



# ENEPEX

ENCONTRO DE ENSINO,  
PESQUISA E EXTENSÃO

8° ENEPE UFGD • 5° EPEX UEMS

## SÍNTESE DE TITANATOS DIELÉTRICOS PELO MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS

**Graciele Vieira Barbosa<sup>1</sup>; Alberto Adriano Cavalheiro<sup>2</sup>**

UEMS/CPTREN – R. Emilio Mascoli, 275 – CEP 79.950-000 Naviraí/MS

E-mail: [grace.navi.21@gmail.com](mailto:grace.navi.21@gmail.com)

1. Bolsista de Iniciação Científica da UEMS.
2. Orientador, Professor UEMS/Naviraí – PGRN, Bolsista PQ2 CNPq.

### RESUMO

Os processos de transesterificação para produção de biodiesel somente são efetivos mediante catálise. Dependendo do tipo de catalisador utilizado, diferentes tempos e temperaturas de reação são requeridos e em geral, catalisadores homogêneos como bases fortes e ácidos desidratantes são mais efetivos do que outros tipos de catalisadores. Em geral, os processos mais rápidos e de menor custo são aqueles catalisados por bases fortes, como hidróxidos de sódio e potássio, pois envolvem uma pré-reação exotérmica espontânea entre o álcool e a base forte deprotonante. Por outro lado, materiais óxidos podem ser utilizados como catalisadores, de acordo com o mesmo princípio, mas são incapazes de produzir alcóxidos em concentração tais que tornem a reação via catalise heterogênea tão rápida quanto a homogênea. Óxidos de metais alcalinos terrosos tem potencialidades para atuar como catalisadores heterogêneos, mas sua imobilização em fases cristalinas, como os titanatos pode dar estabilidade química e ainda agregar características dielétricas ao material. Os titanatos de bário  $\text{BaTiO}_3$  (BT) e de cálcio e cobre  $\text{Ca}_{0,25}\text{Cu}_{0,75}\text{TiO}_3$  (CCT) são algumas destas alternativas e podem ser obtidos através de métodos químicos de baixo custo, como o Método dos Precursores Poliméricos. Assim, o objetivo deste trabalho é ajustar os parâmetros experimentais de obtenção destes materiais visando obter pós cerâmicos finamente divididos.

**Palavras-Chave:** Catalisador, Cerâmica, Titanatos, Método dos Precursores Poliméricos.

## INTRODUÇÃO

A produção de biodiesel contribui para a redução de emissões de compostos de enxofre, a regulação do mercado de óleos vegetais, a geração de empregos, a fixação do homem no campo e a movimentação de economias locais e regionais, vantagens que tornam a adoção do biodiesel uma alternativa viável para compor o diesel de petróleo em maior proporção do que a atual (WANG et al., 2012; YAAKOB et al., 2013).

O biodiesel pode ser produzido pela transesterificação de substâncias graxas, como óleos vegetais ou gorduras animais e este processo pode ser otimizado homogeneamente, em especial utilizando compostos de alta basicidade, como hidróxido de sódio e potássio, devido a deprotonação fácil do álcool para formação do alcóxido. Entretanto, devido a problemas de purificação do produto final, incluindo a separação e neutralização, materiais óxidos heterogêneos vem sendo investigados, mas até o presente momento ainda são incapazes de gerar alcóxidos em concentrações que viabilize a rápida transesterificação (CASTRO et al., 2013).

Apesar de requererem temperaturas poucos superiores durante a catálise, a catálise heterogênea não requer as etapas finais de purificação. E as vantagens não se limitam à pureza dos produtos finais. Os catalisadores sólidos também não provocam a corrosão dos componentes do reator como os álcalis agressivos utilizados na catálise homogênea, levam a uma menor quantidade de subprodutos e resíduos e ainda são separados facilmente por filtragem convencional (ALENEZI et al., 2013).

