

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS E ESCOLA DE ENGENHARIA
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

Rafael dos Santos Mendonça

PRODUÇÃO DE CATALISADOR DE TiO_2 POR SÍNTESE HIDROTERMAL
ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS PARA ESTERIFICAÇÃO FOTOCATALÍTICA NA
PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Porto Alegre

2025

Rafael dos Santos Mendonça

PRODUÇÃO DE CATALISADOR DE TiO_2 POR SÍNTESE HIDROTERMAL
ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS PARA ESTERIFICAÇÃO FOTOCATALÍTICA NA
PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do grau de bacharel.

Orientador: Prof.^a Dr^a Annelise Kopp Alves

Porto Alegre

2025

CIP - Catalogação na Publicação

Mendonça, Rafael dos Santos
PRODUÇÃO DE CATALISADOR DE TiO₂ POR SÍNTESE
HIDROTÉRMAL ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS PARA
ESTERIFICAÇÃO FOTOCATALÍTICA NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL
/ Rafael dos Santos Mendonça. -- 2025.
48 f.
Orientadora: Annelise Kopp Alves.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto
de Pesquisas Hidráulicas, Curso de Engenharia
Ambiental, Porto Alegre, BR-RS, 2025.

1. Esterificação fotocatalítica. 2. Síntese
hidrotérmica assistida por micro-ondas. 3. Nanotubos
de TiO₂. 4. Biodiesel. 5. Titanato de sódio. I. Alves,
Annelise Kopp, orient. II. Título.

Rafael dos Santos Mendonça

PRODUÇÃO DE CATALISADOR DE TiO₂ POR SÍNTESE HIDROTERMAL
ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS PARA ESTERIFICAÇÃO FOTOCATALÍTICA NA
PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do grau de bacharel.

Aprovado em: Porto Alegre, 10 de janeiro de 2025.

Prof.^a Dr.^a Annelise Kopp Alves – UFRGS
Orientadora

Dr.^a Aline Scaramuzza Aquino - UFRGS
Examinador

Dr. Pedro Machado Vitor – UFRGS
Examinador

AGRADECIMENTOS

A Jeová.

À minha família, a razão pela qual estou aqui e continuo perseverando ao longo dos anos, especialmente à minha mãe, Santa Isabel dos Santos Mendonça, por me ensinar a ser resiliente e a correr atrás dos meus sonhos.

Às minhas amigas Laudicéia Oliveira e Andrea Leonice, palavras não mensuram o meu sentimento por vocês. Ter vocês ao meu lado, nesta etapa, foi motivador.

Aos meus amigos, que, de alguma forma, fizeram parte da minha trajetória.

À minha orientadora, Annelise Kopp Alves, pelo apoio, compreensão, conhecimento, expertise e suporte. Esteve comigo nos momentos mais desafiadores desta minha trajetória, e sem esse suporte, este projeto não seria possível.

À SAPOTEC, pelo apoio, conhecimento e incentivo para finalizar este projeto. Em especial, agradeço a Judite Inês, Thomas Berger, Viviane Todeschini e Nara Marques.

Ao Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) e toda a equipe que possibilitou o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Laboratório de Reatividade e Catálise – Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química, pela disponibilidade dos equipamentos. Agradeço especialmente à Dr^a Aline Scaramuzza Aquino, pela sua dedicação à ciência e ao tempo disponibilizado. Sua expertise foi uma peça fundamental para a conclusão deste trabalho.

Ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP, pelo apoio financeiro suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula de P, D&I da Resolução ANP nº 50/2015.

RESUMO

MENDONÇA, Rafael dos Santos. Produção de catalisador de TiO_2 por síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas para esterificação fotocatalítica na produção de biodiesel. 2025. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2025.

A busca por alternativas sustentáveis para a produção de biodiesel tem incentivado o desenvolvimento de novos processos e catalisadores, sendo uma dessas alternativas o dióxido de titânio (TiO_2). Assim, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a aplicação de materiais catalisadores de TiO_2 , sintetizados pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas sem as etapas de lavagem química e tratamento térmico, no processo de esterificação fotocatalítica, a fim de analisar o impacto dessas alterações nas propriedades do material e na porcentagem de produção de biodiesel. A simplificação do processo de síntese apresenta um importante contexto ambiental, reduzindo o consumo de reagentes químicos e de energia. As amostras sintetizadas apresentaram estruturas predominantemente amorfas, com baixa proporção de fase anatase e elevada presença de titanato de sódio, características que limitaram a eficiência fotocatalítica. Os resultados indicaram que, ao invés da esperada esterificação do ácido oleico em oleato de metila, ocorreu predominantemente a transesterificação, resultando em glicerina como produto reacional. A formação de nanofolhas com baixa cristalinidade e pequena área superficial, associada à ausência de tratamento térmico, contribuiu para a preservação de sódio residual, que atuou como centros de recombinação eletrônica, comprometendo as reações fotocatalíticas. Além disso, a amostra composta por TiO_2 P25 mostrou maior eficiência na conversão de biodiesel, destacando a importância da presença da fase anatase e da estrutura cristalina para otimizar a atividade catalítica.

Palavras-chave: TiO_2 ; esterificação fotocatalítica; biodiesel; síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas; catalisador heterogêneo; nanotubos; titanato de sódio.

ABSTRACT

MENDONÇA, Rafael dos Santos. 2025. Production of TiO₂ catalyst by microwave-assisted hydrothermal synthesis for photocatalytic esterification in biodiesel production. 2025. Federal University of Rio Grande do Sul. 2025.

The search for sustainable alternatives for biodiesel production has driven the development of new processes and catalysts, with titanium dioxide (TiO₂) being one such alternative. Thus, the aim of the present study was to evaluate the application of TiO₂ catalyst materials, synthesized via a microwave-assisted hydrothermal method without the steps of chemical washing and heat treatment, in the photocatalytic esterification process, in order to assess the impact of these modifications on the material properties and biodiesel production yield. The simplification of the synthesis process presents significant environmental implications, reducing the consumption of chemical reagents and energy. The synthesized samples exhibited predominantly amorphous structures, with a low proportion of the anatase phase and a high presence of sodium titanate, characteristics that limited the photocatalytic efficiency. The results indicated that, rather than the expected esterification of oleic acid into methyl oleate, transesterification predominantly occurred, resulting in glycerin as the reaction product. The formation of nanoflakes with low crystallinity and small surface area, coupled with the absence of heat treatment, contributed to the preservation of residual sodium, which acted as electron recombination centers, compromising photocatalytic reactions. Furthermore, the sample of TiO₂ P25 demonstrated higher efficiency in biodiesel conversion, highlighting the importance of the anatase phase and crystalline structure for optimizing catalytic activity.

Keywords: TiO₂; photocatalytic esterification; biodiesel; microwave-assisted hydrothermal synthesis; heterogeneous catalyst, sodium titanate.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Reação geral de transesterificação.....	15
Figura 2 - Reação de esterificação entre um ácido carboxílico e um álcool.....	15
Figura 3 - Arranjos cristalinos do TiO ₂	17
Figura 4 - Mecanismo de formação de nanotubos de TiO ₂ pelo método hidrotérmico com síntese alcalina.....	21
Figura 5 - Esquema do mecanismo de formação de nanotubos de TiO ₂ via dissolução e recristalização.....	22
Figura 6 - Esquema representando o princípio da fotocatalise heterogênea.	24
Figura 7 - Representação das bandas de valência e condução para os metais, semicondutores e isolantes.	25
Figura 8 - Esquema do processo de fotocatalise heterogênea em um semicondutor.	26
Figura 9 - Sistema de digestão por micro-ondas utilizado na síntese dos nanotubos de TiO ₂	29
Figura 10 - Representação esquemática do reator fotocatalítico para esterificação do ácido oleico.	31
Figura 11 - Sistema de secagem de amostras sob vácuo com trap resfriado por nitrogênio líquido - Laboratório de Reatividade e Catálise, IQ – UFRGS.....	33
Figura 12 – Espectro da difração de raio X da amostra 1-200°C.	34
Figura 13 – Espectro da difração de raio X da amostra 2-150°C.	34
Figura 14 - Resultados experimentais evidenciando a formação de oleato de metila e glicerina nas amostras após a esterificação fotocatalítica.....	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Ácidos graxos mais comuns na natureza.....	13
Tabela 2 - Resumo das características das estruturas cristalinas do TiO ₂	19
Tabela 3 – Estudos sobre o crescimento de nanotubos de TiO ₂ sem a etapa de lavagem ácida.	21
Tabela 4 - Estudos sobre as condições reacionais para o crescimento de nanotubos durante a etapa hidrotérmica.....	23
Tabela 5 - Reagentes utilizados na síntese de TiO ₂ e na esterificação fotocatalítica.	28
Tabela 6 - Relação entre amostra e área superficial das nanopartículas de TiO ₂	36
Tabela 7 - Resultados do teor de oleato de metila.	37

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

μm	Micrometro (10^6 m)
Å	Angstrom (10^{-10} m)
atm	Atmosfera
B14	14% biodiesel em diesel
BC	Banda de condução
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BV	Banda de valência
-COOH	Grupo funcional carboxila
DRX	Difração de raios X
e^-	Elétron
E_g	Energia de band gap
eV	Elétron-volt
FID	Detector de ionização de chama
g	Gramas
GC	Cromatografia em Fase Gasosa
h^+	Lacuna
H_2	Hidrogênio
HA	Catalisador ácido
HCl	Ácido clorídrico
hv	Energia do fóton

ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
M	Molar
m/m	Razão massa/massa
m ² /g	Metro quadrado por grama
m ³	Metro cúbico
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mL	Mililitro
N ₂	Nitrogênio
Na ⁺	Íons de sódio
Na ₂ Ti ₆ O ₁₃	Hexatitanato
Na ₂ TiO ₃	Titanato de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
nm	Nanômetro (10 ⁻⁹ m)
°C	Grau Celsius
-OH	Hidroxila
PA	Grau de pureza analítico
pH	Potencial hidrogeniônico
PNPB	Programa Nacional de Uso e Produção do Biodiesel
rpm	Rotação por minuto
Split	Injeção cromatográfica com divisão de fluxo
TiO ₂	Dióxido de titânio
UV	Ultravioleta

UVA	Ultravioleta A
V	Volt
λ	Comprimento de onda
Ωcm	Ohm-centímetro

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	11
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1	Biodiesel	13
2.2	Dióxido de titânio: TiO ₂	16
2.3	Síntese hidrotermal assistida por micro-ondas	19
2.4	Fotocatalise heterogênea	23
3	OBJETIVOS.....	27
3.1	Objetivo Geral.....	27
3.2	Objetivos Específicos.....	27
4	METODOLOGIA	28
4.1	Materiais	28
4.2	Síntese dos nanotubos de TiO ₂	28
4.3	Caracterização dos nanotubos de TiO ₂	29
4.4	Esterificação do ácido oleico via fotocatalise	30
4.5	Caracterização do produto reacional	32
5	RESULTADO E DISCUSSÃO	34
5.1	Caracterização estrutural do catalisador.....	34
5.2	Área superficial	36
5.3	Esterificação fotocatalítica	36
6	CONCLUSÕES.....	39
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	40
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	41

1 INTRODUÇÃO

O biodiesel é um combustível que pode ser derivado a partir de biomassa renovável, composto predominantemente de óleos vegetais. No Brasil, este biocombustível pode ser produzido a partir de espécies oleaginosas, como a mamona, a canola, o girassol, a soja, o algodão, entre outras fontes de óleos vegetais, além de conter matéria-prima de origem animal como o sebo bovino e a gordura suína (EMBRAPA AGROENERGIA, 2009).

