



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102015001765-0 A2

(22) Data do Depósito: 27/01/2015

(43) Data da Publicação: 23/08/2016



(54) Título: PROCESSO DE OBTENÇÃO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS E PRODUTO OBTIDO

(51) Int. Cl.: B01J 37/00; B01J 37/04; B01J 37/08; B01J 23/00

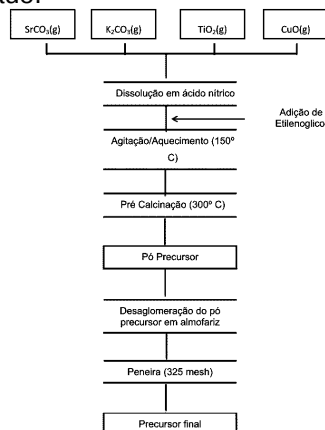
(52) CPC: B01J 37/0027; B01J 37/04; B01J 37/08; B01J 23/002

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JULIO DE MESQUITA FILHO

(72) Inventor(es): FERNANDO STORTI, MARCOS AUGUSTO DE LIMA NOBRE, SILVANIA LANFREDI NOBRE

(74) Procurador(es): FABIOLA DE MORAES SPIANDORELLO

(57) Resumo: PROCESSO DE OBTENÇÃO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS E PRODUTO OBTIDO. É descrita a invenção de um processo de obtenção de catalisadores heterogêneos e o produto obtido à base de SrO , $8\text{K}_0,2\text{TiCu}_0,1\text{O}_3$, $\text{SrO},7\text{K}_0,3\text{TiCu}_0,15\text{O}_3$ e $\text{SrO},5\text{K}_0,5\text{TiCu}_0,25\text{O}_3$, de estrutura perovskita dupla, mediante rota química utilizando o método poliol modificado.



PROCESSO DE OBTENÇÃO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS E PRODUTO OBTIDO

CAMPO DA INVENÇÃO

[01] A presente invenção descreve um processo de obtenção de catalisadores heterogêneos e o produto obtido. Mais especificamente compreende catalisadores heterogêneos à base de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, de estrutura perovskita dupla, mediante rota química utilizando o método poliol modificado.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[02] O Brasil é hoje um dos principais produtores de biodiesel do mundo, possuindo mercado e tecnologia para produzir e processar o biodiesel. O País ocupa o 2º lugar na produção do biodiesel, atrás apenas dos Estados Unidos e o 3º maior consumidor mundial, depois dos Estados Unidos e da Alemanha. O biodiesel pode ser misturado ao diesel – hoje está em 5%, solução chamada de B5 – ou em estado puro, o B100. Cinco por cento é uma meta antecipada já alcançada e deve aumentar a porcentagem da mistura cada vez mais. Ainda, para aumentar o desenvolvimento desta tecnologia, cresceu o número de agricultores que participam do Programa de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), passando de 15 mil em 2005 para mais de 110 mil em 2011. O aumento dessa participação está diretamente relacionado com os resultados de pesquisa, desenvolvimento e investimento em oleaginosas sustentáveis.

[03] O biodiesel é definido como sendo o éster monoalquílico de um ácido graxo (preferencialmente derivados de álcoois metílico e etílico). Entretanto, apesar de ser muito promissora a tecnologia do biodiesel, ainda existem vários desafios científicos e tecnológicos para serem superados. Dentre esses desafios encontra-se a necessidade do desenvolvimento de novos catalisadores eficientes, sustentáveis, seletivos e baratos.

[04] Atualmente, diversas pesquisas e esforços vêm sendo aplicados sobre a síntese de catalisadores homogêneo, heterogêneos e enzimas para

produção de biocombustíveis, a partir de óleos vegetais e gordura animal. Muitos catalisadores denotam alta eficácia e rendimento na reação de transesterificação de triglicerídeos e também na esterificação de ácidos graxos livres. Para tais, existe um número de parâmetros de funcionamento essencialmente importantes, como: medida de temperatura, quantidade do catalisador, o modo de mistura, razão molar álcool/óleo, presença ou ausência de impurezas no estudo da alimentação e o tempo de reação. Assim, a síntese do catalisador e a sua composição estão relacionados à condutividade térmica, estabilidade, seletividade e atividade catalítica.

[05] A transesterificação convencional, que utiliza a catálise homogênea detém grande parte da aplicação industrial devido ao baixo custo dos catalisadores, maior velocidade de reação e por proporcionar alto rendimento na produção de ésteres. Os catalisadores homogêneos mais comumente utilizados são alcalinos (hidróxidos de sódio e de potássio) e ácidos (ácido sulfúrico e clorídrico). No entanto, o método convencional tem um custo elevado em operação, especialmente para tratamento de águas residuais. Outra desvantagem é que o glicerol, o qual é um subproduto, contém sais resultantes da neutralização do catalisador. A purificação do glicerol adiciona etapas ao processo global onerando o mesmo.

[06] Para sanar os problemas presentes no uso da catálise homogênea (tipicamente com hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio), várias pesquisas têm sido realizadas para a aplicação de catalisadores básicos heterogêneos.

[07] A catálise heterogênea mostra vantagens específicas na síntese do biodiesel. Em relação à catálise homogênea, as vantagens são técnicas e ambientais, uma vez que facilitam a purificação dos monoésteres alquílicos. Permite ainda, a reciclagem do catalisador sólido ao longo de sua vida útil, minimizando a geração de efluentes. Em termos comparativos, facilita também a extração e a purificação da glicerina. Vários sólidos têm sido propostos como catalisadores em potencial para a síntese do biodiesel. O

desempenho destes materiais como catalisadores está naturalmente relacionado com a natureza dos sítios ácidos ou básicos encontrados nestes materiais [VIPARELLI, P.; VILLA, P.; BASILE, F.; TRIFIRO, F.; VACCARI, A.; NANNI, P.; VIVIANI, M. Catalyst based on BaZrO₃ with different elements incorporated in the structure: II. BaZr(1-x)Rh_xO₃ systems for the production of syngas by partial oxidation of methane Applied Catalysis B: Environmental, v.46, p.463-471, 2003].