Óxidos de metais alcalinos terrosos podem atuar como catalisadores heterogêneos, principalmente como fases cristalinas, como o titanato de bário (BT) com composição  $\text{BaTiO}_3$ . A existência de dipolos elétricos na superfície das partículas deste material pode atuar na abertura da ligação éster do triacilglicerol e deslocar o equilíbrio para a formação dos alquil ésteres, os compostos predominantes no biodiesel. Apesar do dióxido de titânio não apresentar atuação catalítica aparente, ele confere resistência química a corrosão e pode aumentar a durabilidade dos materiais (PONTES et al., 2000; CHO et al., 1998).

Outro titanato capaz de atuar desta mesma é o titanato de cálcio e cobre (CCT), com composição  $\text{Ca}_{0,25}\text{Cu}_{0,75}\text{TiO}_3$  (RAMÍREZ et al., 2009). Estes materiais podem ser obtidos utilizando metodologia química de síntese, como o Método dos Precursores Poliméricos (PECHINI, 1967). Assim, o objetivo deste trabalho é ajustar os parâmetros experimentais de obtenção das cerâmicas titanato de bário  $\text{BaTiO}_3$  e titanato de cálcio e cobre  $\text{Ca}_{0,25}\text{Cu}_{0,75}\text{TiO}_3$  através do Método dos Precursores Poliméricos, desenvolvendo etapas que permitam a obtenção das cerâmicas com boa reatividade.

## MATERIAL E MÉTODOS

As soluções de citratos metálicos precursores do titanato de bário  $\text{BaTiO}_3$  foram preparadas a partir de reagentes solúveis, a saber: isopropóxido de titânio IV, como composição  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  e acetato de bário, com composição  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Estes reagentes são adicionados de modos diferentes devido a natureza química de cada precursor. Primeiramente, prepara-se um meio de baixa polaridade química, dissolvendo ácido cítrico anidro em isopropanol, sem aquecimento. Em seguida, se adiciona o isopropóxido de titânio e algumas gotas de ácido nítrico e água até completa homogeneização, com razão molar metal : ácido cítrico de 1 : 4.

Paralelamente, o acetato de bário é dissolvido em água e adicionado gotas de ácido nítrico e em seguida a solução de bário é vertida na solução de citrato de titânio. Após a turvação que ocorre, adiciona-se mais água até completa homogeneização, adicionando-se em seguida o agente poliesterificante etileno glicol. A razão molar de ácido cítrico : etileno glicol foi de 1 : 4.

As soluções de citratos metálicos precursores do titanato de cálcio e cobre  $\text{Ca}_{0,25}\text{Cu}_{0,75}\text{TiO}_3$  foram também preparadas a partir de reagentes solúveis de metais, a saber: isopropóxido de titânio IV, como composição  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ , acetato de cálcio monohidratado, com composição  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e acetato de cobre monohidratado, com composição  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . O titânio é preparado de maneira similar à solução precursora de titanato de bário, com a mesma razão molar de metal : ácido cítrico de 1 : 4. Os acetatos de cada metal cálcio e cobre são dissolvidos conjuntamente em água e gotas de ácido nítrico antes da adição a solução de citrato de titânio. Após homogeneização, adiciona-se o etileno glicol, de modo a obter também a razão molar de metal : ácido cítrico : etileno glicol final de 1 : 4 : 16.

