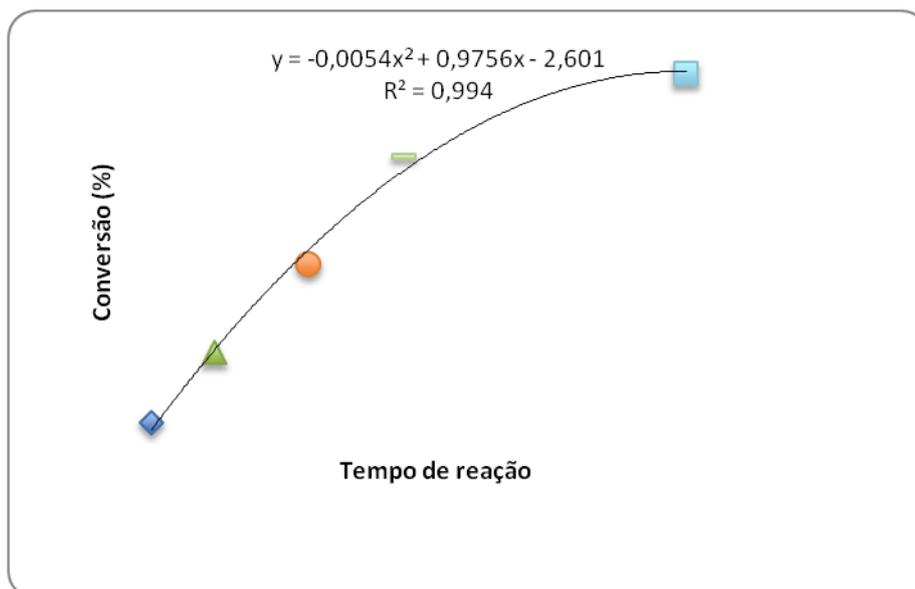
No trabalho de ZIELISKAA e MORAWSKI, (2005) estes autores obtiveram nanopartículas de BaTiO<sub>3</sub> com energia de *band gap* de 3,33 eV que está relativamente próxima às energias calculadas neste trabalho; isso implica que nestes materiais as propriedades fotocatalíticas podem existir sob a irradiação da luz ultravioleta.

No trabalho de CHEN e CHEN, (2011) foram investigadas as características fotocatalíticas das perovisktas SrTiO<sub>3</sub> e BaTiO<sub>3</sub> na degradação de azul metileno, que têm energia de *band gap* de 3.35 eV e 3.28 eV respectivamente. Nos resultados obtidos por eles, a remoção fotocatalítica com titanato de estrôncio foi de 11 %, já com titanato de bário foi de 13% e a melhor eficiência para o dióxido de titânio em torno de 50 %.

#### ***4.6 Desempenho dos catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel***

##### ***4.6.1 Curva Cinética no reator micro-ondas CEM***

Na Figura 28 podemos observar a curva cinética de esterificação de ácido oléico com álcool metílico em reator micro-ondas sem catalisador. Obteve-se uma conversão de 38,08 % de conversão em ésteres metílicos, em 90 min de reação. Estes resultados concordam com os reportados por MELO JÚNIOR *et al.*, (2009) onde o biodiesel foi sintetizado sem uso de catalisador com 30 % de conversão, em reator micro-ondas multimodo da Anton Paar, utilizando as condições reacionais de 150 °C, razão molar ácido oléico:metanol de 1:10 e tempo de 90 minutos.



**Figura 28:** Cinética de esterificação não catalítica do ácido oléico no reator CEM temperatura de 150 °C razão molar 10:1 Álcool/ácido oléico.

#### 4.6.2 Reação via catálise heterogênea

Na Tabela 4 podemos ver os valores de conversão das reações de esterificação de ácido oléico com metanol na razão molar de 1:10 utilizando uma concentração de 5 % de titanato de bário em relação à massa do ácido oléico, e uma temperaturas de 150 e 170 °C em um tempo de 45 minutos e foram comparados com a reação sem catalisador.

Pode ser observado que os resultados obtidos usando as partículas de BaTiO<sub>3</sub> sintetizadas pelos diversos métodos como catalisador, foram na mesma faixa de conversão em ésteres metílicos para a reação sem catalisador, porém o titanato de bário sintetizado pela rota Pechini apresentou ser melhor quando comparado aos outros métodos de síntese, isso pode esta relacionado ao tamanho de partícula pois quanto menor a partícula (entre 20 e 29 nm) maior a constante dielétrica do mesmo melhorando a absorção de energia micro-ondas de acordo com BUESSEM *et al.*, (1966) e YEN *et al.*, (1995). Deve-se ressaltar que o fator de dissipação deste material é muito baixo impedindo que o material dissipe a energia micro-ondas em forma de calor, o que favoreceria a formação de pontos quentes e conseqüentemente maior conversão em ésteres.