[08] A atividade catalítica de sólidos, que possuem sítios básicos de Brönsted-Lowry, está relacionada a fenômenos de interação entre o álcool usado como agente de transesterificação e a superfície sólido-catalítico. Os locais de base dos catalisadores heterogêneos são centros ativos para transesterificação. Assim, é interessante correlacionar os efeitos da força da base e a área superficial específica dos catalisadores sobre a atividade. Ou seja, quanto maior o caráter básico e menor tamanho de partículas do catalisador, maior é a conversão em biodiesel. Os passos de purificação de produtos são mais simplificados e os rendimentos de ésteres são significativos, próximo do valor teórico. A glicerina é produzida diretamente com os níveis de alta pureza e isenta de contaminantes. Os catalisadores heterogêneos mais comumente utilizados são óxido de cálcio (CaO) e Óxido de Magnésio (MgO), enzimas, argilas e cerâmicas. Como um todo, catalisadores heterogêneos demonstram fácil separação em relação aos catalisadores homogêneos, de forma que o custo de produção do biodiesel e a recuperação do catalisador, álcool e glicerol se tornam mais acessíveis [URIESTE, D; Produção de biodiesel por catálise enzimática do óleo de babaçu com álcoois de cadeia curta, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, 2004].

[09] O estado da técnica descreve processos de produção de biodiesel e os catalisadores heterogêneos utilizados.

[010] O documento US2009151234 descreve um processo para a produção de ésteres de alquila de ácidos carboxílicos utilizados como biodiesel a

partir da reação de transesterificação de triglicerídeos originários a partir de óleos e gorduras de origem vegetal ou animal, que pode ser utilizado individualmente ou em mistura em quaisquer proporções, empregando catálise heterogênea, por meio de catalisadores de titanato lamelar protonados na forma nanoestruturada.

[011] O documento EP1505048 descreve um processo de produção de um éster de ácido graxo e glicerina de alta pureza que envolve a reação de um óleo vegetal ou mineral com monoálcool alifático na presença de uma mistura de óxidos de alumínio e de antimônio como catalisador.

[012] O documento US2010139152 descreve um catalisador heterogêneo para utilização nas reações de transesterificação é fornecido com a fórmula $Ax B_2-x O_4-x$, onde x é entre 0,25 e 1,2, A é selecionado de entre cálcio, magnésio, estrôncio ou bário, e B é selecionado a partir de manganês, cério, titânio, zircônio, silício, germânio ou estanho. O catalisador heterogêneo é formado por co-precipitação dos nitratos correspondentes dos materiais de catalisador com carbonato de amônio para formar um precipitado do produto que é em seguida calcinado.

[013] O documento WO2006094986 descreve um método para a produção de ésteres de ácidos graxos e glicerina, compreendendo a reação de óleos vegetais e/ou gorduras animais com um álcool alifático, na presença de um catalisador que compreende o dióxido de titânio suportado em sílica, obtendo ésteres de ácidos graxos e glicerina, seguida da separação de álcool que não reagiu e da separação dos ésteres de ácidos graxos e glicerina.

[014] Ainda que os documentos do estado da técnica descrevam catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel, a estrutura química dos catalisadores desenvolvidos é distinta deste reivindicado na presente invenção, o qual compreende catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel à base de $Sr_{0,8}K_{0,2}TiCu_{0,1}O_3$, $Sr_{0,7}K_{0,3}TiCu_{0,15}O_3$ e

$\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, de estrutura perovskita dupla, mediante rota química utilizando o método poliol modificado.

[015] A estrutura tipo perovskita dupla pode ser representada como uma rede tridimensional de octaedros B e B'O₆ que se alternam na estrutura, com átomos A ocupando os sítios intersticiais. Algumas estruturas cristalinas são mais difíceis de determinar devido à simetria pseudo-cúbica, relativo à desordem dos cátions B. Portanto, a maioria das informações estruturais têm sido obtidas a partir de dados de difração de raios X em policristais, bem como por difração de nêutrons [LANFREDI, S. Síntese e Caracterização por Espectroscopia de Impedância das Cerâmicas de NaNbO_3 e das Soluções Sólidas $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ e $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$. Tese (Doutorado em Ciências – área Físico-Química) Universidade Federal de São Carlos – UFSCar – SP, 1998]. Em geral, os sítios A e A' (sítios intersticiais) são ocupados preferencialmente por metais alcalinos terrosos e por metais alcalinos, respectivamente. Os sítios B e B' (centro do octaedro) são preferencialmente ocupados por metais de transição.

[016] As perovskitas duplas são multiferróicas, ou seja, exibem ferromagnetismo e ferroeletricidade simultaneamente, apresentam comportamento dielétrico, piroelétrico, piezoelétrico e magnético, magnetoresistência convencional e colossal [TEJUCA, L.G.; FIERRO, L.G.; Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides. Marcel Dekker, New York, v.50, p.541, 1993], sendo estudadas por suas propriedades catalíticas e dielétricas [XIAN, T.; YANG, H.; DAI, J.F.; WEI, Z.Q.; MA, J.Y.; FENG, W.J. Photocatalytic properties of SrTiO_3 nanoparticles prepared by a polyacrylamide gel route. Materials Letters v.65, p.3254–3257, 2011].

SUMÁRIO

[017] A invenção descreve catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel de estrutura tipo perovskita dupla, apresentando alta eficiência para a produção de biodiesel via catálise heterogênea, com rendimentos entre 97,64% e 99,44%.

[018] A invenção descreve catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel que utiliza compostos não tóxicos de estrutura tipo perovskita dupla, ao contrário dos catalisadores homogêneos convencionais que utilizam metais preciosos como paládio, platina, ródio, rutênio, irídio entre outros.

