

RESSALVA

Atendendo solicitação do autor, o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 12/06/2021.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Câmpus de São José do Rio Preto

Bruno dos Santos Potensa

Catalisadores Multifuncionais Baseados em Perovskitas dopadas com
Cobre e Potássio

São José do Rio Preto

2019

Bruno dos Santos Potensa

Catalisadores Multifuncionais Baseados em Perovskitas dopadas com
Cobre e Potássio

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

Orientador: Prof. Dr. Marcos Augusto de Lima Nobre

São José do Rio Preto

2019

P861c Potensa, Bruno dos Santos
Catalisadores Multifuncionais Baseados em Perovskitas
dopadas com Cobre e Potássio / Bruno dos Santos
Potensa. -- São José do Rio Preto, 2019
99 p. : il., tabs., fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista
(Unesp), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas,
São José do Rio Preto
Orientador: Marcos Augusto de Lima Nobre

1. Titanato de Estrôncio. 2. Método Pechini. 3. Cobre.
4. Potássio. 5. Biodiesel. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do
Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto. Dados
fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Bruno dos Santos Potensa

Catalisadores Multifuncionais Baseados em Perovskitas dopadas
com Cobre e Potássio

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

Orientador: Prof. Dr. Marcos Augusto de Lima Nobre

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Marcos Augusto de Lima Nobre
UNESP – Câmpus de Presidente Prudente
Orientador

Prof. Dr. Eduardo Rene Perez González
UNESP – Câmpus de Presidente Prudente

Prof^a. Dr^a. Agda Eunice de Souza
UNESP – Câmpus de Presidente Prudente

Presidente Prudente
12 de Junho de 2019

AGRADECIMENTOS

À Deus por minha vida, por sempre me ouvir e me abençoar. Aos meus pais, Sivaldo e Maria Rosa por sempre me incentivarem a estudar, por todo apoio emocional e financeiro durante todos os anos de graduação e mestrado. Aos meus irmãos Monica e Cristian, e aos meus familiares que sempre me incentivaram.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcos Augusto de Lima Nobre pela orientação desde minha iniciação científica até o mestrado. Por todos os ensinamentos e estímulos em continuar estudando, participar de congressos, contribuições para crescimento do meu currículo profissional.

À Prof. Dr^a. Sylvania Lanfredi, por sempre estar disposta em me ajudar e pelas contribuições em meus trabalhos.

Ao Prof. Dr. Eduardo Rene González Peres, pela parceria no desenvolvimento deste trabalho, disponibilizando seus equipamentos. Por todas as conversas que contribuíram para melhorar este trabalho.

À Prof. Dr. Agda Eunice de Souza, pelas correções e contribuições para melhorar este trabalho. Pela enorme gentileza que sempre me tratou.

À Glenda pelas medidas de microscopia eletrônica de varredura e ao LabMev.

À central de laboratório de Química e aos técnicos, pelo uso dos laboratórios e equipamentos.

Aos meus amigos de Laboratório, Fabiano Praxedes e Túlio Begena pelos bons momentos, conversas, aprendizados, parceria e por toda ajuda. Aos ex-integrantes do laboratório, Leonardo Pecorari e Gabriela Delli Colli, pelos ótimos momentos nos congressos e aprendizados. Ao Gustavo Masson, Milena Thalia, Luis Fernando, Carlos Calixto pela amizade no laboratório. Aos meus amigos de escola Ronaldo Garcia e Natália Ribeiro. Aos meus amigos, Elelan Machado, Thaís Giglio e Mayara Prates pelas conversas no ônibus e bons momentos.

Aos meus amigos da graduação, João Antonio, Alessandro Garcia, Nathalia Oezau, Felipe Canisares, Laís Rigonato, Miriam Furuzhima, Suzane Rosa e demais alunos da turma pelos bons momentos, conversas, estudos em grupos e por tirarem

minhas dúvidas. Ao Dexter Furlan, por ser minha dupla durante toda a graduação. Agradecimento especial a Suzane Rosa, pela enorme ajuda no desenvolvimento deste trabalho e pela amizade. E ao Túlio Begena pelos desenhos das moléculas dos ésteres etílicos.

Ao Programa de Pós Graduação em Química do Ibilce/UNESP. Aos coordenadores do programa e representantes docentes por serem sempre prestativos.

À secretaria Angélica, do departamento de Química e Bioquímica da FCT/UNESP, por todo suporte.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, à qual agradeço.

RESUMO

O SrTiO_3 é um material bastante versátil, com potencial de aplicação em diversas áreas, inclusive na catálise heterogênea. Este trabalho tem como objetivo estudar os compostos SrTiO_3 e $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$, em que $x = 0,10 \leq x \leq 0,50$ e $y = 0,05$, como catalisadores para síntese do biodiesel. Os compostos foram sintetizados pelo método Pechini. A técnica de difração de raios X mostrou a formação da fase perovskita de SrTiO_3 , entretanto os compostos $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$ apresentaram fases secundárias de CuO , $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ e SrCO_3 . Os espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos sintetizados mostraram bandas características da ligação Ti-O e Sr-O, confirmando a formação do SrTiO_3 . A técnica de microscopia eletrônica de varredura mostrou que a morfologia do composto SrTiO_3 e dos compostos dopados é anômala. Todos os compostos estudados mostraram atividade catalítica na síntese do biodiesel via rota etílica, com exceção ao composto SrTiO_3 . O composto $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{Ti}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ apresentou o melhor resultado, com uma conversão de 99%.