**Tabela 4:** Conversão em ésteres metílicos reator micro-ondas monomodo da CEM

Catalisador	Conversão%
BaTiO <sub>3</sub> Pechini	33,36
BaTiO <sub>3</sub> Pechini 170 °C	38,08
BaTiO <sub>3</sub> Eletroquímico	27,37
BaTiO <sub>3</sub> Hidrotérmico	26,50
BaTiO <sub>3</sub> Micro-ondas	29,48
Sem Catalisador	31,82

De acordo com algumas publicações encontrada na literatura o aumento do fator de dissipação esta diretamente ligada a dopagem de metais na estrutura do titanato de bário, no trabalho de PEREIRA *et al.*(2006), eles investigaram a influência do lantânio nas propriedades dielétricas do titanato de bário, eles variaram a concentração de dopagem de lantânio entre 0,2 e 1,0 mol% e concluíram que quando maior for a concentração de La maior será o fator de dissipação.

Já no trabalho de SHEN *et al.* (2009), observaram a influência do SiO<sub>2</sub> sobre as propriedades dielétricas de cerâmica de titanato de bário, doparam o BaTiO<sub>3</sub> com concentrações de 1 e 2 mol% de oxido de sílica e verificaram que quando aumenta a concetração do dopante diminui a constante dielétrica e aumenta o fator de dissipação, além de alterar a temperatura de curie.

## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Com os resultados obtidos no presente trabalho, com relação aos diferentes métodos de síntese do titanato de bário e testes na reação de esterificação para a síntese de biodiesel como catalisador heterogêneo em reator micro-ondas, podem-se realizar as seguintes conclusões:

Foi possível a obtenção partículas de titanatos de bário pelo método dos precursores poliméricos (Pechini), eletroquímico, hidrotérmico e hidrotérmico via micro-ondas. Os resultados das imagens de MEV-FEG apresentaram tamanho médio de partícula para rota Pechini entre 20 e 29 nm, eletroquímico variando entre 40 e 174 nm hidrotérmico entre 80 e 200 nm e hidrotérmico micro-ondas variando entre 33 e 55 nm.

Análises DRX e espectroscopia Raman demonstram a formação de titanato de bário na fase cúbica, tetragonal e hexagonal, as duas últimas identificadas pela espectroscopia Raman, além da identificação da fase carbonato de bário para as amostras sintetizadas via rota Pechini e eletroquímica.

Ficou constatado neste trabalho que para a remoção da fase indesejada de carbonato de bário é necessária a lavagem das nanopartículas de titanato de bário com ácido nítrico  $\text{HNO}_3$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) após a síntese.

As partículas sintetizadas apresentaram valores de área superficial BET variando entre 10 a  $15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , similares àquelas encontradas na literatura estudada

Imagens de MEV-FEG mostraram também a presença de carbonato de bário, que foi confirmado nas análises de DRX e espectroscopia Raman para o método eletroquímico. Através das imagens foi identificada também a formação de partículas aglomeradas quando sintetizadas pelos métodos Pechini e eletroquímico, que foi ocasionado pelas elevadas temperaturas de síntese, e nos métodos hidrotérmico e hidrotérmico micro-ondas as partículas formadas não foram aglomeradas por conta da agitação realizada durante a reação de síntese.

Nas análises por refletância difusa no UV-vis foi estimada a energia de *band gap* das nanopartículas sintetizadas pelas diferentes rotas e foram calculados valores em torno de 3,50 eV.

O uso de titanato de bário como catalisador na reação de esterificação de ácido oléico com metanol na síntese de biodiesel não gerou um incremento significativo nas conversões, provavelmente devido ao baixo fator de dissipação do titanato de bário.

Como sugestões para trabalhos futuros, indicam-se:

- Preparar  $\text{BaTiO}_3$  dopado com outros materiais que tenham o fator de dissipação elevado e testar a sua performance nas reações de esterificação assistida por micro-ondas;
- Realizar a síntese de titanato de bário variando o precursor de Titânio;
- Avaliar a atividade do titanato de bário em reações de fotocatalise;

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGRAWAL, D.K.; Microwave Processing of Ceramic Current, *Opinion in Solid State e Materials Science*, V. 3, p 480–485,1998

AKDOGAN, E. K.; LEONARD, M. R.; SAFARI, A. "Size Effects in Ferroelectric Ceramics," in Handbook of Low and High Dielectric Constant Materials and Their Applications, Ed. Hari Singh Nalwa. San Diego: Academic Press, 1999.

ALVAREZ, H. M.; VALDÉS, R. H.; GARCIA, B. G.; ANTUNES, O. A. C. MARTINS, D. L. As microondas como alternativa na síntese química. *Diálogos & Ciência – Revista da Rede de Ensino*. v.7, p.49-63, 2008.