[019] A invenção descreve catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel que podem ser reutilizados, com a consequente redução de custos de energia e baixa ocorrência de insumos e resíduos, eximindo a neutralização.

[020] A invenção descreve catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel que provê glicerol com alto teor de pureza.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[021] A figura 1 apresenta o fluxograma da preparação dos pós precursores de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ pelo método poliol modificado.

[022] A figura 2 apresenta o gráfico para o ciclo térmico, processo de pré-calcinação dos pós de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$.

[023] A figura 3A apresenta a curvas termogravimétricas e a figura 3B a derivada das curvas termogravimétricas (DTG) dos pós precursores do $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$.

[024] A figura 4 apresenta as curvas calorimétricas (DSC) para os pós-precursores dos sistemas $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$.

[025] A figura 5 apresenta os difratogramas de raios X do pó precursor da solução sólida de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, sem tratamento térmico e tratado termicamente entre 500°C e 900°C, por 3 horas, em atmosfera de ar.

[026] A figura 6 apresenta os difratogramas de raios X do pó precursor da solução sólida de $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$, sem tratamento térmico e tratado termicamente entre 500°C e 950°C, por 3 horas, em atmosfera de ar.

[027] A figura 7 apresenta os difratogramas de raios X do pó precursor da solução sólida de $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, sem tratamento térmico e tratado termicamente entre 500°C e 950°C, por 3 horas, em atmosfera de ar

[028] A figura 8 apresenta os difratogramas de raios X do pó precursor da solução sólida de $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$, sem tratamento térmico e tratado termicamente entre 950°C, por 3, 6, 8 e 10 horas, em atmosfera de ar.

[029] A figura 9 apresenta o espectro de absorção na região do infravermelho do $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, com a inserção da região ampliada entre 400 e 900 cm^{-1} .

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[030] O processo de obtenção dos catalisadores heterogêneos à base de óxidos de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ compreende a síntese química dos óxidos de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ realizada pelo método poliol modificado, permitindo um melhor controle dos reagentes, baixas temperaturas de calcinação, material monofásico e pó com elevada área de superfície específica.

[031] Para a preparação dos pós precursores, é prevista uma primeira etapa de síntese do pó precursor baseada na preparação do titanato de estrôncio (SrTiO_3) e de suas soluções sólidas dopadas com cobre e potássio com estequiometria de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, via método poliol modificado, dando origem aos pós precursores.

[032] Tabela 1: Procedência e características dos reagentes de partida utilizados na preparação dos sistemas investigados.

Nome	Fórmula química	Massa molecular
Carbonato de Estrôncio	SrCO_3	147,63
Carbonato de Potássio	K_2CO_3	138,21
Óxido de Titânio	TiO_2	79,90

Óxido de Cobre	CuO	79,54
Ácido Nítrico	HNO ₃	63,01
Etileno Glicol	C ₂ H ₆ O ₂	62,07
Nitrogênio	N ₂	28,01

[033] Para a preparação dos pós de titanato de estrôncio (SrTiO₃) e de suas soluções sólidas dopadas com cobre e potássio com estequiometria de Sr_{0,8}K_{0,2}TiCu_{0,1}O₃, Sr_{0,7}K_{0,3}TiCu_{0,15}O₃ e Sr_{0,5}K_{0,5}TiCu_{0,25}O₃, são dissolvidos, em ácido nítrico, os reagentes de partida que fazem parte da estequiometria de cada sistema, com sua massa calculada em função do número de mols que esta apresenta.

[034] Após a dissolução de todos reagentes de partida, referente a cada composto sintetizado, é adicionado etilenoglicol na proporção de 1:2 (massa final do composto a ser sintetizada *versus* o volume de etilenoglicol (mL) a ser adicionado), seguido de agitação com aquecimento para elevar a temperatura da reação de forma gradual. Este aumento gradual da temperatura provoca a decomposição do grupo NO₃⁻, proveniente do ácido nítrico, ocorrendo a liberação de um gás de cor castanho-avermelhado.

[035] Após a completa evaporação do gás, é formado um gel polimérico que é submetido a uma pré-calcinação sob atmosfera de N₂(g) com fluxo de 300 mL/min, realizada em duas etapas. Na primeira etapa, a partir da temperatura ambiente, a temperatura é aumentada a uma taxa de 10 °C/min até atingir a temperatura de 150 °C, a qual é mantida constante por 1 hora para eliminação de moléculas de baixa massa molecular (como moléculas de água). Na sequência, mantendo a mesma taxa de aquecimento, a temperatura é elevada a 300 °C, sendo mantida nessa temperatura por 2 horas. A figura 2 evidencia a rampa térmica para o processo de pré-calcinação.

[036] O resfriamento é realizado a taxa natural do forno, sendo mantido o fluxo de nitrogênio.

[037] Após a pré-calcinação, são obtidos pós precursores na forma de carvão poroso de cor cinza.

[038] Os pós precursores são desaglomerados e peneirados em peneira de 325 mesh com abertura de 45 μm , sendo obtido um pó precursor de coloração cinza escuro, de aspecto fino e homogêneo.

[039] Em seguida os pós precursores seguem para uma etapa de tratamento térmico em atmosfera de ar, entre 500 a 950 $^{\circ}\text{C}$, entre 3 a 6 horas, com resfriamento realizado a taxa natural do forno.

[040] A tabela 2 lista as temperaturas e tempos de calcinação empregadas para os precursores dos sistemas $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$.

[041] Tabela 2. Temperaturas e tempos utilizados nas calcinações dos pós precursores do $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$.