Em 1997, com o objetivo de conter a emissão de gases de efeito estufa, foi assinado o tratado de Kyoto, que tornou urgente a substituição de combustíveis fósseis por fontes renováveis de energia.

No Brasil, a partir de 2008, todo o diesel comercializado em território nacional passou, obrigatoriamente, a conter uma mistura de biodiesel, Lei nº 11.097/2005 que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira.

Em março de 2017, a mistura passou a ser de 8% em volume, conforme estabelecido pela Lei 13.263/2016, que dispõe sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no país.

Segundo o Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (BRASIL, 2024), atualmente a mistura de biodiesel ao diesel vendido ao consumidor no Brasil é de 14% (B14). Durante o primeiro semestre de 2024, no período de janeiro a junho, a média de produção foi de aproximadamente 143 mil m³ de biodiesel por mês.

Essas políticas governamentais vêm impulsionando uma crescente produção de biocombustíveis, prevendo nos próximos anos uma maior porcentagem de geração de biodiesel, portanto faz-se necessário investigar ferramentas que otimizem este processo.

Uma destas ferramentas é a esterificação fotocatalítica utilizando dióxido de titânio (TiO₂) como catalisador heterogêneo. Devido às suas excelentes propriedades fotocatalíticas (MACAK *et al.*, 2007), o dióxido de titânio é um material versátil e extremamente vantajoso para o desenvolvimento de processos catalíticos.

A fotocatalise do TiO₂ pode auxiliar no processo de esterificação na produção de ésteres. Neste caso, os alcóois são acoplados na reação de fotocatalise com o objetivo de ser sacrificados para a produção de H₂ e permitir disponibilidade de

elétrons (e^-) na superfície do catalisador, favorecendo a redução da água (MANIQUE, 2015).

A reação entre um ácido oleico e um álcool, por intermédio de um catalisador, tem como produto o biodiesel. Alguns trabalhos apontam que o TiO_2 na estrutura nanotubular possui uma boa eficiência em suas propriedades fotocatalíticas (BONATTO, 2018; Y. SUN *et al.*, 2021; MORENO, 2021).

Em comparação com as nanopartículas, os nanotubos, promovem um caminho direto do elétron, apresentando uma maior eficiência de transferência de carga em sua superfície e menor taxa de recombinação, devido a sua conformação vertical (FRAGA *et al.*, 2011).

Segundo Manique (2015), a eficiência do catalisador de TiO_2 com estrutura nanotubular, testado na esterificação fotocatalítica do ácido oleico, apresentou resultados inferiores aos obtidos em outras formas estruturais. Esse desempenho reduzido pode estar relacionado à adsorção do ácido oleico na superfície dos nanotubos, que, de acordo com a autora, pode ter comprometido o desempenho catalítico durante o processo de esterificação.

Para explorar as rotas de eficiência da esterificação fotocatalítica, o método proposto por Manique (2015) será replicado com adaptações no processo de produção do catalisador, visando à simplificação, como a eliminação da etapa de lavagem ácida e a redução do tempo de síntese. Essas modificações buscam não apenas verificar se o material produzido mantém suas características morfológicas, mas também avaliar sua eficiência na conversão de ácidos graxos em ésteres.

Além disso, a simplificação do processo de síntese apresenta um importante contexto ambiental, reduzindo o consumo de reagentes químicos e energia.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biodiesel

O biodiesel é um biocombustível obtido a partir de fontes renováveis, sendo derivado principalmente de óleos vegetais e gorduras animais (RAMOS *et al.*, 2011). Óleos e gorduras são considerados tipos de lipídios e podem ser encontrados tanto em tecidos animais quanto em vegetais. Sua composição química inclui uma variedade de compostos, sendo os mais relevantes os ácidos graxos e seus derivados, como mono-, di- e triacilglicerídeos, além de fosfatídios (OLIVEIRA *et al.*, 2008).

Entre os ácidos graxos mais importantes encontrados em óleos vegetais e gorduras animais está o ácido oleico, um ácido graxo essencial de cadeia longa, com 18 carbonos em sua estrutura.

O ácido oleico está presente em altas concentrações no azeite de oliva, óleo de canola, óleo de soja e em animais marinhos, como tubarão e bacalhau (MENDES *et al.*, 2012). Esse ácido graxo é utilizado na produção de biodiesel devido à sua alta disponibilidade em fontes naturais. A Tabela 1 apresenta a lista de ácidos graxos mais comuns encontrados na natureza, contendo o nome baseado na nomenclatura IUPAC, a composição molecular e o ponto de fusão.

Tabela 1 - Ácidos graxos mais comuns na natureza

Ácido Graxo	Nome Sistemático	Símbolo	Fórmula mínima	P.F. (°C)
Láurico	Dodecanóico	C12 ou C12:0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	44,8
Palmítico	Hexadecanóico	C16 ou C16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	62,9
Palmitoleico	cis-9-hexadecenóico	C16:1(n9)	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	0,5
Esteárico	Octadecanóico	C18 ou C18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	70,1
Oleico	cis-9-octadecenóico	C18:1(n9)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	16
Linoleico	cis-9,cis-12-Octadecadienóico	C18:2(n9,12)	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	-5
Linolênico	cis-9,cis-12,cis-15-Octadecatrienóico	C18:3(n9,12,15)	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	-17

Fonte: Oliveira et al. (2008)

O biodiesel é quimicamente classificado como um éster monoalquílico de ácidos graxos provenientes de lipídios de origem natural (MENEGETTI, 2013). Sua produção ocorre por meio da reação entre triacilgliceróis (ou triglicerídeos) e etanol ou

metanol, com a formação de glicerina, utilizando um catalisador, que pode ser ácido ou básico (RAMOS *et al.*, 2011).

Este tipo de combustível apresenta características importantes, como biodegradabilidade, baixa toxicidade e ser uma fonte de energia com menores emissões de gases poluentes, em comparação ao diesel de origem fóssil.

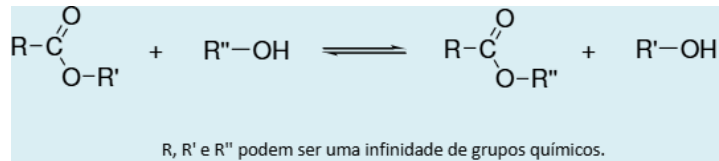
Conforme o relatório publicado pela Petrobras (PETROBRAS, 2020), a produção de biocombustíveis no Brasil tem crescido consideravelmente desde o lançamento do Programa Nacional de Uso e Produção do Biodiesel (PNPB) em 2004. Esse programa visa não apenas reduzir a dependência do país em relação ao petróleo, mas também promover o desenvolvimento sustentável das regiões produtoras de oleaginosas.

De acordo com os dados governamentais (BRASIL, 2024), a produção brasileira de biodiesel ocorre majoritariamente por meio de processos industriais que utilizam óleos de soja, mamona e sebo animal como principais matérias-primas. A eficiência e a viabilidade econômica dessa produção são fortemente influenciadas pela qualidade das matérias-primas e pela escolha do processo catalítico para a conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos (RAMOS *et al.*, 2003).

Entre os principais métodos de produção de biodiesel, destacam-se a transesterificação e a esterificação, sendo a transesterificação o mais empregado. Ambos os processos utilizam catalisadores, que podem ser heterogêneos, homogêneos ou enzimáticos.

A reação de transesterificação, também conhecida como alcoólise, promove a reação entre ácidos graxos e álcoois (como o metanol), resultando na formação de ésteres (biodiesel) e glicerol como subproduto (MANIQUE, 2015; MENEGHETTI, 2013). Esta reação é amplamente utilizada quando a matéria-prima apresenta baixos níveis de ácidos graxos livres, enquanto a esterificação é mais adequada para matérias-primas com elevados índices de acidez (OLIVEIRA, 2007; RAMOS *et al.*, 2003). A Figura 1 consiste na reação geral de transesterificação entre um triglicerídeo e um álcool, com formação de um éster graxo e glicerina.

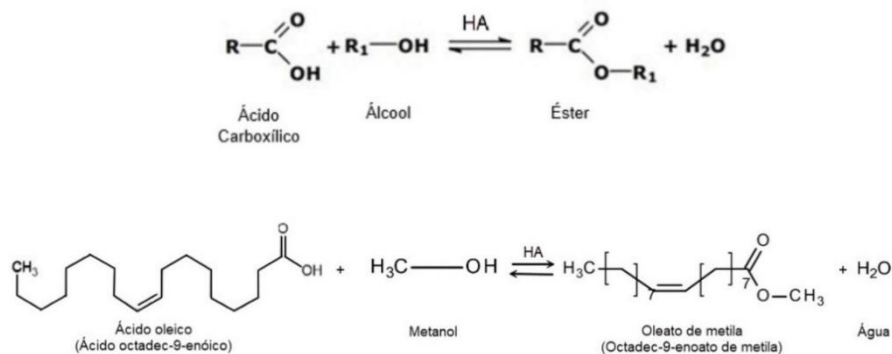
Figura 1 - Reação geral de transesterificação.



Fonte: Meneghetti (2013)

A reação de esterificação é o processo no qual um ácido carboxílico, que contém o grupo funcional carboxila (-COOH), reage com um álcool, que possui o grupo hidroxila (-OH). Na presença de um catalisador ácido (HA), ocorre a formação de um éster e água, sendo o éster o produto principal da reação e a água o subproduto (OLIVEIRA, 2007). Segundo Oliveira (2007), esse processo traz como vantagem a produção de um combustível a partir de resíduos de baixo valor agregado e como subproduto, apenas um composto, a água, como mostra a Figura 2.

Figura 2 - Reação de esterificação entre um ácido carboxílico e um álcool.



Fonte: Oliveira (2007); adaptado

Podemos observar nas figuras acima a presença de uma seta dupla na equação química, indicando que as reações de transesterificação e esterificação são reversíveis. No caso da esterificação, isso significa que os ésteres formados podem ser hidrolisados na presença de água, resultando na formação do ácido carboxílico e do álcool correspondentes (CARRIELLO, 2023).