ARAMENDIA, M. A.; COLMENARES, J. C.; LÓPEZ-FERNANDEZ, S.; MARINAS, A.; MARINAS, J. M.; URBANO, F. J. Screening of different zeolite-based catalysts for gas-phase selective photooxidation of propan-2-ol. *Catalysis Today*. V. 129, p. 102–109, 2007.

ARANDA, D. A. G.; SANTOS, R. T. P.; TAPAÑES, N. C. O.; RAMOS, A. L. D.; ANTUNES, O. A. C. Acid-Catalyzed Homogeneous Esterification Reaction for Biodiesel Production from Palm Fatty Acids. *Catalysis Letters*. V. 122, p. 20–25, 2008.

ATKINS, Peter; JONES, Loretta. Princípios de Química. Porto Alegre: Bookman, p. 779. 2001

AZCAN, N.; DANISMAN, A. Alkali catalyzed transesterification of cottonseed oil by microwave irradiation. *Fuel*. V. 86, p. 2639–2644, 2007.

AZCAN, N.; DANISMAN, A. Microwave assisted transesterification of rapeseed oil. *Fuel*. V. 87, p. 1781–1788, 2008.

BALTAR, C.A. M., SAMPAIO, J.A., ANDRADE, M.C., PINTO, D.C. Titânio: Minerais de Titânio In: LUZ, A. B.; LINS, F. F. (Org.). *Rochas e Minerais Industriais - Usos e Especificações*. 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, p.841 - 863, 2009.

BARBOZA, A. C. R. N.; CRUZ, C. V. M. X.; GRAZIANI, M. B.; LORENZETTI, M. C. F.; SABADINI, E. Aquecimento em Forno de Micro-ondas/Desenvolvimento de Alguns Conceitos Fundamentais. *Química Nova*. V. 24 (6), p. 901–904, 2001.

BATISTA, P. S. Propriedades Morfológicas e Estruturais e Rendimentos Quânticos de Geração de Radicais Hidroxila em Amostras Sintetizadas de Dióxido de Titânio. Tese (Doutorado) – Instituto de Química Programa Multiinstitucional de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2010.

BEAUGER, A.; MUTIN, J. C.; NIEPCE, J. C.; Synthesis Reaction of Metatitanate BaTiO<sub>3</sub>. *Journal Materials of Science*. V. 18, p. 3041–3046, 1983.

BEGG, B.D., FINNIE, K.S., VANCE, E. R. Raman study of the relationship between room temperature tetragonarity and the Curie point of barium titanate. *Journal of the American Ceramic Society*. V. 79, p. 2666–2672, 1996.

BOEY, P-L.; MANIAMA, G. P.; HAMID, S. A.; Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review. *Chemical Engineering Journal*. V. 168, p 15–22, 2011.

BOULOS, M.; GUILLEMET-FRITSCH, S.; MATHIEU, F.; DURAND, B.; LEBEY, T.; BLEY, V. Hydrothermal synthesis of nanosized BaTiO<sub>3</sub> powders and dielectric properties of corresponding ceramics. *Solid State Ionics*. V. 176, p. 1301–1309, 2005.

BRITO, S.L.M. Síntese, Caracterização e Modificação Superficial de Nano Partículas de Titanato de Bário Produzidas pelo Método Pechini. 2009. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, 2009.

BROPHY, J. J. Basic Electronics for Scientists. USA: *McGraw-Hill*, 1977.

BUESSEM, W.R; CROSS, L.E; GOSWAMI, A.K; Phenomenological Theory of High Permittivity in Fine-Grained Barium Titanate. *Journal of the American Ceramic Society*. V. 49, p. 33- 36, 1966.

BUSCA, G., BUSCAGLIA, V., LEONI, M., NANNI, P. Solid-State and Surface Spectroscopic Characterization of BaTiO<sub>3</sub> Fine Powders. *Chemistry of Materials*. V. 6, p. 955–961, 1994.

CAETANO, C. S.; FONSECA, I. M.; RAMOS, A. M.; VITAL, J.; CASTANHEIRO, J. E. Esterification of free fatty acids with methanol using heteropolyacids immobilized on silica. *Catalysis Communications*. V. 9, p. 1996–1999, 2008.

CALLISTER JÚNIOR, W. D. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 5ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2002.

CARP, O., HUISMAN, C. L., RELLER, A., Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*. V. 32, p. 33–177, 2004.

CHEN, H.-J.; CHEN, Y.-W. Hydrothermal Synthesis of Barium Titanate. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. V. 42, p. 473–483, 2003.

CHEN, J.; HE, T.; WU, W.; CAO, D.; YUN, J. TAN, C. K.; Adsorption of Sodium Salt of Poly(acrylic) acid (PAANa) on Nano-sized CaCO<sub>3</sub> and Dispersion of Nano-sized CaCO<sub>3</sub> in water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering aspects*. V. 232, p. 163–168, 2004.