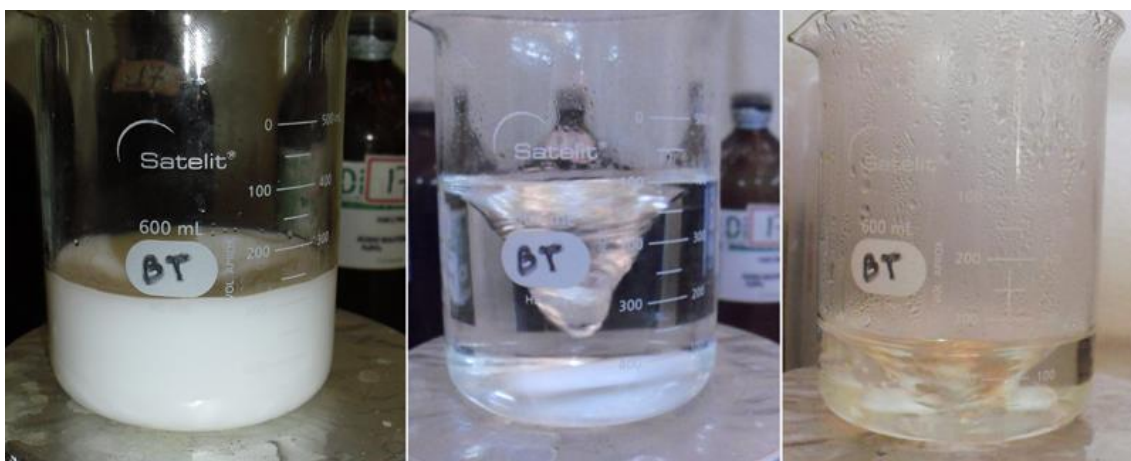
Cada sistema é condensado em chapa de aquecimento e incorporado água destilada até a solução se tornar límpida e viscosa. Em seguida, os béqueres são levados ao forno tipo mufla para polimerização e carbonização em três patamares de temperatura subseqüentes: Patamar 1: 250°C por 2 horas, Patamar 2: 300°C por 2 horas e Patamar 3: 350°C por 2 horas, utilizando-se rampa de aquecimento reversa, de 20°C/min no patamar 1, depois de 15°C/min para o patamar 2 e, finalmente de 10°C/min para o patamar 3.

O material carbonizado obtido é triturado e levado à etapa de pré-calcinação a 400°C por 4 horas, em duas etapas, com trituração após 2 horas, de forma a facilitar a eliminação de matéria orgânica. Por fim, os materiais são calcinados a 700°C por 2 horas, em duas etapas, com trituração após 1 hora, de forma auxiliar na cristalização de fase.

Uma amostra do carbonizado obtido a 350°C de cada composição foi analisado por análise termogravimétrica (TG) no intervalo de temperatura de 30°C a 950°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min e fluxo de ar sintético de 40 mL/min. Os resultados foram interpretados de forma a entender os mecanismos de decomposição do precursor polimérico e a formação de fases cristalinas.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Figuras 1 e 2 observa-se que após a adição dos acetatos, tanto de bário (Figura 1), como de cálcio e cobre (Figura 2) não adquire homogeneidade facilmente, enquanto a solução está com baixa polaridade, devido a pouca solubilidade dos metais alcalinos terrosos bário e cálcio em meio alcoólico (primeiras imagens à esquerda). Com aquecimento e adição de água a solução passa de alcoólica para aquosa e o citrato estabiliza os íons  $Ti^{4+}$ . Depois de concentrada, os precursores são carbonizados em forno mufla, como descrito no procedimento experimental.