Diversos álcoois podem ser utilizados nas reações de transesterificação e esterificação, no entanto, os mais comuns são o etanol e o metanol. Cada um apresenta suas vantagens: o metanol destaca-se por facilitar a separação espontânea do glicerol, reduzindo o número de etapas no processo, enquanto o etanol é amplamente disponível e economicamente vantajoso, especialmente no Brasil, que é um dos maiores produtores mundiais desse álcool (MARCINIUK, 2012).

Uma das principais vantagens do biodiesel é o fato de ser uma alternativa viável e sustentável ao diesel fóssil, sem exigir grandes adaptações nos motores de combustão interna, como os utilizados em ônibus, caminhões e outros veículos.

Além disso, sua adição ao combustível fóssil melhora suas características, aumentando o número de cetano e, conseqüentemente, a eficiência do motor (RAMOS *et al.*, 2003).

O número de cetano é um indicador da eficiência do biodiesel, refletindo diretamente na qualidade de ignição do combustível. Quanto maior o número de cetano, menor será o tempo de ignição, o que resulta em uma combustão mais eficiente e limpa (LÔBO *et al.*, 2009).

Adicionalmente, o biodiesel contribui significativamente para a redução das emissões de CO₂, um dos principais gases responsáveis pelo agravamento do efeito estufa (RAMOS *et al.*, 2003). No entanto, desafios como o custo de produção e a disponibilidade de matérias-primas sustentáveis ainda limitam a adição mais ampla desse biocombustível.

2.2 Dióxido de titânio: TiO₂

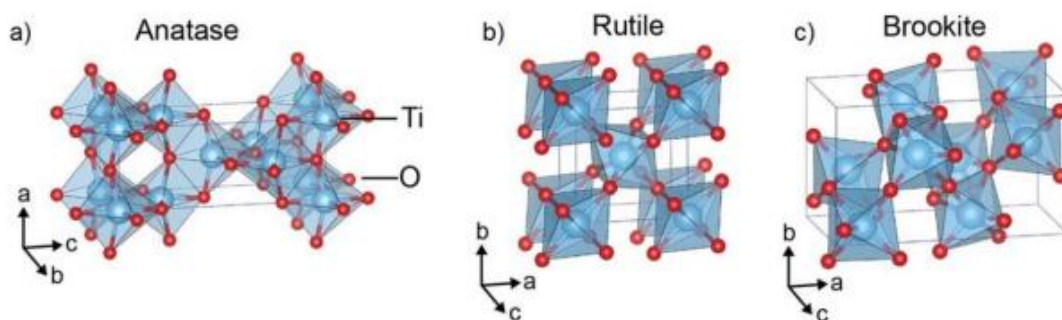
Desde a descoberta do átomo, o homem tem a ambição de trabalhar os materiais em escala nanométrica. Em 1959, o físico americano Richard P. Feynman, em uma de suas falas, discutiu a possibilidade de manipulação dos átomos de forma individual, proporcionando, assim, a capacidade de síntese de materiais de forma mais eficiente do que os métodos químicos tradicionais, sendo possível construir máquinas em escalas nanométricas. Feynman ainda sustentou que não havia nenhuma lei física que impossibilitasse a concretização de suas ideias, marcando, assim, o início da nanociência (FEYNMAN, 1960).

Desde então, a nanociência vem apresentando avanços consideráveis, sendo que um dos maiores tem sido o surgimento dos nanotubos de carbono, desenvolvidos por Iijima, o que aumentou o interesse científico pela classe de materiais que possui características 'mutáveis', gerando novas propriedades físico-químicas (IIJIMA, 1991).

Além dos nanotubos de carbono, também foram desenvolvidas estruturas nanotubulares com diversas outras substâncias, como os nanotubos de dióxido de titânio (TiO_2), que se destacam devido às suas excelentes propriedades fotocatalíticas, biocompatibilidade, fotoestabilidade, não toxicidade, resistência à corrosão, alto índice de refração, alta constante dielétrica e estabilidade térmica e química em uma ampla faixa de pH (MACAK *et al.*, 2007; LIAO, 2009; KUMARI, 2017). Assim, o TiO_2 é um material versátil e extremamente vantajoso para o desenvolvimento de processos catalíticos.

O TiO_2 é uma substância largamente utilizada devido à sua estabilidade química. Ele é ativado pela luz solar e, por apresentar absorção no comprimento de onda na região do ultravioleta, menor que 387 nm (FERREIRA *et al.*, 2004), pode ser considerado um componente fotocatalítico. O TiO_2 pode apresentar três formas cristalinas: Anatase, Rutilo e Bruquita, que podem ser minerais naturais ou sintetizados de forma artificial. A Figura 3 apresenta as conformações cristalinas do TiO_2 .

Figura 3 - Arranjos cristalinos do TiO_2 .



Fonte: Bonatto (2018)

As fases Anatase e Rutilo possuem estruturas tetragonais, enquanto a fase Bruquita apresenta estrutura ortorrômbica (MENDONÇA, 2018). A principal diferença entre os arranjos cristalinos está na orientação espacial, nos ângulos das ligações entre o titânio e o oxigênio, e nos comprimentos das ligações (OLIVEIRA, 2018).

O TiO_2 apresenta uma estrutura formada por cadeias de octaedros de TiO_6 ordenados, onde o titânio assume a valência Ti^{4+} em todas as fases. Para formar a estrutura octaédrica, o oxigênio se coordena com seis átomos de oxigênio (O^{2-}) (OLIVEIRA, 2018).

A forma Rutilo é a mais estável das três estruturas cristalinas. Nessa fase, cada octaedro compartilha duas arestas com outros octaedros. Na fase Bruquita, cada octaedro compartilha três arestas, enquanto na fase Anatase, o compartilhamento ocorre por quatro arestas. Quanto maior o número de arestas compartilhadas entre os octaedros, menor é a estabilidade da estrutura (OLIVEIRA, 2018).

As formas Anatase e Bruquita são fases metaestáveis que se transformam exotermicamente para a fase Rutilo. A Bruquita é uma estrutura cristalina rara e dificilmente obtida sinteticamente (BONATTO, 2018).

Por outro lado, a forma Anatase desperta grande interesse de estudo devido ao seu papel importante na injeção e no transporte de elétrons em dispositivos fotovoltaicos e em aplicações de fotocatalise (BONATTO, 2018). O desempenho fotocatalítico do TiO_2 depende de sua morfologia, propriedades estruturais e texturais (HE *et al.*, 2013).

A fase Anatase apresenta um *band gap* maior em comparação com outras estruturas, 3,23 eV (LITTER, 1999), o que a torna mais promissora para aplicações fotocatalíticas. A transformação da fase Anatase para Rutilo não ocorre em uma temperatura de transição definida, ela ocorre ao longo de uma faixa de temperaturas que varia entre 350 °C e 1175 °C (OLIVEIRA, 2018). O modo de preparo e síntese das amostras influencia essa transformação, uma vez que fatores como a presença de impurezas, aditivos e a atmosfera durante o processo de transformação podem afetar o resultado.

A Tabela 2 resume as principais características das estruturas cristalinas do TiO_2 com base nas literaturas referenciadas.

Tabela 2 - Resumo das características das estruturas cristalinas do TiO₂

Fase Cristalina	Sistema Cristalino	Comprimento das arestas (Å)	Densidade (g/cm ³)	Band- Gap (eV)	Índice de Refração	Comprimento de onda de absorção (nm)
Anatase	Tetragonal	a = b= 3,782, c = 9,502	3,79 – 3,84	3,23	2,52	387
Rutilo	Tetragonal	a = b = 4,854, c = 2,953	4,13 – 4,26	3,02	2,72	411
Bruquita	Ortorrômbico	a = 5,436, b= 9,166, c = 5,135	3,99 – 4,11	3,14	2,63	653

Fonte: Bonatto (2018); Moreno (2021); Oliveira (2018); Ferreira *et al.* (2004).

2.3 Síntese hidrotermal assistida por micro-ondas

A síntese hidrotermal assistida por micro-ondas é um método que consiste na produção de materiais nanoestruturados a partir de um processo que pode ser definido como uma reação realizada sob pressão e temperatura previamente estabelecidas em um sistema fechado. De acordo com a literatura, esse processo ocorre sob pressões superiores a 1 atm e temperaturas acima de 100°C (BYRAPPA *et al.*, 2012; LUCAS, 2019).

Para que a reação ocorra, é necessária a presença de um solvente aquoso ou aditivos químicos denominados mineralizantes que permitam a dissolução e recristalização de compostos que são relativamente insolúveis em condições normais. Essa adição atua modificando a solubilidade dos sólidos pela formação de compostos intermediários (ARMOA, 2007).

As condições hidrotérmicas empregadas possibilitam reações que, de outra forma, só ocorreriam em temperaturas elevadas (ARMOA, 2007). Essa técnica simula as condições naturais de formação de minerais que ocorrem sob a crosta terrestre (BYRAPPA *et al.*, 2012).

Uma das formas de reprodução deste método é realizar o aquecimento por micro-ondas. Essa abordagem apresenta diversas vantagens, como reprodutibilidade, aquecimento uniforme, redução no tempo de reação, rápida cristalização, entre outros (TAVARES, 2013). Além disso, há uma pequena variação de temperatura no meio

reacional, garantindo que o aquecimento da solução e o processamento do material ocorram de forma direta e homogênea (TAVARES, 2013).

Em condições hidrotérmicas brandas, com temperaturas inferiores a 200 °C e pressões variando entre 10 e 20 bar, as fases minerais inorgânicas são dissolvidas mais rapidamente em ácidos diluídos (BYRAPPA *et al.*, 2012).

Fisicamente, a radiação eletromagnética interage com os dipolos permanentes e/ou induzidos das moléculas de água e das partículas dispersas no meio reacional. Os dipolos presentes nas moléculas interagem com a radiação eletromagnética, orientando-se na direção do campo gerado. Esse fenômeno provoca a rotação das partículas, resultando em um rápido aquecimento do meio (COSTA, 2011).

A morfologia das partículas formadas por síntese hidrotermal ainda apresenta aspectos ambíguos e amplamente discutidos, uma vez que as reações envolvidas nesse processo dependem de diversas variáveis que influenciam diretamente as características morfológicas do material obtido, incluindo o tempo de síntese (SUN *et al.*, 2021).

De maneira geral, tempo de reação mais prolongados favorecem uma maior cristalinidade, acompanhada pela formação de nanopartículas, nanoredes e pelo crescimento de nanotubos (SUN *et al.*, 2021). Estudos indicam que o crescimento de nanotubos pode ocorrer durante a etapa hidrotérmica, sem posterior lavagem ácida (KASUGA *et al.*, 1998; ZHAO *et al.*, 2009; BAVYKIN *et al.*, 2004; CHEN E MAO, 2007). A Tabela 3 apresenta o resumo destes estudos.