CHEN, K.-Y.; CHEN, Y.-W. Preparation of barium titanate ultrafine particles from rutile titania by a hydrothermal conversion. *Powder Technology, Phenomenological Theory of High Permittivity in Fine-Grained Barium Titanate*. V. 141, p. 69–74, 2004.

CHEN, Y.-H., CHEN, Y.-D. Kinetic study of Cu(II) adsorption on nanosized BaTiO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub> photocatalysts. *Journal of Hazardous Materials*. V. 185, p. 168–173, 2011.

CHO WOO-SEOK; Structure Evolution and Characterization of BaTiO<sub>3</sub> Nanoparticles Synthesized from Polymeric Precursor. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, V. 59 (5), p. 659–666, 1998.

CLARK, D. E.; SUTTON, W. H. Microwave Processing of Materials. *Annual Review of Materials Science*. V. 26, p. 299–331, 1996.

DE LA HOZ, A.; DÍAZ-ORTIZ, A.; MORENO, A. Microwave in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects. *Chemical Society Reviews*. V. 34, p. 164–168, 2005.

DI SERIO, M; COZZOLINO, M; GIORDANO, M; TESSER, R; PATRONO, P.; SANTACESARIA, E. From Homogeneous to Heterogeneous Catalysts in Biodiesel Production. *Industrial Engineering Chemistry Research*. V. 46, p. 6379–6384, 2007.

DI SERIO, M; TESSER, R; PENGMEI, L; SANTACESARIA, E.; Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. *Energy & Fuels*. V. 22, p. 207–217, 2008.

DIEBOLD, U. The Surface Science of Titanium Dioxide. *Surface Science Reports*. V. 48, p. 53–229, 2003.

DNPM: Departamento Nacional de Produção Mineral. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/conteudo.asp?IDSecao=68&IDPagina=1820>. Acessado no dia 30/08/2011.

DUTTA, P. K., ASIAIE, R., AKBAR, S. A., ZHUG, W. Hydrothermal Synthesis and Dielectric Properties of Tetragonal BaTiO<sub>3</sub>. *Chemistry of Materials*. V. 6, p. 1542–1548, 1994.

DUTTA, P. K., GALLAGHER, P. K., TWU, J. Raman Spectroscopic Study of the Formation of Barium Titanate from an Oxalate Precursor. *Chemistry of Materials*. V. 5, p. 1739, 1993.

EROR, N. LOEHR, G., T., CORNILSEN, M. B. C. Low temperature hexagonal BaTiO<sub>3</sub> polymorph and carbonate adsorption. *Ferroelectrics*. V. 28, p. 321–324, 1980.

ESTEVES, W.; GONÇALVES, L. A. G.; ARELLANO, D. B. Metodologia padrão alemã: para análise de gorduras e outros lipídios. Campinas: Einheitsmethoden, 1995.

FELIX, A. A. Estudo da estabilização da fase perovskita PMN em filmes ultrafinos. 2009. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2009.

FIGUEIREDO, J. L. E RIBEIRO, F. R. Catálise Heterogénea; *Fundação Calouste Gulbenkian*, Lisboa, 1989.

- FONTANA, M.P.; LAMBERT, M.; Linear Disorder and Temperature Dependence of Raman Scattering in BaTiO<sub>3</sub>. *Solid State Communications*. V. 10, p. 1–4, 1972.
- FORTUNY, M.; RAMOS, A. L. D.; DARIVA, C.; EGUES, S. M. S.; SANTOS, A. F.; NELE, M.; COUTINHO, R. C. C. Principais Aplicações das Micro-ondas na Produção e Refino de Petróleo. *Química nova*. V. 31 (6), p. 1553–1561, 2008.
- FREEDMAN, B; BUTTERFIELD, R. O; PRYDE, E. H. 1375 Transesterification Kinetics of Soybean Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. V. 63, p. 1375-1380, 1986.
- FREY, M. H.; PAYNE, D. A.; Grain-size Effect on Structure and Phase Transformations for Barium Titanate. *Physical Review B*. V. 54 (5), p. 3158–3168, 1996.
- FUJINO, R. T. Transições de fases estruturais em cerâmicas ferroelétricas do sistema PMN-PT. 2006. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2006.
- FUKUNDA, H., KONDO, A., NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. V. 92 (5), p. 405–416, 2001.
- GARCIA, C. M. Transesterificação de óleos vegetais, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química/ UNICAMP, Campinas, SP, 2006.
- GARVIE, R.C. Stabilization of the Tetragonal Structure in Zirconia Microcrystals. *Journal Physical Chemistry*. V.82, p. 218-224, 1978.
- GONÇALVES, J. DE A.; ROCHA, L. L. L.; DOMINGOS, A. K.; JORDÃO, R.G.; ABREU, F.R.; ARANDA, D. A. G. Análise de Reatividade e Modelagem Empírica da esterificação de compostos Modelos sobre Ácido Nióbico para a Produção de Biodiesel. In: *14º Congresso Brasileiro de Catálise, Anais do Congresso Brasileiro de Catálise*, Porto de Galinhas, set. 2007.
- HAERTLING, G. H.; Ferroelectric ceramics: history and technology. *Journal of the American Ceramic Society*, V. 82 (4), p. 797–818,1999.
- HAMADA, E., WOO-SEOK CHO., TAKAYANAGI,K.Nanotwins in BaTiO<sub>3</sub> nanocrystals.*Philosophical Magazine A* .v.77,Issue 5, 1998.