Sistema	Temperatura de calcinação do pó precursor ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo (h)
$\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$	500, 700, 800 e 900	3
$\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$	500, 700, 800, 900 e 950	3
$\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$	950	3, 6, 8 e 10
$\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$	500, 700, 800, 900 e 950	3
$\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$	950	3, 6, 8 e 10

[042] TESTES

[043] Os pós de SrTiO_3 e das soluções sólidas com estequiometria $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ foram caracterizados por análise térmica, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X e espectroscopia de absorção na região do infravermelho. O biodiesel obtido foi caracterizado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho e cromatografia gasosa.

[044] Análise Térmica

[045] O comportamento térmico do $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ foi acompanhado pela análise termogravimétrica. Esta

técnica permite analisar quantitativamente as reações térmicas em que ocorrem variações de massa. Os resultados obtidos são apresentados em termogramas (TG), nas quais o valor da variação da massa é registrado em função da temperatura ou do tempo. A partir dos termogramas pode ser obtida a derivada da curva da termogravimetria diferencial (DTG), onde mudanças de massa, que ocorram em temperaturas próximas, podem ser perfeitamente identificadas [CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D.; Análise Instrumental, Chile, Interciência. v.1, p.606, 2000].

[046] A técnica de termogravimetria TG foi realizada em um equipamento da marca NETZSCH modelo 209 cell, no intervalo de temperatura de 25 a 900 °C, em uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera inerte. A massa da amostra utilizada nas medidas foi cerca de 8 mg. A técnica de calorimetria exploratória diferencial DSC foi realizada utilizando um equipamento da marca NETZSCH modelo 204 cell, no intervalo de temperatura de 25 a 600 °C, em uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera inerte de N₂ com fluxo de 60 mL/min. A massa de amostra utilizada nas medidas foi cerca de 1 mg.

[047] Conforme evidenciando na figura 3, uma menor perda de massa, associada à decomposição de material orgânico, é observada para o sistema Sr_{0,5}K_{0,5}TiCu_{0,25}O₃ devido ao aumento da adição de cobre na forma de óxido de cobre, em substituição aos carbonatos. Maiores perdas de massa são observadas na região entre 400 e 500 °C, em todos os sistemas investigados. Este intervalo de temperatura pode ser associado à eliminação dos compostos orgânicos, provenientes dos carbonatos utilizados como reagentes de partida na síntese dos pós precursores. As temperaturas onde ocorrem as perdas de massa são mostradas nas curvas de derivada primeira (DTG). As curvas DTG mostram uma diminuição da intensidade dos picos com o aumento da concentração de cobre na estrutura hospedeira do SrTiO₃. Ainda, pode ser observado o deslocamento dessas curvas para regiões de menor temperatura.

[048] Conforme evidenciado na figura 4, as curvas DSC mostram um aumento da intensidade dos eventos endotérmicos relacionados à decomposição de moléculas de água e grupos nitratos, em torno de 140 °C e 270 °C, com o aumento da concentração de íons Cu^{+2} e K^+ na estrutura hospedeira do SrTiO_3 , como mostrado na região ampliada. Os resultados evidenciam também que o aumento da dopagem, com íons Cu^{2+} e K^+ na estrutura hospedeira leva ao deslocamento dos eventos endotérmicos para região de menor temperatura, como observado a 512,2 °C. Isto pode sugerir que na presença de dopantes, a decomposição do pó precursor ocorre mais rapidamente. Para o evento endotérmico a 512,2 °C, associado à decomposição de carbonatos, esta decomposição pode ocorrer em uma única etapa.

[049] Microscopia Eletrônica de Varredura

[050] A análise microestrutural dos pós de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ foi realizada por microscopia eletrônica de varredura. As amostras tiveram sua superfície metalizada com uma fina camada de ouro utilizando o *Sputtering* da marca Quorum modelo Q150 ES. As análises foram realizadas utilizando um detector de elétrons secundários (SE) em alto vácuo e temperatura constante.

[051] As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos pós de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ mostram a presença de partículas manométricas entre 30 e 50 nm, bem como coalescência de nanopartículas e o desenvolvimento de agregados. Os dados do MEV, bem como da difração de raios X, indicam a presença de pós cristalinos ultrafinos e nanométricos.

[052] Difractometria de Raios X

[053] Os pós precursores de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, tratados termicamente em diferentes tempos e temperaturas, foram caracterizados por difração de raios X para identificação e monitoramento da formação de fases, utilizando um

difratômetro SHIMADZU (modelo XRD-6000), com radiação Cu K α ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$), operando-se a 40 kV e 30 mA, no intervalo de $15^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, com tempo de varredura de $2,00^\circ/\text{min}$. passos de $0,02^\circ$ e tempo por passo igual a 1,20 s. As fendas de divergência e espalhamento utilizadas foram de $1,00^\circ$ e a fenda de recebimento de 0,30 mm. Nesta técnica, um feixe de radiação eletromagnética monocromático incide em um ângulo θ_0 conhecido sobre a estrutura cristalina da matéria. Esta interação radiação-estrutura provoca uma série de interferências construtivas e destrutivas entre as ondas difratadas que transportam as informações estruturais. As interferências construtivas ocorrem em função da periodicidade atômica local ao longo da rede cristalina, a qual define os planos atômicos [BELLUCCI, F. S. Caracterização dielétrica de partículas nanométricas e nanoestruturadas de óxido de niobato da família tetragonal tungstênio bronze com estequiometria K $\text{Sr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente, 2008.].

[054] As reflexões em direções específicas são melhores descritas matematicamente pela Lei de Bragg, definida na equação 2.

$$n\lambda = 2d \sin \theta_0$$

[055] onde n é igual a 1, é um número inteiro que determina a ordem de difração, λ o comprimento de onda da radiação incidente, d a distância interplanar (distância entre os planos hkl) e $2\theta_0$ o ângulo de Bragg.

[056] Os parâmetros microestruturais dos compostos investigados foram determinados pelo método de Rietveld utilizando a plataforma Winplotr da Suite Fullprof [CARVAJAL, J.R. An introduction to the program FullProf. Laboratoire Léon Manual Brillouin, França, v.1, p.139, 2000].