A lavagem ácida com HCl é utilizada para remover íons residuais, como Na⁺, provenientes da síntese alcalina com NaOH. Esse tratamento consiste em imergir o material em soluções ácidas, promovendo a remoção de íons Na⁺ e formando novas ligações Ti-O-Ti (WONG *et al.*, 2011). A lavagem ácida e a lavagem com água deionizada promovem alterações na forma estrutural do catalisador. Entretanto, segundo Turki *et al.* (2013), mesmo após a lavagem ácida, ainda pode haver presença de Na⁺ residual, o que pode interferir no processo de tratamento térmico ao reagir com as fases anatase durante o tratamento térmico, resultando na formação de hexatitanato (Na₂Ti₆O₁₃).

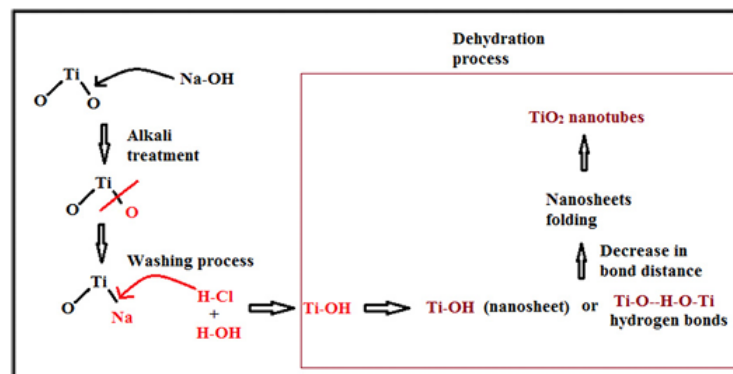
Na Figura 4 podemos observar o mecanismo de formação de nanotubos de TiO₂ pelo método hidrotérmico com síntese alcalina, destacando as mudanças estruturais ocorridas durante o processo de desidratação.

Tabela 3 – Estudos sobre o crescimento de nanotubos de TiO₂ sem a etapa de lavagem ácida.

Autor	Síntese hidrotérmica	Lavagem ácida	Descrição	Referência
Kasuga <i>et al.</i>	Sim	Não	Nanotubos de TiO ₂ com cerca de 100 nm de comprimento e 8 nm de diâmetro foram formados por tratamento hidrotérmico em solução aquosa de NaOH 10 M a 110 °C por 20 horas.	Kasuga <i>et al.</i> (1998)
Weng <i>et al.</i>	Sim	Não	Nanotubos de TiO ₂ com espessura de parede de aproximadamente 1 nm e diâmetro externo de 8 nm foram sintetizados.	Zhao <i>et al.</i> (2009)
Bavyki <i>et al.</i>	Sim	Não	O tratamento hidrotérmico foi identificado como a etapa mais relevante em comparação com o processo de lavagem.	Bavykin <i>et al.</i> (2004)
Du <i>et al.</i>	Sim	Não	Nanotubos de TiO ₂ com diâmetros entre 8 e 10 nm e comprimento de algumas centenas de nanômetros foram obtidos pelo processo hidrotérmico.	Chen and Mao (2007)

Fonte: Wong *et al.* (2011).

Figura 4 - Mecanismo de formação de nanotubos de TiO₂ pelo método hidrotérmico com síntese alcalina.



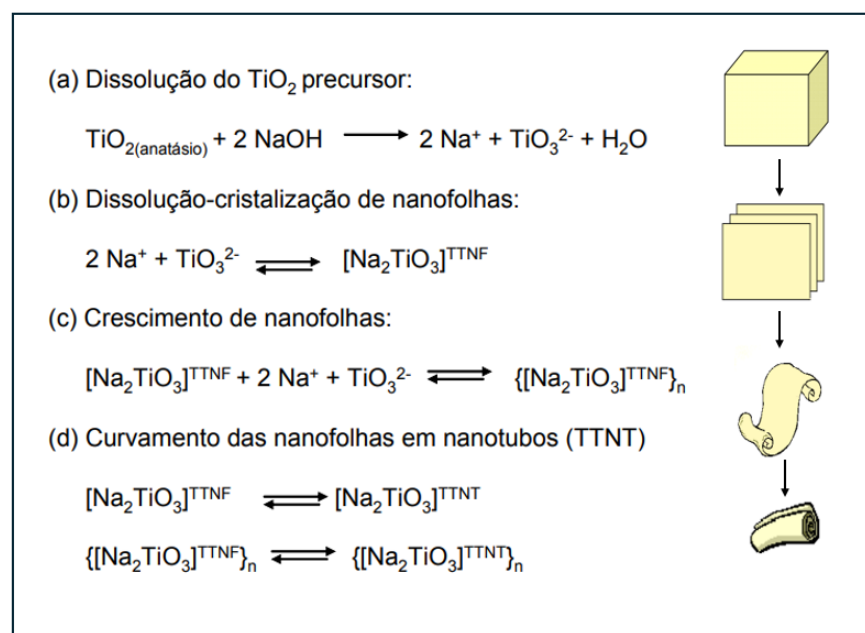
Fonte: Wong *et al.* (2011).

A primeira síntese hidrotérmica sem direcionamento entre TiO₂ e uma solução aquosa de NaOH foi relatada por Kasuga *et al.* em 1998 (MARCINIUK, 2011). O produto reacional obtido foi um titanato nanotubular.

Esse mecanismo de dissolução do TiO_2 e posterior recristalização forma um composto intermediário, o titanato de sódio (Na_2TiO_3), que pode passar por um processo de esfoliação, formando várias placas que se curvariam, originando nanotubos do tipo pergaminhos (MARCINIUK, 2011).

A Figura 5 apresenta as etapas de formação dos nanotubos de TiO_2 através da dissolução e cristalização.

Figura 5 - Esquema do mecanismo de formação de nanotubos de TiO_2 via dissolução e recristalização.



Fonte: Marciniuk (2011); adaptado.

Na literatura, observa-se que o crescimento de nanotubos pode ser alcançado unicamente durante a etapa hidrotérmica, conforme evidenciado nos trabalhos de Saponjic *et al.* (2005), Yu *et al.* (2006) e Ma *et al.* (2006).

A Tabela 4 apresenta uma síntese desses estudos, considerando o TiO_2 P25 como material de partida, bem como as condições operacionais e as características dos nanotubos obtidos, como diâmetro e comprimento.

Tabela 4 - Estudos sobre as condições reacionais para o crescimento de nanotubos durante a etapa hidrotérmica.

Tipo de material inicial	Tamanho das partículas do material inicial (nm)	Condição operacional (°C, h)	Diâmetro dos nanotubos de TiO ₂ (nm)	Comprimento dos nanotubos de TiO ₂ (nm)	Referência
TiO ₂ P25	25	150, 20	12	-	Saponjic <i>et al.</i> (2005)
TiO ₂ P25	30	150, 48	50–200 (diâmetro externo)	Várias centenas	Yu <i>et al.</i> (2006)
TiO ₂ P25	30	110, 4	9–14	100–600	Ma <i>et al.</i> (2006)

Fonte: Wong (2011); adaptado.

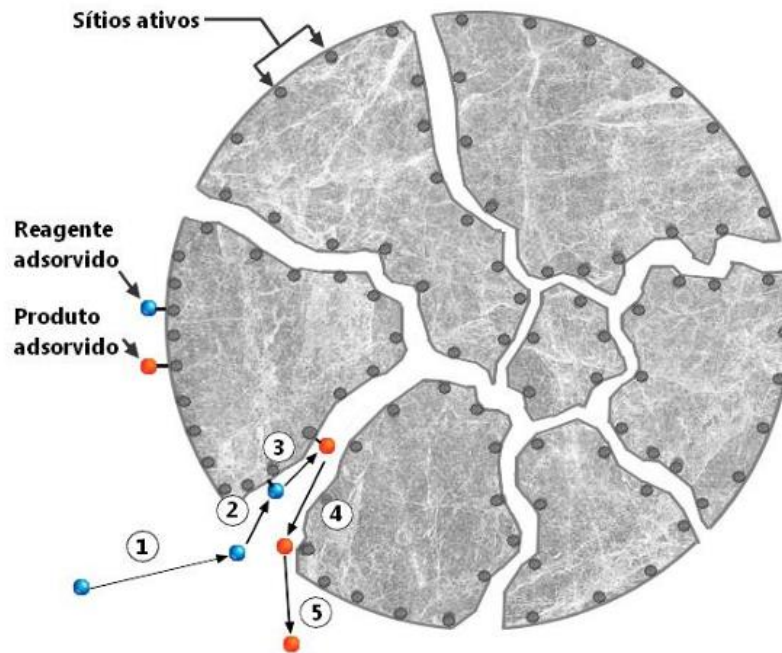
2.4 Fotocatálise heterogênea

O princípio da fotocatalise heterogênea baseia-se na ativação de um semicondutor por meio de luz solar ou artificial, considerada uma fonte externa (NOGUEIRA, 1998). Segundo Moraes (2019), o mecanismo que rege a fotocatalise pode ser descrito da seguinte maneira:

1. Os reagentes presentes no meio fluido são transportados para a superfície do catalisador.
2. Pelo menos um dos reagentes se fixa na superfície ativa do material através do processo de adsorção.
3. A reação química ocorre enquanto os reagentes permanecem adsorvidos na superfície do catalisador.
4. Após a reação, os produtos formados são liberados da superfície do catalisador.
5. Finalmente, os produtos são removidos da região da interface.

Essas etapas estão representadas na Figura 6.

Figura 6 - Esquema representando o princípio da fotocatalise heterogênea.



Fonte: Moraes (2019).

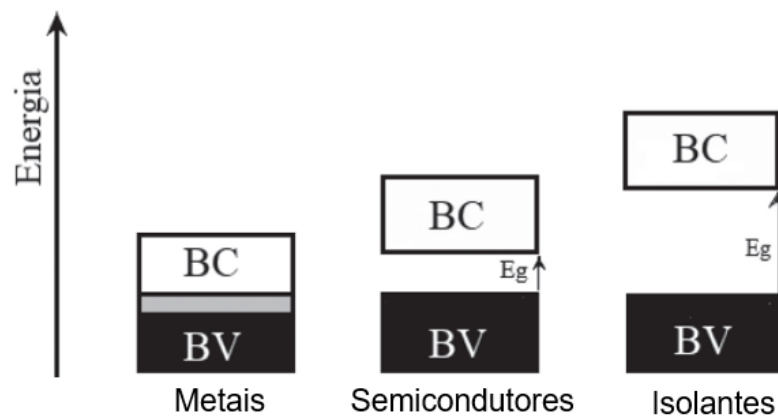
Os semicondutores possuem propriedades intermediárias entre isolantes e condutores. A temperatura ambiente eles apresentam resistividade elétrica na faixa de 10^{-2} até $10^9 \Omega\text{cm}$ (BUENO, 2019). Esses materiais são caracterizados por uma banda de valência (BV) e uma banda de condução (BC), separadas por um intervalo de energia denominado *band gap* (E_g).