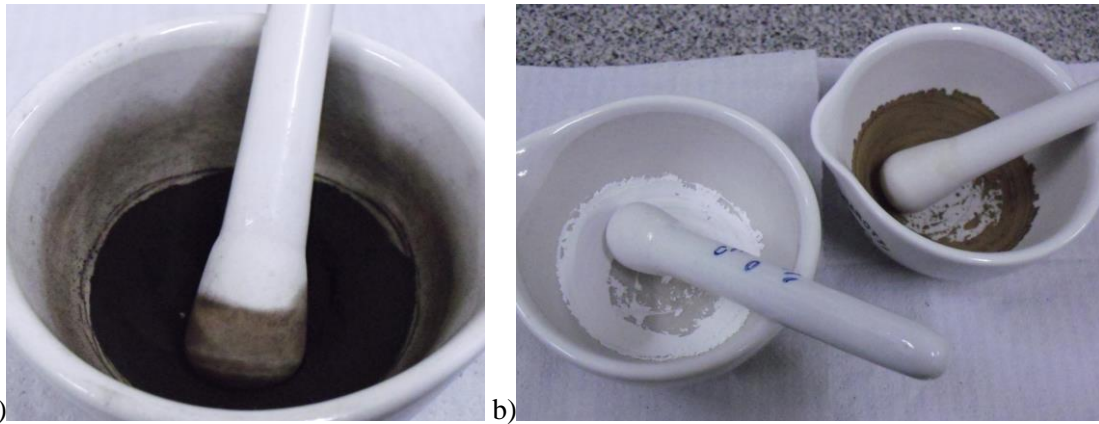


**Figura 1.** Sequência de preparo da solução de titanato de bário  $BaTiO_3$ .



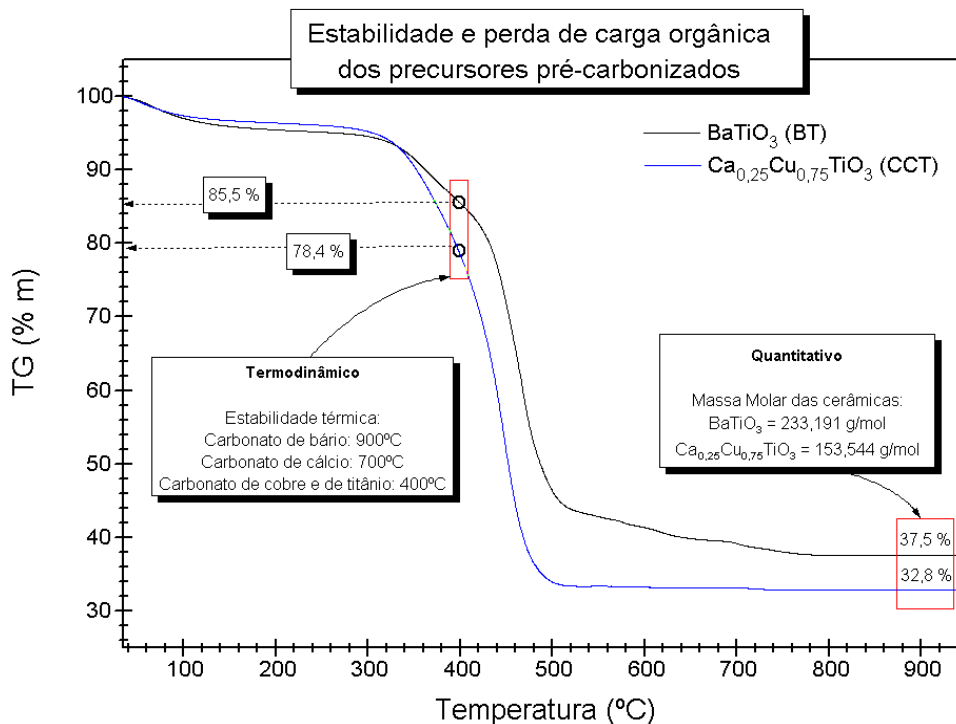
**Figura 2.** Sequência de preparo da solução de titanato de cálcio e cobre  $Ca_{0,25}Cu_{0,75}TiO_3$ .

O material carbonizado obtido para cada composição foi triturado e levado à etapa de pré-calcinação a  $400^{\circ}C$  (Figura 3.a) e triturado em almofariz, facilitando a trituração. Não há diferenças visuais entre as composições nesta etapa da síntese. Cada amostra é então calcinada a  $700^{\circ}C$  por 2 horas (Figura 3.b). O titanato de bário  $BaTiO_3$  apresenta coloração branca, características de seus óxidos, mas o titanato de cálcio e cobre  $Ca_{0,25}Cu_{0,75}TiO_3$  apresenta coloração marrom devido a contribuição do cobre na estrutura. Diferente da coloração da solução azulada, devido ao aquocomplexo de coloração azul, a rede de óxido de cobre tem coloração marrom ou negra, por isso o material tem a contribuição desta coloração.



**Figura 3.** Amostras de: a) carbonizado a 400°C e b) pós calcinados a 700°C, mostrando o titanato de bário (esquerda) e titanato de cálcio e cobre (direita).