[057] A partir dos difratogramas mostrados nas figuras 5, 6 e 7, é possível observar que para a solução sólida $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ foram obtidos pós cristalinos e monofásicos com o tratamento térmico a 900°C por 3 horas.

No entanto, para as soluções sólidas de $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, observa-se a presença de fases secundárias, identificadas como sendo do SrCO_3 e CuO . Assim, foi otimizada a temperatura de tratamento térmico, aumentando para 950 °C, com o intuito de obter a completa formação da fase SrTiO_3 . Porém, foi verificado que apesar de ocorrer um aumento da cristalinidade com o aumento da temperatura de tratamento térmico a 950 °C, ainda observa-se a presença das fases secundárias, identificadas como sendo de SrCO_3 e CuO .

[058] Assim, a partir da temperatura de 950 °C, foi realizado o tratamento térmico do pó precursor variando-se o tempo, a fim de ser investigada a evolução das fases secundárias presentes, conforme apresentado na figura 8.

[059] Nesta figura 8 é observado um aumento na definição das linhas de difração, com o aumento do tempo de tratamento térmico. Porém, mesmo com o tratamento térmico do pó precursor por 10 horas, as soluções sólidas de $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ ainda apresentam linhas extras nas regiões de 29°, 35,5° e 38,8°, relacionadas à formação das fases secundárias de tenorita (CuO monoclinico) e carbonato de estrôncio (SrCO_3). Ainda, observa-se que acima de 6 horas de tratamento térmico, não é observada mudança significativa nos difratogramas de raios X do pó precursor das soluções sólidas de $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$.

[060] Espectroscopia vibracional por Absorção na Região do Infravermelho

[061] A espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) tem por objetivo incidir um feixe monocromático coerente e colimado de radiação eletromagnética na amostra a ser analisada [LANFREDI, S. Preparação por Via Úmida, Caracterização e Estudo das Propriedades Elétricas dos Metaniobatos de Lítio, de Sódio e de Potássio. Dissertação (Mestrado em Química) Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos – SP, Universidade Federal de São Carlos, 1993.] e [WENERNE,

C.A.; ARMSTRONG, R.S.; ARMSTRONG, B.M. Fourier Transform Microscopic Mapping Raman of the Molecular Components in a Human Tooth. *Journal of Raman Spectroscopy*, v.28, p.151-158, 1997.].

[062] Avalia-se então a intensidade e o comprimento de onda da luz que atravessa a amostra ao longo do comprimento de onda varrido, obtendo-se um espectro de absorção ou transmissão, característico do material. A absorção de energia em determinados comprimentos de onda caracteriza o material, uma vez que esta absorção está relacionada ao tipo de ligação química existente no material, dentre elas a estrutura cristalina, coordenação, massa atômica dos átomos constituintes e a força da ligação ou grupos de ligações. A interpretação do espectro de pós cerâmicos pode ser realizando atribuindo frequências de vibração as ligações de determinados grupos de átomos [GARCIA, J.; SATOS, M.; INSAUSTI, M.I.; ARRIOTUA, T. Synthesis, Structure, Spectroscopic and Transport Properties of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{NbO}_3$. *Mater. Res. Bull*, v.31, n.12, p.1551-1558, 1996.].

[063] O equipamento para análise de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho foi um espectrofotômetro da marca Digilab modelo Excalibur FTS 3100 HE série FTIR com periférico de reflectância difusa. O intervalo espectral de medida foi de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, com resolução de 8 cm^{-1} e 100 scans. As amostras foram diluídas em KBr na proporção de 1:100 [BRITO, I.A.O. Análise das Interações Moleculares em Blendas Sintéticas tipo Biodiesel/Diesel por Espectroscopia Dielétrica e Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho. Dissertação Mestrado FCT- UNESP Presidente, 2011.].

[064] Conforme revelado na figura 9, os espectros de absorção na região do infravermelho do $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ mostram bandas de maior intensidades abaixo de 1000 cm^{-1} , característica do SrTiO_3 . No intervalo entre 400 e 900 cm^{-1} pode ser observado bandas de absorção referentes às ligações Ti-O-Sr e Ti-O-Ti,

característica do grupo dos titanato [RAMOS, L.P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A.S.; CORDEIRO, C.S. Tecnologias de Produção de Biodiesel Rev. Virtual Quim. v.3, p.385-405, 2011]. Os espectros mostram que o aumento da concentração de íons Cu^{+2} e K^+ na estrutura hospedeira do SrTiO_3 resulta em um deslocamento das bandas relacionados ao Ti-O-Sr e Ti-O-Ti [STREITWIESER, A; HEATCCOCK, C.H; KOSOWER, E.M; Introduction to Organic Chemistry, 4a ed., Macmillan, New York, 1992], entre 563 e 598 cm^{-1} , para maior número de onda, o que indica a substituição dos cátions na rede cristalina e formação da estrutura perovskita dupla.

[065] Recuperação e reutilização do catalisador

[066] Os catalisadores heterogêneos têm como principal vantagem, sobre os catalisadores homogêneos, o tempo de vida útil para atuarem com eficiência na reação de transesterificação para produção de ésteres. No entanto, a lixiviação do componente ativo do catalisador pode causar sua desativação.

[067] Para um novo teste catalítico, os catalisadores de $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ foram regenerados em forno a 600 °C por 3 horas para eliminação de compostos orgânicos. Os testes catalíticos foram realizados nas mesmas condições do primeiro ensaio, os resultados são listados na Tabela 3.

[068] Tabela 3: Massa (g) de glicerol e das frações denominadas biodiesel preparadas a partir dos catalisadores de $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e de $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ reprocessados a 600 °C por 3 horas, com tempo reacional de 8 horas e massa do catalisador de 15% em relação ao óleo de soja.