No processo de fotocatalise, a condutividade em sólidos decorre da mobilidade dos elétrons (e^-), que atuam como portadores de carga, deslocando-se em resposta a campos elétricos ou a interações energéticas. A Figura 7 apresenta uma representação esquemática das bandas de energia em metais, semicondutores e isolantes, considerando o estado a 0 Kelvin, quando estão no nível de energia mais baixo e sem excitação.

Nos metais, ocorre uma sobreposição das bandas, permitindo que, mesmo a 0 Kelvin, os elétrons transitem livremente entre elas, mantendo sua alta condutividade elétrica. Já os semicondutores e os isolantes possuem estruturas semelhantes, com a BV completamente preenchida e a BC totalmente vazia (BUENO, 2019). A principal diferença entre eles está na largura do *band gap* (E_g), sendo menor nos

semicondutores, o que possibilita sua ativação com uma quantidade moderada de energia.

Figura 7 - Representação das bandas de valência e condução para os metais, semicondutores e isolantes.



Fonte: Bueno (2019); adaptado.

A condutividade de um semicondutor também pode ser influenciada pela adição de impurezas, em um processo conhecido como dopagem, que pode melhorar a eficiência fotocatalítica e reduzir a diferença energética (*band gap*) entre as bandas de valência (BV) e as bandas de condução (BC). Essa redução do *band gap* permite que o semicondutor responda de forma mais eficiente à radiação incidente ($h\nu$), ampliando seu potencial para aplicações fotocatalíticas.

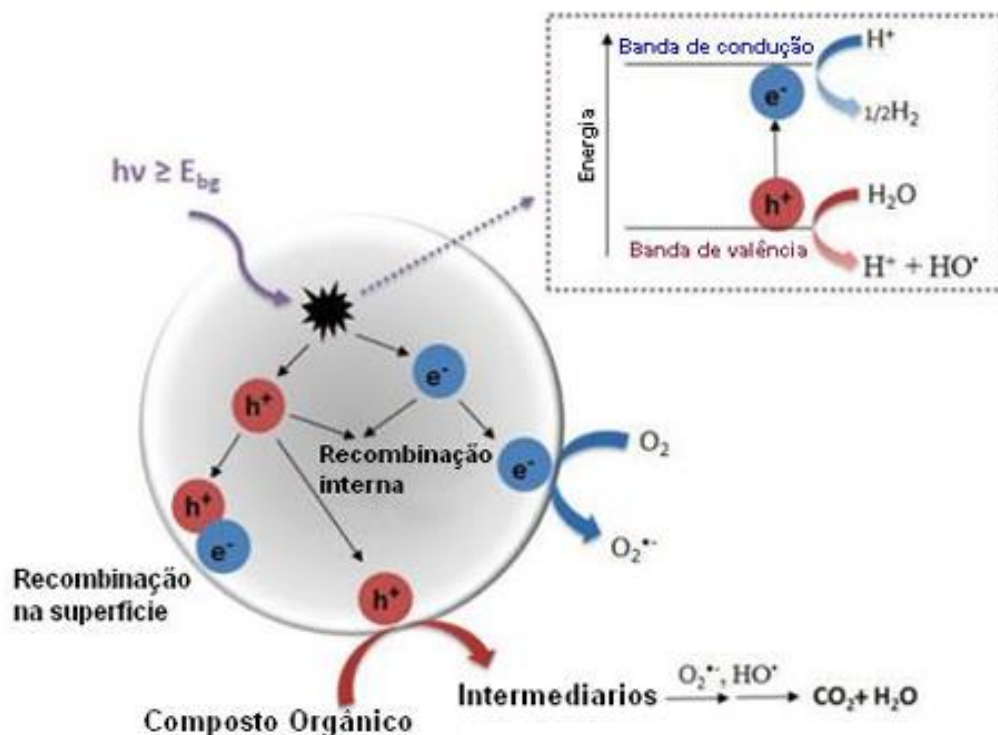
Quando fótons com energia superior ou igual à energia do *band gap* são absorvidos, um elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução, gerando uma vacância na banda de valência. Estas vacâncias apresentam potenciais, na faixa de +2,0 a +3,5 V (NOGUEIRA, 1998; MORAES, 2019).

As lacunas geradas podem se recombinar, permanecer em estados metaestáveis ou reagir e ocorrer oxirredução na superfície do semicondutor (MORAES, 2019).

A Figura 8 ilustra o processo de fotocatalise heterogênea em um semicondutor, destacando sua participação em reações químicas e os processos de recombinação,

tanto na superfície do semicondutor quanto no interior do material. Na superfície, as lacunas (h^+) oxidam compostos orgânicos ou moléculas de água, formando radicais hidroxila (OH^\bullet), enquanto os elétrons (e^-) reduzem moléculas de O_2 . Essas espécies reativas decompõem os compostos orgânicos em intermediários, que posteriormente geram dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O).

Figura 8 - Esquema do processo de fotocatalise heterogênea em um semicondutor.



Fonte: Moraes (2019).

No caso dos álcoois, eles são utilizados na reação de fotocatalise com o objetivo de atuarem como agentes sacrificiais na produção de H_2 , reduzindo a recombinação das lacunas positivas com os elétrons (MANIQUE, 2015). A diminuição dessa recombinação tem como finalidade maximizar a geração de espécies reativas, aumentando a disponibilidade de elétrons na superfície do catalisador e, assim, favorecendo a redução da água e catalisando reações químicas.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo investigar a aplicação de nanopartículas de TiO_2 , sem as etapas de tratamento térmico e lavagem ácida, como catalisador no processo de esterificação fotocatalítica voltado para a produção de biodiesel.

3.2 Objetivos Específicos

Tendo em vista o objetivo geral, pode-se destacar os seguintes objetivos específicos:

- Analisar o efeito da variação da temperatura na síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas sobre a morfologia dos catalisadores.
- Observar se há formação de oleato de metila, como produto reacional, produzido para cada tipo de catalisador.
- Comparar a eficiência entre os catalisadores por meio da esterificação fotocatalítica, utilizando condições de reação controladas.

4 METODOLOGIA

4.1 Materiais

Os reagentes utilizados para a síntese de TiO₂ e para a esterificação fotocatalítica aplicados neste trabalho estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Reagentes utilizados na síntese de TiO₂ e na esterificação fotocatalítica.

Denominação	Fórmula química	Peso molecular (g/mol)	Teor (%)	Pureza	Fabricante
Ácido oleico	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282,46	-	PA	Fluka Analytical
Álcool metílico	CH ₃ OH	32,04	99,8	PA	Química Moderna
Oleato de etila	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	310,51	≥ 97,5	Purity (GC)	SIGMA-ALDRICH
Heptano	C ₇ H ₁₆	100,21	99,0	Purity (GC)	MERCK
Hidróxido de sódio	NaOH	40,00	99,0	PA	Reatec
TiO ₂ P25	TiO ₂	79,87	99,5	PA	Evonik

Fonte: Autor

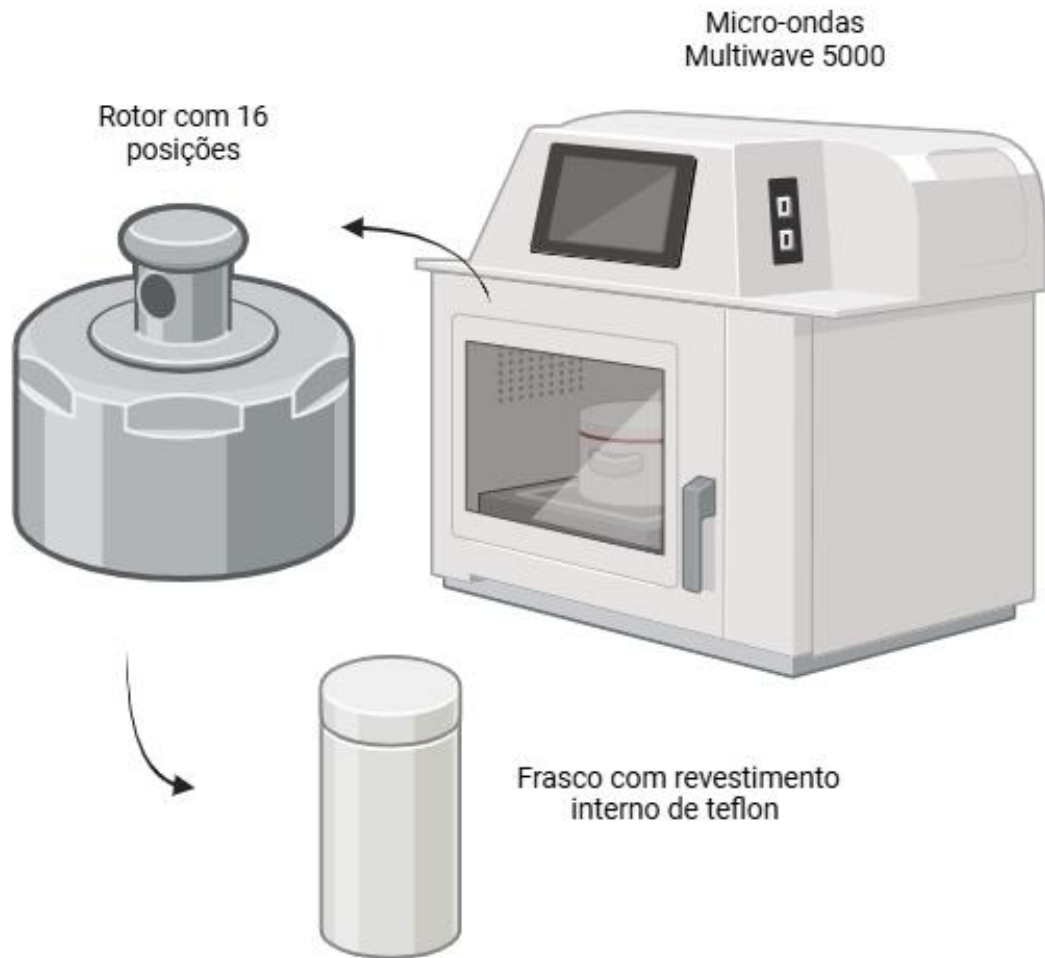
4.2 Síntese dos nanotubos de TiO₂

Os nanotubos de TiO₂ foram sintetizados pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas, com base na metodologia empregada por Manique (2015), com adaptações nas proporções de TiO₂ e NaOH. Para a preparação das amostras, foi adicionada uma quantidade de 0,43 g de TiO₂ P25 (Evonik) em 50 mL de NaOH 10 mols·L⁻¹. A mistura resultante foi transferida para frascos com revestimento interno de teflon e colocada no sistema de digestão por micro-ondas, modelo Microwave 5000 da Anton Paar. As reações foram conduzidas para alcançar temperaturas de 150 °C e 200 °C, com tempo de reação de 1 hora. A Figura 9 apresenta o esquema ilustrativo do sistema de digestão por micro-ondas.