HANH, H. D.; DONG, N. T.; OKITSU, K.; NISHIMURA, R.; MAEDA, Y.; Biodiesel production by esterification of oleic acid with short-chain alcohols under ultrasonic irradiation condition. *Renewable Energy*, V. 34, p. 780–783, 2009.

HASEGAWA, H.L.; Crescimentos De grãos anômalos em titanatos de bário, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, Centro de Ciências exatas e de tecnologia programa de pós-graduação em ciências e engenharia de materiais, São Carlos, SP, 2004.

HAYES, B. L. Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light; CEM Publishing: Mathews, NC; Chapter 2, p. 29–74, 2002.

HE, QIN-YU; TANG, XIN-GUI; ZHANG, J. X.; WU, MING-MEI; Raman Study for BaTiO<sub>3</sub> System Doped with Various Concentrations and Treated at Different Temperatures. *Nanostructured Materials*. V. 11 (2), p. 287–293, 1999.

HOYDONCKX, H.E. Esterification and transesterification of renewable chemicals. *Topics in Catalysis*, V. 27, p. 83–96, 2004.

JHUNG, S.H; LEE,J-H; YOONA,J.W; HWANGA, Y.K; HWANGA, J-S; PARKB, S-E; CHANGA, J-S; Effects of reaction conditions in microwave synthesis of nanocrystalline barium titanate. *Materials Letters*.V. 58, p. 3161–3165, 2004.

JI, B.; CHEN, D.; JIAO, X.; ZHAO, Z.; JIAO, Y.; Preparation and electrical properties of nanoporous BaTiO<sub>3</sub>. *Materials Letters*. V. 64, p. 1836–1838, 2010.

JIANG, K., HU, X. H., SUN, H. J., WANG,D . H., JIN, X . B., Y. Y. REN AND G.Z. CHEN, Electrochemical Synthesis of LiTiO<sub>2</sub> and. LiTiO in Molten LiCl. *Chemistry of Materials*. V. 16, P. 4324 – 4329, 2004.

KARIM, M. R.; LIM, K. T.; LEE, M. S.; KIM, K.; YEUM, J. H. Sulfonated polyaniline–titanium dioxide nanocomposites synthesized by one-pot UV-curable polymerization method. *Synthetic Metals*. V. 159, p. 209–213, 2009.

KAVIAN, R.; SAIDI, A.; Sol-Gel Derived BaTiO<sub>3</sub> Nanopowders. *Journal of Alloys and Compounds*. V. 468, p 528–532, 2009.

KILDIRAN, G; YÜCEL, S. Ö; TÜRKAY, S.; In-situ alcoholysis of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. V. 73, p. 225 – 230, 1996.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. Manual de Biodisel. 1ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

KOMARNENI, S., KATSUKI, H. Microwave-hydrothermal synthesis of barium titanate under stirring condition. *Ceramics International*.v.36, p. 1165–1169, 2010.

KUMAR, S., MESSING, G. L., WHITE, W. B. Metal Organic Resin Derived Barium Titanate: I, Formation of Barium Titanium Oxycarbonate Intermediate. *Journal of the American Ceramic Society*. V. 76, p, 617–624, 1993.

LEADBEATER, N. E.; STENCEL, L. M. Fast, easy, preparation of biodiesel using microwave heating. *Energy & Fuels*. V. 20, p. 2281–2283, 2006.

LISBOA, H.M., SCHIRMER, W.N., HOINASKI, L., QUADROS, M.E.; O uso da fotocatalise para a desinfecção e desodorização do ar interno. *XIII SILUBESA – Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, (2008).

LIU, SHI-FANG., ABOOTHU, I. R., KOMARNENI, S. Barium titanate ceramics prepared from conventional and microwave hydrothermal powders. *Materials Letters* .v.38, p.344–350, 1999.

LOPEZ, M. C. B.; FOURLARIS, G.; RAND, B.; RILEY, F. L.; Characterization of Barium Titanate Powders: Barium Carbonate Identification. *Journal of the American Ceramic Society*. V. 82, p. 1777–1786, 1999.

LU, F-H.; WU, C-T.; Hung, C-Ya.; Barium titanate films synthesized by an anodic oxidation-based electrochemical method. *Surface and Coatings Technology*. V. 153, p. 276–283, 2002.