Tipo catalisador	Massa óleo (g)	Massa glicerol (g)	Massa biodiesel (g)
$\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$	27,55	1,80	27,00

$\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$	27,40	2,25	26,95
---	-------	------	-------

[069] A partir dos dados obtidos foi possível observar que o catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ apresentou maior rendimento, demonstrando como subproduto reacional, uma maior quantidade de glicerol. Pode-se observar, que apesar de uma pequena variação na quantidade de glicerol, os catalisadores de $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, ainda apresentam atividade catalítica significativa, após o primeiro experimento de transesterificação, sendo possível reutilizá-lo pelo menos por mais uma vez, a partir da regeneração a 600 °C por 3 horas.

REIVINDICAÇÕES:

1. PROCESSO DE OBTENÇÃO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS **caracterizado por** compreender as etapas de:
 - a) dissolução em ácido nítrico dos reagentes de partida que fazem parte da estequiometria de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, sendo a massa calculada em função do número de mols;
 - b) adição de etilenoglicol na proporção de 1:2 (massa final do composto a ser sintetizada *versus* o volume de etilenoglicol (mL) a ser adicionado);
 - c) agitação com aquecimento;
 - d) gel polimérico formado submetido a uma pré-calcinação sob atmosfera de $\text{N}_2(\text{g})$ com fluxo de 300 mL/min, realizada em duas etapas:
 - d.1) a partir da temperatura ambiente, a temperatura é aumentada a uma taxa de 10 °C/min até atingir a temperatura de 150 °C, dita temperatura mantida constante por 1 hora;
 - d.2) temperatura elevada a 300 °C, sendo mantida nessa temperatura por 2 horas;
 - e) resfriamento com manutenção do fluxo de nitrogênio;
 - f) pós precursores obtidos são desaglomerados e peneirados e seguem para uma etapa de tratamento térmico em atmosfera de ar, entre 500 a 950 °C, entre 3 a 6 horas, com resfriamento realizado a taxa natural do forno.
2. PRODUTO OBTIDO de acordo com o processo reivindicado em 1, **caracterizado pelo** fato de compreender pós precursores à base de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, de estrutura perovskita dupla.