Após o término da reação, o material obtido foi submetido a centrifugação e lavagem com água deionizada e secagem. Durante a secagem, o material permaneceu por 24 horas em uma estufa (DeLeo) a 60 °C. Após a secagem, o material

foi moído e peneirado utilizando uma peneira de análise granulométrica com tela de aço inoxidável de dimensões 3" x 2", com abertura de 45 μm e malha de 325 TY.

Figura 9 - Sistema de digestão por micro-ondas utilizado na síntese dos nanotubos de TiO_2 .



Fonte: Autor.

4.3 Caracterização dos nanotubos de TiO_2

As amostras de TiO_2 foram caracterizadas em relação às suas fases cristalinas e área superficial. A fase cristalina foi analisada por Difração de Raios X (DRX), utilizando um equipamento da marca Phillips, modelo MDP, com radiação da linha $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Os dados de DRX foram processados e analisados utilizando o programa X'Pert HighScore (Plus) versão 3.0, com consulta à base de dados

PANalytical e Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). As análises foram realizadas nas faixas de 2θ de 5° a 75° , com um passo de $0,025^\circ/s$.

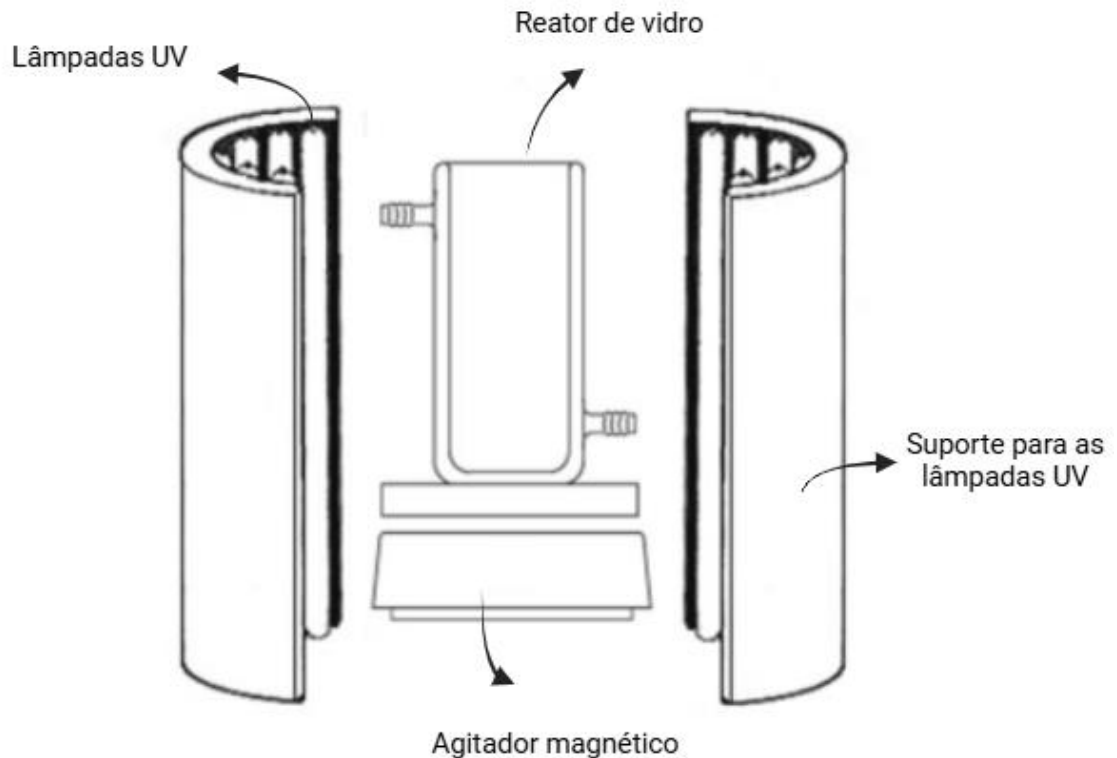
A área superficial foi determinada pelo método BET, utilizando um analisador de área específica da marca Quantachrome, modelo Nova 1000e. O método BET envolveu a secagem das amostras em estufa a 100°C por 24 horas, seguida por secagem em vácuo a 100°C por 2 horas. Após o preparo, as amostras foram transferidas para a estação de análise, onde a caracterização foi realizada por adsorção e dessorção de N_2 a -196°C (temperatura do nitrogênio líquido).

4.4 Esterificação do ácido oleico via fotocatalise

A esterificação do ácido oleico foi realizada com base nos resultados obtidos no estudo de Manique (2015), considerando os parâmetros tempo de reação, temperatura, concentração do catalisador e razão molar entre metanol e ácido oleico. Para a reação, foi preparada uma solução com razão molar de 3:1 entre metanol e ácido oleico. Além disso, adicionou-se 15% de catalisador (m/m, em relação ao ácido oleico). A solução, com um volume total de 40 mL, foi preparada com 1,35 g de catalisador e uma proporção de três partes de metanol para uma parte de ácido oleico. O tempo de reação foi estabelecido em 2 horas.

A reação ocorreu em um sistema fotocatalítico, como ilustrado na Figura 10, composto por um reator de vidro pyrex encamisado, o que auxilia o fluxo de água para manter a temperatura constante através de um banho termostático (Julabo F-25), dois suportes para irradiação de luz UV, no formato de meio cilindro, contendo 12 lâmpadas UVA (355-360 nm) de 8 W (Sylvania), e uma placa de agitação magnética (Agitador Magnético modelo 752). A temperatura do reator foi mantida constante a 30°C , e a agitação magnética contante a 1.800 rpm.

Figura 10 - Representação esquemática do reator fotocatalítico para esterificação do ácido oleico.



Fonte: Manique (2015); adaptado.

Após o término das reações, alíquotas foram retiradas com o auxílio de seringas descartáveis equipadas com filtros de $0,22\ \mu\text{m}$ e transferidas para béqueres de 50 mL para todas as amostras. Entretanto, apenas a amostra proveniente do TiO_2 P25 passou por dois ciclos de centrifugação. Essa etapa de centrifugação foi aplicada à amostra do P25 com o objetivo de reduzir as partículas em suspensão no meio, facilitando o processo de retirada das alíquotas e separando o catalisador da solução. O primeiro ciclo foi realizado durante 30 minutos a 4000 rpm, utilizando uma centrífuga Quimis, enquanto o segundo ciclo teve duração de 10 minutos.

Em seguida, as amostras foram aquecidas a $110\ ^\circ\text{C}$ por 15 minutos para remover o excesso de água (produto da reação) e o metanol (reagente residual). Por fim, foram armazenadas em frascos de vidro âmbar, com a finalidade de protegê-las da luz.

4.5 Caracterização do produto reacional

As amostras foram quantificadas quanto a presença de oleato de metila utilizando um cromatógrafo a gás, modelo GC 2010 da Shimadzu, acoplado a um detector de ionização por chama (FID) e equipado com uma coluna apolar DB-5 (30 m x 0,25 mm x 0,5 μ m).

Para a preparação das amostras, pesaram-se 20 mg em um balão volumétrico de 1 mL, completando o volume com heptano. O volume de injeção foi de 1 μ L, realizado no modo split (1:50). O heptano com tempo de retenção perto de 5 min, foi utilizado como solvente.

Antes de injetar as três amostras, foi utilizado o linoleato de etila e o oleato de etila para preparar soluções com concentrações conhecidas, correspondente a 25%, 50%, 75% e 100% e respectivas massas de linoleato 5 mg, 10 mg, 15 mg e 20 mg, gerando quatro pontos para a construção da curva padrão. A curva de calibração obtida relacionou a razão entre a área dos picos cromatográficos do linoleato de etila com o oleato de etila. Essa curva foi construída sob as mesmas condições empregadas na análise das amostras e auxiliou na determinação do teor do éster, expressando a seletividade do composto analisado em porcentagem correspondente dentro da faixa de retenção.

As amostras foram colocadas em um balão e submetidas a um processo de secagem sob vácuo, sem a utilização de fonte de aquecimento, para remover produtos residuais e observar a formação do éster. O balão está conectado a uma linha de vácuo por meio de uma mangueira preta, que se estende até um *trap* de vidro. Esse *trap*, submerso em um frasco contendo nitrogênio líquido, é utilizado para condensar e capturar os vapores do solvente, evitando sua entrada na bomba de vácuo e permitindo uma remoção eficiente dos resíduos. A Figura 11 apresenta esse sistema para a remoção de quaisquer resíduos que possam interferir na caracterização do produto reacional.

O oleato de etila foi escolhido devido à sua disponibilidade no momento da análise e por apresentar estrutura química semelhante ao oleato de metila, diferenciando-se apenas na cadeia alcoólica. Por isso, foi utilizado como um padrão interno aproximado.

Figura 11 - Sistema de secagem de amostras sob vácuo com *trap* resfriado por nitrogênio líquido - Laboratório de Reatividade e Catálise, IQ – UFRGS.



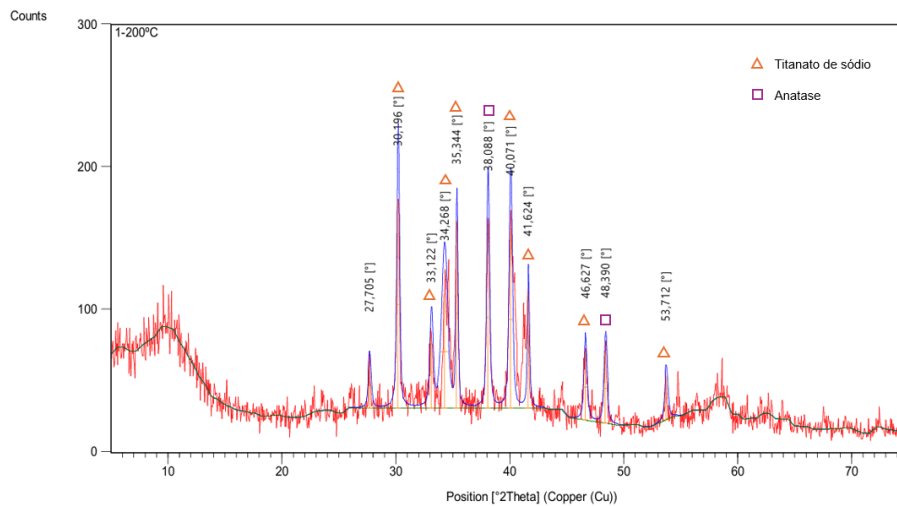
Fonte: Autor.