LUKÁČ, J.; KLEMENTOVÁ, M.; BEZDICKA, P.; BAKARDJIEVA, S.; SUBRT, J.; SZATMARY, L.; BASTL, Z.; JIRKOVSKY, J.; Influence of Zr as TiO<sub>2</sub> doping ion on photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. *Applied Catalysis B*. V. 74, p. 83–91, 2007.

MA, F; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, V. 70, p.1–15, 1999.

MA. Y; VILENO. E ; SUIB. L.S; DUTTA.P.K; Synthesis of tetragonal BaTiO<sub>3</sub> by microwave heating and conventional heating. *Journal of the American Chemical Society*. V. 9, p. 3023–3031,1997.

MANDAL, T.K., Characterization of tetragonal BaTiO<sub>3</sub> nanopowders prepared with a new soft chemistry route. *Materials Letters*. V. 61, p. 850–854, 2007.

MEHER, L. C.; DHARMAGADDA, V. S. S.; NAIK, S. N., Otimização de alcali-catalyzed transesterification of Pongamia pinnata oil for production of biodiesel. *Bioresource Technology*. V. 97, p. 1392–1397, 2006a.

MEJÍA-URIARTE, E.V; SATO-BERRÚ R.Y; NAVARRETE, M; KOLOKOLTSEV, SANIGER, O; J. M. Determination of Phase Transition by Principal Component Analysis Applied to Raman Spectra of Polycrystalline BaTiO<sub>3</sub> at Low and High. *Journal of Applied Research and Technology*. V. 10 (1), p. 57-62, 2012.

MELLO,V.M.;POUSA,G.P.A.G.,PEREIRA,M.S.C.,DIAS,I.M.,SUAREZ, P.A.Z., Metal oxides as heterogeneous catalysts for esterification of fatty acids obtained from soybean oil. *Fuel Processing Technology*, V. 92, p. 53–57, 2011.

MELO JÚNIOR, C. A. R., ALBUQUERQUE, C.E.R., CARNEIRO, J. S. A., DARIVA, C., FORTUNY, M., SANTOS, A. F., EGUES, S. M. S., RAMOS, A. L. D. Solid-Acid-Catalyzed Esterification of Oleic Acid Assisted by Microwave Heating. *Industrial & Engineering Chemistry*. V. 49, p. 12135–12139, 2010.

MELO, J. C.; BRANDER JÚNIOR, W.; CAMPOS, R. J. A.; PACHECO, J. G. A.; SCHULER,A. R. P.; STRAGEVITCH, L. Avaliação preliminar do potencial do pinhão manso para a produção de biodiesel. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 1, Brasília. Anais. Brasília: 2006.

MENÉNDEZ, J. A.; ARENILLAS, A.; FIDALGO, B.; FERNÁNDEZ, Y.; ZUBIZARRETA, L.; CALVO, E. G.; BERMÚDEZ, J. M. Microwave heating processes involving carbon materials. *Fuel Processing Technology*.V. 91, p. 1-8, 2010.

MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Sinterização de Cerâmicas em Micro-ondas. Parte I: Aspectos fundamentais. *Cerâmica*. V. 53, p. 1–10, 2007.

MORAIS, J.L. Estudo da Potencialidade de Processos Oxidativos Avançados Isolados e Integrados com Processos Biológicos Tradicionais, para Tratamento de Chorume de Aterro Sanitário. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Curso de Pós- Graduação em Engenharia Química, Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil, 2005.

MORGADO Jr., E., Estudo de titanatos nanoestruturados obtidos por tratamento hidrotérmico de óxido de titânio em meio alcalino. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Química, Rio Grande do Norte, RN, Brasil, 2007

NANNI, P.; VIVIANI, M. "Synthesis of Dielectric Ceramic Materials" in Handbook of Low and High Dielectric Constant Materials and Their Applications, Ed. Hari Singh Nalwa. San Diego: Academic Press, 1999.

NOROTSKY, A., JAMIESON, J. C., KLEPPA, O. J. Enthalpy of transformation of a high pressure polymorph of titanium dioxide to the rutile modification. *Science*, v.158: 338–389, 1967.

NYUTU, E. K., CHEN, CHUN-CHUN-HU., DUTTA, P. K., SUIB, S. L. Effect of Microwave Frequency on Hydrothermal Synthesis of Nanocrystalline Tetragonal Barium Titanate. *The Journal of Physical Chemistry C*. v.112, p.9659-9667, 2008.

OHSAKA, T., IZUMI, F., FUJIKI, Y. Raman spectrum of anatase, TiO<sub>2</sub>. *Journal Raman Spectroscopy*. V. 7, p. 321–324, 1978.