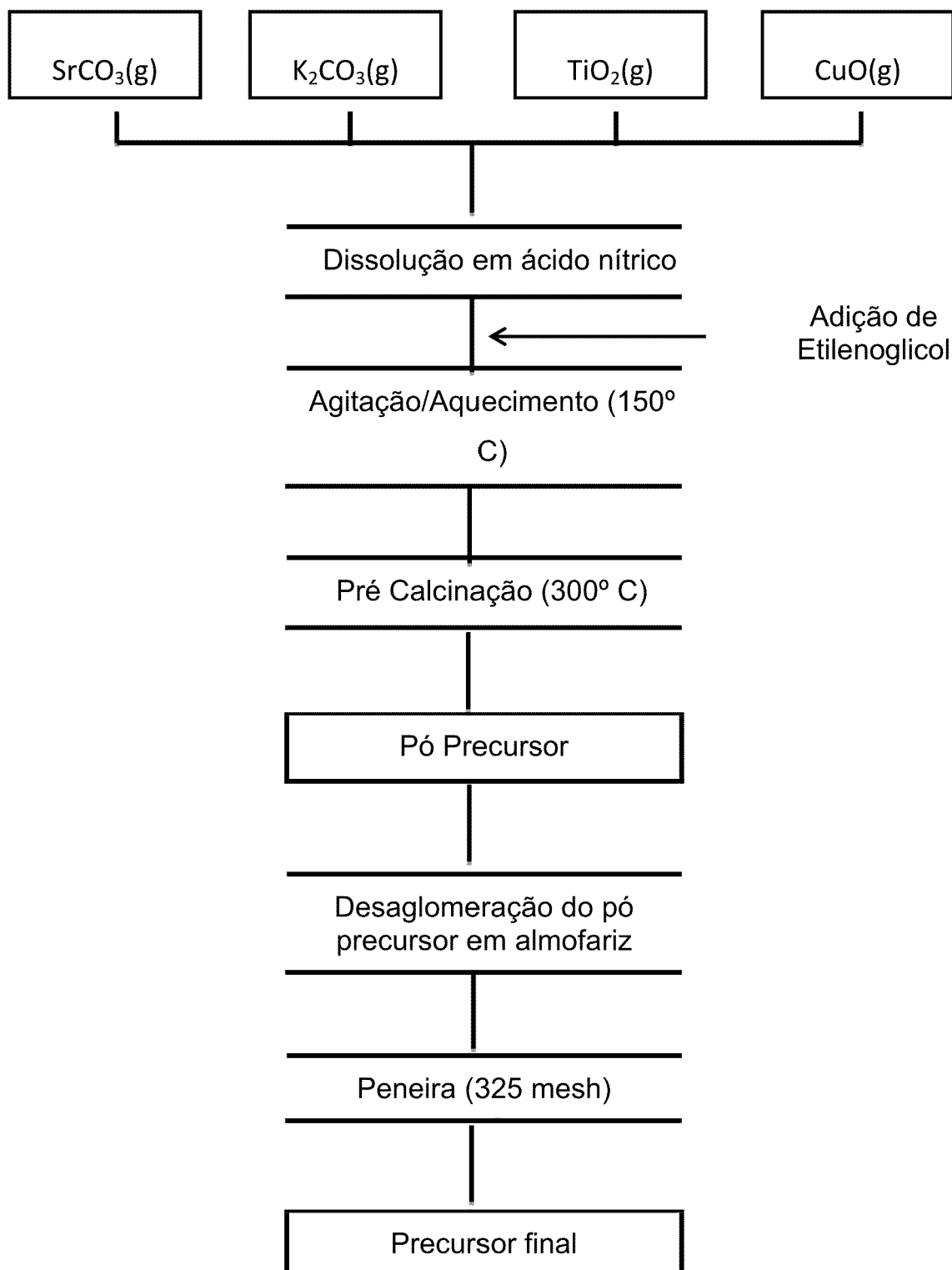


Figura 1

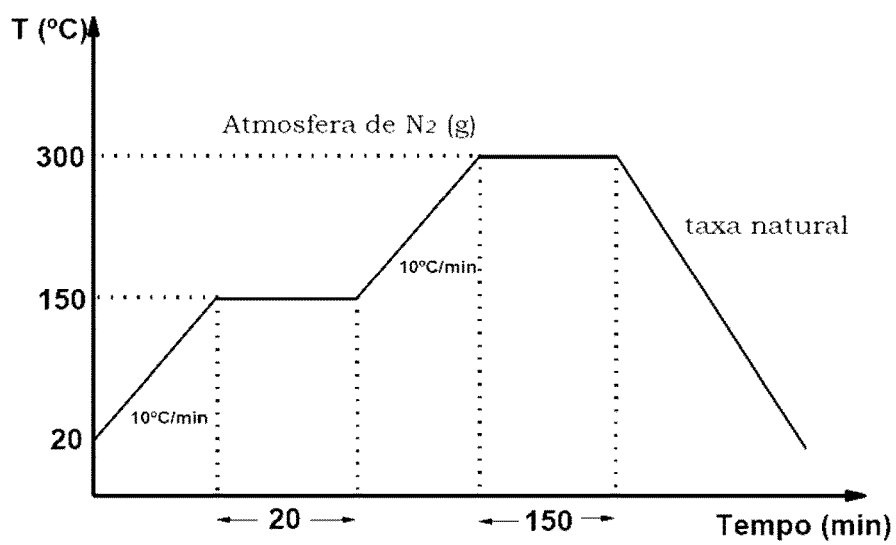


Figura 2

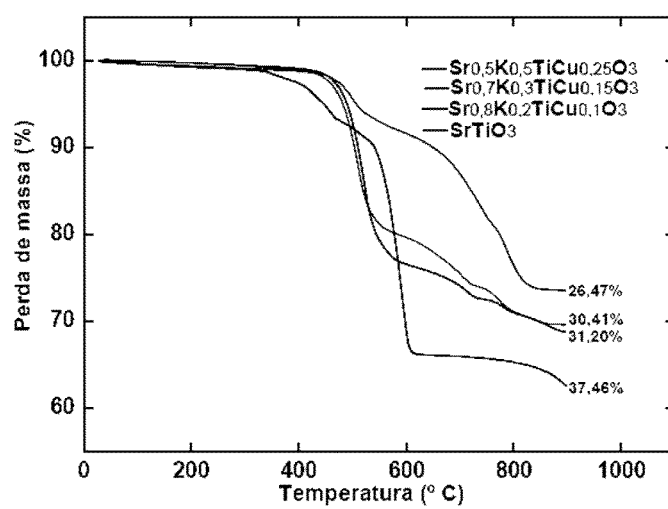


Figura 3A

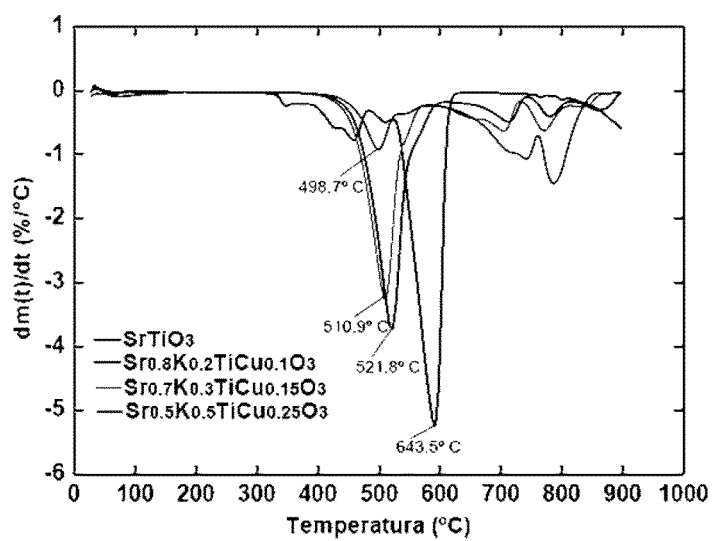


Figura 3B

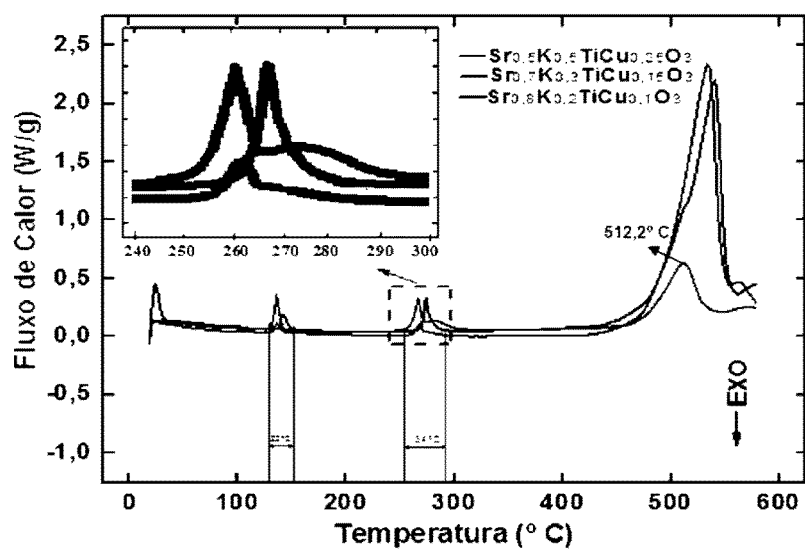


Figura 4

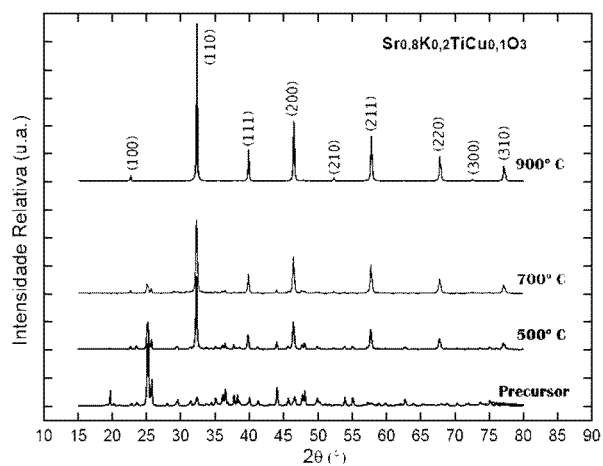


Figura 5

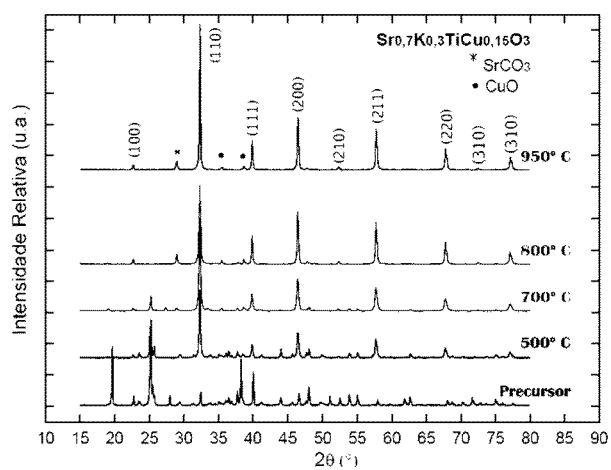


Figura 6

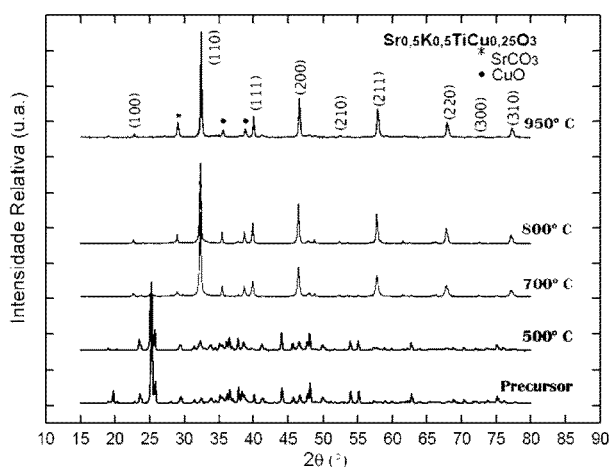


Figura 7