5 RESULTADO E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização estrutural do catalisador

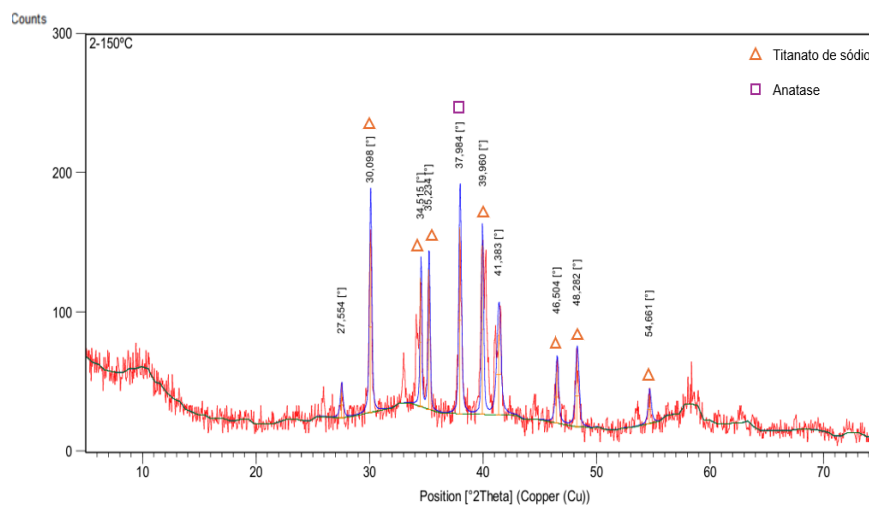
As amostras 1-200°C e 2-150°C foram analisadas por difração de raio X para investigar a estrutura do catalisador. A Figura 12 e a Figura 13 apresentam os resultados.

Figura 12 – Espectro da difração de raio X da amostra 1-200°C.



Fonte: Autor.

Figura 13 – Espectro da difração de raio X da amostra 2-150°C.



Fonte: Autor.

Ao analisar os espectros de DRX das amostras foi possível identificar a presença da fase anatase e de estruturas de titanato de sódio. Na amostra 1-200°C, a fase anatase é observada nos ângulos 2θ de 38,1° e 48,4°. Na amostra 2-150°C, a anatase aparece no ângulo 2θ de 38,0°. As estruturas de titanato de sódio do tipo $\text{Na}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ foram identificadas nos seguintes ângulos: na amostra 1-200°C, picos em 2θ de 30,2°, 33,1°, 34,3°, 40,1°, 41,6°, 46,7° e 53,7°; na amostra 2-150°C, em 2θ de 30,1°, 34,5°, 35,2°, 40,0°, 46,5° e 54,7°.

Os picos associados ao titanato de sódio apresentam baixa cristalinidade e eficiência fotocatalítica reduzida (MANIQUE, 2015). Durante o processo hidrotérmico, ocorre uma diminuição gradativa das fases rutilo e anatase do material inicial, o TiO_2 P25, resultando na formação de picos amorfos correspondentes ao titanato de sódio. A predominância de picos de titanato de sódio indica que o mecanismo de dissolução do TiO_2 seguido de recristalização resultou majoritariamente na formação do composto intermediário. Isso sugere a formação de estruturas lamelares (nanofolhas), sem reorganização para a fase anatase.

A presença de picos de anatase pode estar relacionada às características do material inicial, composto tanto por fases anatase quanto rutilo, uma vez que a amorfização do material não foi completa, conforme evidenciado pela detecção da fase anatase em ambas as amostras.

A formação do titanato de sódio retarda a conversão para a fase anatase (TURKI et al., 2013), justificando a baixa presença dessa fase nos materiais. Esse comportamento também pode ser atribuído às condições da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, que, somadas à ausência de tratamento térmico, não favorecem a transição para a fase anatase.

As propriedades fotocatalíticas do catalisador dependem diretamente da natureza da fase cristalina (BONATTO, 2018; MANIQUE, 2015). De modo geral, a fase anatase apresenta maior atividade fotocatalítica, o que reforça a importância de condições específicas para promover sua formação.

Por fim, a variação de temperatura não apresentou diferenças significativas nas características cristalinas das amostras, tanto em relação à intensidade dos picos quanto às estruturas.

5.2 Área superficial

A Tabela 6 apresenta a área superficial dos catalisadores sintetizados pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas com variação de temperatura.

Tabela 6 - Relação entre amostra e área superficial das nanopartículas de TiO₂.

Identificação da amostra	Área superficial
1 - 200°C	5,4 m ² /g
2 - 150°C	5,7 m ² /g

Fonte: Autor.

De acordo com os resultados, a amostra sintetizada a 150°C apresentou uma área ligeiramente maior. Ao comparar com a ficha técnica TiO₂ P25 a área de superfície específica (BET) compreende a faixa de 35 a 65 m²/g. Portanto após a síntese do catalisador, houve uma diminuição da área superficial do material de partida.

Ainda ao comparar com a literatura, Manique (2015) traz áreas superficiais em uma escala, aproximadamente, 10 vezes maior, enquanto Turki et al. (2013) relata áreas superficiais de até 308 m²/g. Porém em ambos os estudos essas áreas foram obtidas após tratamento térmico e lavagem ácida com HCl.

Segundo Turki et al. (2013) a lavagem ácida pode liberar alguma porosidade, que de alguma forma estaria bloqueada pela presença de íons de sódio, acomodados dentro das camadas octaédricas de titânia.

5.3 Esterificação fotocatalítica

Para comparar a eficiência entre os catalisadores nos ensaios de esterificação fotocatalítica, foi preparada uma solução com uma razão molar de 3:1 entre metanol e ácido oleico, utilizando 15% de catalisador. A reação foi conduzida durante 2 horas, sob temperatura e agitação constantes. A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos para o teor de oleato de metila formado.

Tabela 7 - Resultados do teor de oleato de metila.

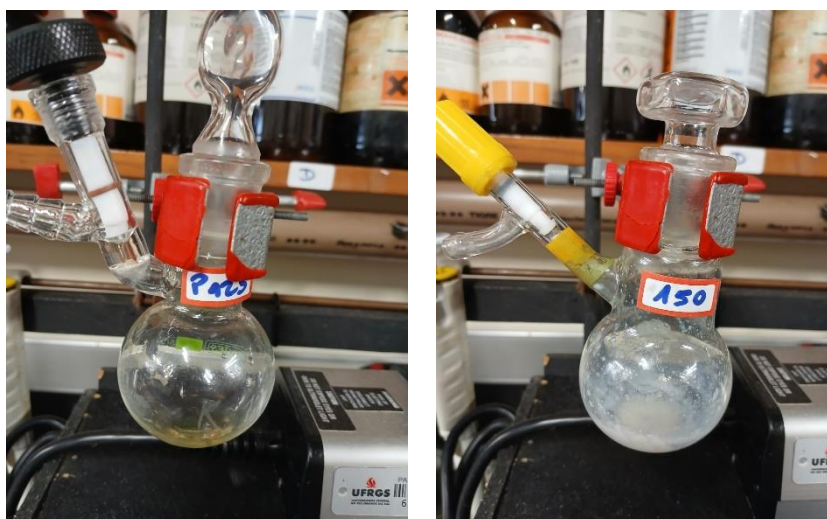
Síntese	Catalisador	Teor de oleato de metila (%)
-	TiO ₂ P25	67,66
Hidrotérmica assistida por micro-ondas	1-200°C	Ausente
Hidrotérmica assistida por micro-ondas	2-150°C	Ausente

Fonte: Autor.

O catalisador composto por TiO₂ P25 apresentou resultados satisfatórios em relação à conversão de biodiesel. De acordo com o material técnico do fabricante (EVONIK), o AEROXIDE TiO₂ P25 apresenta uma combinação única de estruturas cristalinas anatase e rutilo. Segundo Alves (2008), a razão anatase:rutilo do P25 é de 75:25. A fase anatase, se destaca por apresentar um maior *band gap* e, conseqüentemente, maior resposta fotocatalítica (LITTER, 1999; OLIVEIRA, 2018). Por outro lado, as amostras sintetizadas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas não apresentaram evidências de oleato de metila.

Ao observar a formação de oleato de metila como produto reacional durante a etapa de secagem a vácuo, as amostras sintetizadas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas apresentaram características indicativas de glicerina como produto. A Figura 14 apresenta a formação de oleato de metila na amostra proveniente do TiO₂ P25 e a presença de glicerina na amostra 2-150°C, o mesmo aspecto observado na amostra 1-200°C.

Figura 14 - Resultados experimentais evidenciando a formação de oleato de metila e glicerina nas amostras após a esterificação fotocatalítica.



Fonte: Autor.

Os resultados obtidos com as amostras 1 e 2 indicam que, em vez de ocorrer a esterificação esperada, reação entre um ácido carboxílico e um álcool, resultando em éster e água (Figura 2), houve predominância da transesterificação, cujo produto reacional é glicerina e éster graxo (Figura 1). Esse comportamento evidencia a influência das condições reacionais e das propriedades morfológicas dos catalisadores utilizados.

Ambas as amostras sintetizadas por meio do processo hidrotérmico assistido por micro-ondas apresentaram morfologias compostas por titanatos. Os titanatos exibem picos com baixa cristalinidade, preservando uma estrutura predominantemente amorfa. Além disso, é relatado que as nanopartículas de titanato de sódio apresentam baixa eficiência fotocatalítica (MANIQUE, 2015; TURKI et al., 2013). Segundo Turki et al. (2013), o sódio residual age como centros de recombinação para pares elétron-lacuna. Essa recombinação reduz a eficiência fotocatalítica e compromete a capacidade de promover a esterificação, uma vez que o álcool adicionado à solução, com o intuito de ser sacrificado na produção de H_2 , possivelmente não se ligou às lacunas, diminuindo a quantidade de elétrons livres na superfície.

Os mecanismos básicos da fotocatalise competem entre si, ocorrendo recombinação dos portadores de carga, tanto interna quanto na superfície, o que resulta na degradação da substância (BRITO, 2011). Essa competição pode ter levado à degradação do éster.

Consequentemente, o catalisador sintetizado, constituído basicamente de titanato, com pequena área superficial, atuou de forma semelhante a um catalisador alcalino, comprometendo a esterificação fotocatalítica e promovendo a reação de transesterificação.