OKAZAKI, K. Ceramic Engineering for Dielectrics (Supplement, Exercise on Ferroelectric Physics) Tokyo, Gakken Publishing Co.Ltd, V. 4, p. 37–490, 1992.

OLIVEIRA, J. F. G.; LUCENA, I. L.; SABOYA, R. M. A.; RODRIGUES, M.L.; TORRES, A. E. B.; FERNANDES, F. A. N.; CAVALCANTE Jr, C. L.; PARENTE Jr, E. J. S.; Biodiesel production from waste coconut oil by esterification with ethanol: The effect of water removal by adsorption. *Renewable Energy*. V. 35, p. 2581–2584, 2010

PAMU, D.; SUDHEENDRAN, K.; KRISHNA, M. G.; RAJU, K. C. J.; BHATNAGAR, A. K. Microwave dielectric behavior of nanocrystalline titanium dioxide thin films. *Vacuum*. V. 81, p. 686–694, 2007.

PARENTE, E. J. DE S.; SANTOS JUNIOR, J. N., PEREIRA, J. A. B.; PARENTE JUNIOR, E. J. S. Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado. 2003.

PASIERB, P.; KOMORNICKI, S.; ROKITA, M.; REKAS, M.; Structural Properties of  $\text{LiCO}_3\text{-BaCO}_3$  System derived from IR and Raman Spectroscopy. *Journal of Molecular Structure*. V. 596, p.151–156, 2001.

PECHINI, M. Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method using the same from a Capacitor. U. S. Patent. N° 3330697, 1967.

PEREIRA, R. A; FILHO, A. A.M; ARAÚJO, F. G. S. Influência do lantânio nas propriedades elétricas do titanato de bário obtido por síntese hidrotérmica. *Revista Metalurgia e Materiais: Escola de Minas*. V.59, p 207-212, 2006.

PERREUX, L.; LOUPY, A. A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium, and mechanistic considerations. *Tetrahedron*. v.57, p.9199-9223, 2001.

PERREUX, L.; LOUPY, A. Nonthermal effects of microwaves in organic synthesis. In: LOUPY, A. *Microwaves in Organic Synthesis*. Weinheim: Wiley-VCH, p.61-114, 2002.

PONTES, F.M; ESCOTE, M.T; ESCUDEIRO, C.C; LEITE, E.R.; LONGO, E; CHIQUITO, A.J; PIZANI, P.S; VARELA, J.A. Characterization of  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  thin films obtained by a soft chemical spin-coating technique. *Journal of Applied Physics*. V. 96(8), p. 4386-4391, 2004.

RAO, K. J., VAIDHYANATHAN, B., GANGULI, M., RAMAKRISHNAN, P. A. Synthesis of Inorganic Solids Using Microwaves. *Chemistry of Materials*. V.11, p.882-895, 1999.

REIS, R.N. Síntese de cerâmicas ferroelétricas de PMN e PMN-PT livres de fases piroclore. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais)-Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2005.

SANSEVERINO, A. M. Micro-ondas em Síntese Orgânica. *Química Nova*. V. 25(4), p. 660–667, 2002.

SANTO, R. T. Reação de Esterificação para Produção de Biodiesel e Estimação de Parâmetros Cinéticos. Projeto final em Engenharia Química–Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro–UFRJ, 2005.

SASIREKHA, N; RAJESH, B; CHEN, Y-W. Hydrothermal Synthesis of Barium Titanate: Effect of Titania Precursor and Calcination Temperature on Phase Transition. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. V. 47, p. 1868–1875, 2008.

SCALABRIN, A; CHAVES, A.S; SHIM, D.S; PORTO, S.P.S. Temperature Dependence of A<sub>1</sub> and e Optical Phonons in BaTiO<sub>3</sub>. *Physica Status Solidi B-Basic Research*. V. 79 (2), p. 731 – 742, 1977.

SCALABRIN, A; PORTO, S.P.S; VARGAS, H; LIMA, C.A.S; MIRANDA, L.C.M. Temperature-dependence of broad A<sub>1</sub>(TO) phonon Raman linewidth in BaTiO<sub>3</sub>. *Solid State Communications*. V. 24(4), p. 291-294, 1977.

SCHUCHARDT, U; RIBEIRO, M; GONÇALVES, A. R.; Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. *Química Nova*. V. 24, p. 247 , 2001.

SHEN, Z.J; CHEN, W.P; Qi, J.Q; WANG, Y; CHAN, H.L.W; CHEN, Y; JIANG, X.P. Dielectric properties of barium titanate ceramics modified by SiO<sub>2</sub> and by BaO–SiO<sub>2</sub>. *Physica B*. V. 404, p.2374–2376, 2009.

SHIRATORI, Y; PITHAN, C; DORNSEIFFER, J; WASER, R. Raman scattering studies on nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> – Part I – isolated particles and aggregates. *Journal of Raman Spectroscopy*. V. 38 (10), p. 1288-1299, 2007.