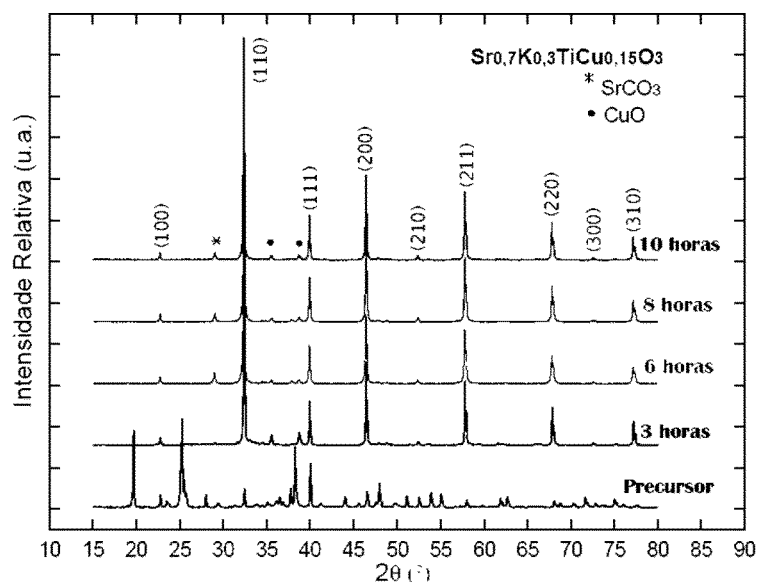


Figura 8

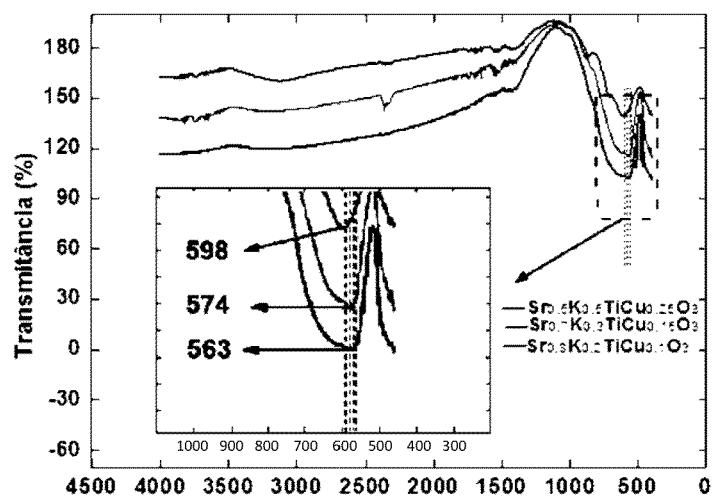


Figura 9

RESUMO**PROCESSO DE OBTENÇÃO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS E
PRODUTO OBTIDO**

É descrita a invenção de um processo de obtenção de catalisadores heterogêneos e o produto obtido à base de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, de estrutura perovskita dupla, mediante rota química utilizando o método poliol modificado.