6 CONCLUSÕES

Este trabalho investigou a aplicação de catalisadores de TiO_2 sintetizados pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas, sem as etapas de lavagem ácida e tratamento térmico, no processo de esterificação fotocatalítica para produção de ácido oleico. As principais conclusões obtidas foram:

- As amostras sintetizadas apresentaram estruturas com uma baixa proporção de fase anatase e uma predominância de titanato de sódio.
- A presença de sódio residual foi determinante na redução da eficiência fotocatalítica, devido à formação de centros de recombinação elétron-lacuna. Este fator pode ter reduzido a conversão do ácido oleico em éster.
- O processo de esterificação fotocatalítica não ocorreu, conforme comprovado pela ausência de oleato de metila.
- O catalisador sintetizado, constituído basicamente de titanato, com pequena área superficial, atuou de forma semelhante a um catalisador alcalino, comprometendo a esterificação fotocatalítica e promovendo a reação de transesterificação devido a presença de glicerina no produto reacional.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

- Para estudos futuros, recomenda-se explorar o aumento do tempo de síntese no processo hidrotérmico assistido por micro-ondas, visando a melhoria das propriedades estruturais com obtenção de fases cristalinas.
- Utilizando as mesmas condições de síntese, a dopagem do catalisador com metais de transição poderia ser investigada para aprimorar a eficiência fotocatalítica, ferro por exemplo.
- Tratamento térmico do catalisador como uma estratégia para otimizar as propriedades finais, contribuindo para um melhor desempenho em aplicações fotocatalíticas.
- Durante o processo de fotocatalise, coletar alíquotas em diferentes intervalos antes do término da reação. Essa abordagem tem como objetivo avaliar se tempos de reação mais curtos podem influenciar a formação de oleato de metila.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, A. K. **Obtenção de micro e nanofibras de TiO₂ por electrospinning: caracterização de propriedades e atividade fotocatalítica.** Tese (Doutorado) - Departamento de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

ARANDA, D.A.G.; GONÇALVES, J.A.; PERES, J.S.; RAMOS, A.L.D.; DE MELO JR, C.A.R.; ANTUNES, O.A.C.; FURTADO, N.C.; TAFT, C.A. **The use of acids, niobium oxide, and zeolite catalysts for esterification reactions.** J. Phys. Org. Chem. 22 (2009) 709-716.

ARMOA, MH. **Síntese hidrotérmica de nanopartículas de TiO₂, de nanocompósitos metal/TiO₂ e degradação oxidativa de 4-clorofenol em reator membrana fotocatalítico.** Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química de Araraquara, 2007.

BAVYKIN, D.V.; PARMON, V.N.; LAPKIN, A.A.; WALSH, F.C. **The effect of hydro thermal conditions on the mesoporous structure of TiO₂ nanotubes.** Journal of Materials Chemistry, v. 14, n. 22, p. 3370-3377, 2004.

BONATTO, F. **Síntese de nanotubos de tio₂ com quelantes EDTA/DTPA como agentes intermediadores da reação anódica e sua caracterização morfológica e físico-química.** Tese (Doutorado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2018.

BRASIL. Lei n. 13.263, de 23 de março de 2016. Altera o art. 11 da Lei n. 9.656, de 3 de junho de 1998, para dispor sobre o plano de saúde empresarial. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2016/lei/l13263.htm. Acesso em: 16 de dezembro de 2020.

BRASIL. Lei nº 11.097, de 23 de março de 2005. Institui a Política Nacional para Biocombustíveis e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 24 mar. 2005. Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/lei/l11097.htm. Acesso em: 23 dez. 2024

BRASIL. Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações. Produção de Biocombustíveis. Dados abertos do governo brasileiro. Disponível em: <https://dados.gov.br/dataset/producao-de-biocombustiveis>. Acesso em: 29 ago. 2024.

BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. **Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental**. REEC - Revista Eletrônica de Engenharia Civil, v. 3, n. 1, 2011.

BUENO, R. T. *et al.* **Semicondutores heteroestruturados: uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos**. Química Nova, v. 42, p. 661-675, 2019.

BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. **Handbook of hydrothermal technology**. William Andrew, 2012.

CAETANO, N. A. U.; SILVA, T. A. R. **Um estudo estatístico sobre o biodiesel: Produção brasileira e matérias-primas utilizadas**. Semana de Educação, Ciência e Tecnologia – SECITEC, Go, Brasil, 22 a 25 de outubro de 2019.

CARRIELLO, G. M. *et al.* **Síntese de óxido de nióbio (V) dopado com lantânio e sua aplicação na reação esterificação do ácido oleico com etanol**. Scientia Plena, v. 19, n. 10, 2023.

CHEN, X.B.; MAO, S.S. **Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications and applications**. Chemical reviews, v. 107, n. 7, p. 2891-2959, 2007.

CORRO, G. *et al.* **Two-step biodiesel production from Jatropha curcas crude oil using SiO₂**. HF solid catalyst for FFA esterification step. Fuel, v. 89, n. 10, p. 2815-2821, 2010.

COSTA, C. D. **Hematita: um novo método de síntese para a Indústria**. Dissertação (Mestrado) – Universidade federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

EMBRAPA AGROENERGIA. **BIODIESEL: inovação para sustentabilidade**. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia: Embrapa Transferência de Tecnologia, 2009. 1 folder. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/23994/1/biodiesel-inovacao-para-sustentabilidade.pdf>. Acesso em: 23 dez. 2024.

EVONIK. Aeroxide® TiO₂ P25: Carga especial. Ficha técnica. Disponível em: <https://products.evonik.com/assets/or/ld/AEROXIDE_TiO2_P_25_TDS_PT_PT_TDS_PV_52043891_pt_PT_WORLD.pdf>. Acesso em: 7 jan. 2025.

FERREIRA, I. V. L. **Fotocatálise Heterogênea com TiO₂ Aplicada ao Tratamento de Esgoto Sanitário Secundário**. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

FEYNMAN, R. P. **There's Plenty of Room at the Bottom**. Eng. Sci. 5, 22, 1960.

FRAGA, T. M.; PEREYRA, I.; Albertin, K. F. **Production of TiO₂ Nanotubes and nanoparticles**. ECS Transactions, v. 39, n. 1, p. 131, 2011.

HE, Z. et al. **Photocatalytic activity of TiO₂ containing anatase nanoparticles and rutile nanoflower structure consisting of nanorods**. Journal of Environmental Sciences, v. 25, n. 12, p. 2460-2468, 2013.

IJIMA, S. **Synthesis of Carbon Nanotubes**. Nature, 354, 56, 1991.

KASUGA, T. *et al.* **Formation of titanium oxide nanotube**. Langmuir, v. 14, n. 12, p. 3160-3163, 1998.

KASUGA, T. *et al.* Formation of titanium oxide nanotube. Langmuir, v. 14, n. 12, p. 3160-3163, 1998..

Kumari, Y. *et al.* **Investigation of thermal stability of TiO₂ nanoparticles using 1-thioglycerol as capping agent**. Solid State Communications, v. 263, p. 1-5, 2017.

LIAO, Y. H.; CHOU, J. C. **Preparation and characterization of the titanium dioxide thin films used for pH electrode and procaine drug sensor by sol-gel method**. Materials Chemistry and Physics, v. 114, n. 2-3, p. 542-548, 2009.

LITTER, M. I. **Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems**. Applied Catalysis B: Environmental, v. 23, n. 2-3, p. 89-114, 1999.

LÔBO, I. P. *et al.* **Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos**. Química nova, v. 32, p. 1596-1608, 2009.

LUCAS, T. T. A. **Avaliação da contaminação por derivados de petróleo em áreas urbanas: estudo de caso na Região Metropolitana de Campinas (RMC)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

MACAK, J. M. *et al.* TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications. Current Opinion in Solid State and Materials Science, v. 11, n. 1-2, p. 3-18, 2007.

MANIQUE, M. C. **Síntese pelo Método Hidrotérmico de Nanotubos de TiO₂ e Sua Caracterização Microestrutural como Fotocatalisador na Etapa de Esterificação de Ácidos Graxos para Produção de Biodiesel**. Tese (Doutorado em Engenharia dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

MARCINIUK, L. L. **Síntese de titanatos alcalinos e avaliação na transesterificação catalítica**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

MENDES, D. B. *et al.* **Teor De Ácido Oleico nos Óleos de Girassol, Milho e Soja**. Revista de Trabalhos Acadêmicos ISSN, v. 2179, p. 1584, 2012.

MENDONÇA, Bianca Jardim. **Produção e caracterização de filmes finos de TiO₂**. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, 2018.

MENEGHETTI, S. P. *et al.* **A reação de transesterificação, algumas aplicações e obtenção de biodiesel**. Revista Virtual de Química, v. 5, n. 1, p. 63-73, 2013.

MORAES, N. P. **Fotocatálise heterogênea aplicada na degradação de poluentes orgânicos utilizando catalisador híbrido de óxido de zinco-xerogel de carbono**. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.

MORENO, V. H. M. **Nanotubos de TiO₂: produção, caracterização e aplicações**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia dos óleos e gorduras vegetais**. Rio de Janeiro: Varela, 1989.

NOGUEIRA, R. F. P., JARDIM, W. F. **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental**. Química nova, v. 21, p. 69-72, 1998.

OLIVEIRA, F. C. C. *et al.* **Biodiesel: Possibilidades e Desafios**. Química Nova na Escola, n. 28, p. 1-10, maio 2008.

OLIVEIRA, G. L. **Síntese de TiO₂ com diferentes características físicas e químicas e sua aplicação como foto-catalisador no tratamento de efluentes**. Dissertação (Mestrado) - IPEN, 2018.

PETROBRAS. **Produção de Biocombustíveis**. Disponível em: <<https://petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/producao-de-biocombustiveis/>>. Acesso em: 16 dez. 2020.

RAMOS, L. P. *et al.* **Tecnologias de produção de biodiesel**. Revista virtual de química, v. 3, n. 5, p. 385-405, 2011.

SANSIVIERO, M. T. C. *et al.* **Influência do tratamento térmico no nanocompósito fotocatalisador ZnO/TiO₂**. Química Nova, v. 38, n. 1, p. 55-59, 2015.

SANTOS, R. S. **TiO₂ e TiO₂ dopado com ferro: efeitos da inserção do dopante e da segregação de hematita nas propriedades e na atividade fotocatalítica para conversão de energia solar.** Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, SP.

SUN, Y. et al. **Fabrication and photocatalytic activity of TiO₂ nanotubes by hydrothermal treatment.** Dig. J. Nanomater. Bios, v. 16, p. 239-246, 2021.

TAVARES, M. T. S. **Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas de tiO₂, e aplicação em nanocompósito.** Dissertação (Mestrado em Processamento de Materiais a partir do Pó; Polímeros e Compósitos; Processamento de Materiais a part) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

TURKI, A. et al. **Effect of Na content and thermal treatment of titanate nanotubes on the photocatalytic degradation of formic acid.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 138, p. 401-415, 2013.

WONG, C. L.; TAN, Y. N.; MOHAMED, A. R. A review on the formation of titania nanotube photocatalysts by hydrothermal treatment. Journal of environmental management, v. 92, n. 7, p. 1669-1680, 2011.

ZHAO, Q., Li, M., Chu, J.Y., Jiang, T.S., Yin, H.B. **Preparation, characterization of Au (or Pt)-loaded titania nanotubes and their photocatalytic activities for degradation of methyl orange.** Applied Surface Science, v. 255, n. 6, p. 3773-3778, 2009.

ZHEN, B. et al. **SiW₁₂O₄₀-based ionic liquid catalysts: catalytic esterification of oleic acid for biodiesel production.** Industrial & engineering chemistry research, v. 51, n. 31, p. 10374-10380, 2012.