SHIRATORI, Y; PITHAN, C; DORNSEIFFER, J; WASER, R. Raman scattering studies on nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> – Part II – consolidated polycrystalline ceramics. *Journal of Raman Spectroscopy*. V. 38(10), p.1300-1306, 2007

SILER-MARINKOVIC, S.; TOMASEVIC, A. Transesterification of sunflower oil in situ. *Fuel*. vol. 77, N. 12, p. 1389-1391, 1998.

SILER-MARINKOVIC; TOMASEVIC, S., A. Transesterification of sunflower oil in situ. *Fuel*. V. 77, 1389, 1998.

SILVA, R. S., BERNARDI, M.I.B., HERNANDES, A. C. Synthesis of non-agglomerated Ba<sub>0.77</sub>Ca<sub>0.23</sub>TiO<sub>3</sub> nanopowders. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. V. 42, p. 173–179, 2007

SILVA, R.S. *Síntese e propriedades dielétricas de cerâmicas nanoestruturadas de Ba<sub>1-x</sub>CaxTiO<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 0.30) sinterizadas a laser*. Tese de doutorado. São Carlos-SP. 2006.

SINGH, A. K; FERNANDO, S. D. Transesterification of Soybean Oil Using Heterogeneous Catalysts. *Energy & Fuels*. V. 22, p. 2067–2069, 2008

SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M.R. e WOLF, C.R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. *Química Nova*, v. 30, p. 667–676, 2007.

TAN, C.K; GOH, G.K.L; LAU; G.K. Growth and dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub> thin films prepared by the microwave-hydrothermal method. *Thin Solid Films* . V. 516, p. 5545–5550, 2008.

TAO, J.; MA, J.; WANG, Y.; ZHU, X.; LIU, J.; JIANG, X.; LIN, B.; REN, Y.; Synthesis of barium titanate nanoparticles via a novel electrochemical route. *Materials Research Bulletin*. V. 43, p. 639–644, 2008

VARGAS, R. M; SERCHELI, R; U.SCHUCHARDT; Transesterification of Vegetable Oils: a Review *Journal of Brazilian Chemical Society*. V. 9, p 199–206, 1998.

VENKATESWARAN, U.D; NAIK, V.M; NAIK, R. High-pressure Raman studies of polycrystalline BaTiO<sub>3</sub>. *Physical Review B*, V. 58, p. 14256–60, 1998

VINOTHINI, V.; SINGH, P.; BALASUBRAMANIAN, M. Synthesis of barium titanate nanopowder using polymeric precursor method. *Ceramics International*. V. 32, p. 99–103, 2006.

VOS, B. J. MOSMAN, Y. ZHANG, E. POELS, A. BLIEK. Impregnated carbon as a susceptor material for low loss oxides in dielectric heating. *Journal of Materials Science*. V. 38, p.173–182, 2003.

WU C.-T.; LU, F.-H.; Electrochemical deposition of barium titanate films using a wide electrolytic voltage range. *Thin Solid Films*. V. 398 –399, p. 621–625, 2001.

XU, L.; YANG, X.; YU, X.; GUO, Y. Preparation of mesoporous polyoxometalate–tantalum pentoxide composite catalyst for efficient esterification of fatty acid. *Catalysis Communications*, V. 9, p. 1607–1611, 2008.

YASHIMA, M., HOSHINA,T., ISHIMURA,D., KOBAYASHI,S., NAKAMURA,W. TSURUMI, T., WADA, S. Size Effect of Crystal Structure of Barium Titanate Nano-Particles. *Journal of Applied Physics*. V. 98, 014313, 2005.

YEN, F.S; HSIANG,H.I; Effects of Porosity on Dielectric Properties of BaTiO<sub>3</sub> Ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*. V. 34, p. 6149, 1995.

YUAN, H.; YANG, B. L.; ZHU, G. L. Synthesis of Biodiesel Using Microwave Absorption Catalysts. *Energy & Fuels*. V. 23, p. 548–552, 2009.

ZATTA, L., GARDOLINSKI, J. E. F. C., WYPYCH, F. Raw halloysite as reusable heterogeneous catalyst for esterification of lauric acid. *Applied Clay Science*, V. 51, p. 165–169, 2011.

ZHANG, H. & BANFIELD, J. F., Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: Insights from TiO<sub>2</sub>. *Journal of Physical Chemistry B*. V. 104, p. 3481–3487, 2000.

ZHONG, W. L.; WANG, Y. G.; ZHANG, P. L.; QU, B. D. Phenomenological study of the size effect on phase transitions in ferroelectric particles. *Physical Review B*. V. 50, p. 698–703, 1994.

ZIELISKAA, B e MORAWSKI, A.W. TiO<sub>2</sub> photocatalysts promoted by alkali metals. *Applied Catalysis B: Environmental*. V. 55, p. 221–226, 2005.