A análise termogravimétrica (TG) dos precursores de cada composição (Figura 4) mostra uma leve perda de massa de 5% até 270°C, oriunda de gases adsorvidos da etapa de carbonização. De 270°C até 375°C tem início nova perda de massa, que se intensifica a partir desta temperatura e termina em torno de 700°C. A maior perda de massa ocorre em temperatura entre 400 e 500°C, temperatura de combustão da matéria orgânica, o que significa que o material é calcinado efetivamente a 700°C. Observa-se que a presença de bário possui um caráter termodinâmico (estabilidade maior da matéria orgânica a ser decomposta) que afeta a temperatura de perda de massa e uma diferença nos resíduos finais entre as duas composições, como consequência das massas molares de cada composição.



**Figura 4.** Análise Termogravimétrica (TG) dos carbonizados precursores de titanato de bário  $\text{BaTiO}_3$  e titanato de cálcio e cobre  $\text{Ca}_{0,25}\text{Cu}_{0,75}\text{TiO}_3$ .

## CONCLUSÃO

Através da otimização dos parâmetros experimentais de síntese através do Método dos Precursores Poliméricos, amostras de pós altamente reativos de titanato de bário  $\text{BaTiO}_3$  e titanato de cálcio e cobre  $\text{Ca}_{0,25}\text{Cu}_{0,75}\text{TiO}_3$  foram obtidas. Os precursores são homogeneizados eficientemente convertendo a solução alcoólica inicial para aquosa e esta homogeneidade não é perdida no decorrer do processo de decomposição e calcinação do material.

A análise termogravimétrica dos precursores de cada composição mostrou diferenças originadas das composições, como estabilidade de carbonatos e massa molar de cada composição, o que acaba afetando os processos de decomposição e calcinação. Entretanto, ambas as composições podem ser obtidas por calcinação a  $700^\circ\text{C}$  por 2 horas, obtendo materiais altamente particulados.

## AGRADECIMENTOS

Ao CAPES/UEMS pela bolsa concedida e a FUNDECT-MS e ao CNPq, pelos apoios financeiros.

## REFERÊNCIAS

- WANG, J.-X., CHEN, K.-T., WU, J.-S., WANG, P.-H. HUANG, S.-T., CHEN, C.-C. Production of biodiesel through transesterification of soybean oil using lithium orthosilicate solid catalyst. **Fuel Processing Technology** 104 (2012) 167–173.
- CASTRO, C. S., FERRETI, C., COSIMO, J. I., ASSAF, J. M. Support influence on the basicity promotion of lithium-based mixed oxides for transesterification reaction. **Fuel** 103 (2013) 632-638.
- YAAKOB, Z., MOHAMMAD, M., ALHERBAWI, M., ALAMC, Z. SOPIAN, K. Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 18 (2013) 184–193.
- ALENEZI, R., SANTOS, R.C.D., RAYMAHASAY, S.LEEKE, G.A. Improved biodiesel manufacture at low temperature and short reaction time. **Renewable Energy**, 53 (2013) 242-248.
- PECHINI, M. P. 1967. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating methods using the same to form a capacitor. **U.S. Patent** 3.330.697.
- RAMÍREZ, M.A., BUENO, P.R., TARARAM. R. CAVALHEIRO, A.A. LONGO, E., VARELA, J A. Evaluation of the effect of the stoichiometric ratio of Ca/Cu on the electrical and microstructural properties of the  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  polycrystalline system. **Journal Applied Physics D: Applied Physics**. 42 (2009).
- PONTES, F. M., LONGO, E., RANGEL, J. H., BERNARDI, M. I., LEITE, E. R. and VARELA, J. A.  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  thin films by polymeric precursor method, **Materials Letters**, 43, 249-253 (2000).
- CHO, W.-S., “Structural evolution and characterization of  $\text{BaTiO}_3$  nanoparticles synthesized from polymeric precursor”, **Journal Physic Chemistry Solids**, 59, 659-666 (1998).