Palavras-chave: Titanato de Estrôncio, Método Pechini, Cobre, Potássio, Biodiesel

ABSTRACT

SrTiO₃ is a very versatile material, with potential application in several areas, including heterogeneous catalysis. This work aims to study the compounds SrTiO₃ and Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-δ}, on that $x = 0.10 \leq x \leq 0.50$ and $y = 0.05$, as catalysts for synthesis of biodiesel. Compounds were synthesized by the Pechini method. The X-ray diffraction technique showed the formation of the perovskite phase of SrTiO₃. However, the compounds Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-δ} presented secondary phases of CuO, K₂Ti₈O₁₇ and SrCO₃. The absorption spectra in the infrared region of the synthesized compounds showed characteristic bands of the Ti-O and Sr-O bonding, confirming the formation of the SrTiO₃. The scanning electron microscopy technique showed that the morphology of the SrTiO₃ compound and the doped compounds are anomalous. All the compounds studied showed catalytic activity in the synthesis of biodiesel via ethylic route, with the exception of the SrTiO₃ compound. The compound Sr_{0,7}K_{0,3}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-δ} presented the best result, with a conversion of 99%.

Keywords: Strontium Titanate, Pechini Method, Copper, Potassium, Biodiesel

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Estrutura ideal de uma perovskita tipificada pelo SrTiO_3	17
Figura 2: Principais reações envolvidas no método Pechini	21
Figura 3: Reação de transesterificação de um triacilglicerídeo com metanol	22
Figura 4: Fluxograma do procedimento experimental para a síntese dos óxidos	28
Figura 5: Reator Parr do LQOF	30
Figura 6: Rotaevaporador à vacuo do LQOF	31
Figura 7: Difrátogramas de raios X da amostra SrTiO_3 tratado termicamente a 750°C , 850°C e 950°C , por 3 horas	36
Figura 8: Difrátogramas de raios X da amostra $\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{Ti}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ tratado termicamente a 750°C , 850°C e 950°C , por 3 horas, onde $x = 0,1$ e $y = 0,05$	37
Figura 9: Difrátogramas de raios X da amostra $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{Ti}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ tratado termicamente a 750°C , 850°C e 950°C , por 3 horas, onde $x = 0,2$ e $y = 0,05$	37
Figura 10: Difrátogramas de raios X da amostra $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{Ti}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ tratado termicamente a 750°C , 850°C e 950°C , por 3 horas, onde $x = 0,3$ e $y = 0,05$	38
Figura 11: Difrátogramas de raios X da amostra $\text{Sr}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{Ti}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ tratado termicamente a 750°C , 850°C e 950°C , por 3 horas, onde $x = 0,4$ e $y = 0,05$	38
Figura 12: Difrátogramas de raios X da amostra $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{Ti}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ tratado termicamente a 750°C , 850°C e 950°C , por 3 horas, onde $x = 0,5$ e $y = 0,05$	39
Figura 13: Difrátograma com refinamento estrutural pelo método de Rietveld do SrTiO_3 calcinado a 750°C , por 3 horas, em atmosfera de ar	42
Figura 14: Difrátograma com refinamento estrutural pelo método de Rietveld do SrTiO_3 calcinado a 850°C por 3 horas, em atmosfera de ar	42
Figura 15: Difrátograma com refinamento estrutural pelo método de Rietveld do SrTiO_3 calcinado a 950°C por 3 horas, em atmosfera de ar	43
Figura 16: Representação esquemática da célula unitária do SrTiO_3 sintetizado neste trabalho	47

Figura 17: Evolução do tamanho de cristalito dos pós de SrTiO ₃ e Sr _{1-x} K _x Ti _{1-y} Cu _y O _{3-δ} em função da temperatura de calcinação	51
Figura 18: Espectro vibracional na região do infravermelho, modo transmitância, da amostra SrTiO ₃	52
Figura 19: Espectro vibracional na região do infravermelho, modo transmitância, da amostra Sr _{0,9} K _{0,1} Ti _{0,95} Cu _{0,05} O _{3-δ}	53
Figura 20: Espectro vibracional na região do infravermelho, modo transmitância, da amostra Sr _{0,8} K _{0,2} Ti _{0,95} Cu _{0,05} O _{3-δ}	53
Figura 21: Espectro vibracional na região do infravermelho, modo transmitância, da amostra Sr _{0,7} K _{0,3} Ti _{0,95} Cu _{0,05} O _{3-δ}	54
Figura 22: Espectro vibracional na região do infravermelho, modo transmitância, da amostra Sr _{0,6} K _{0,4} Ti _{0,95} Cu _{0,05} O _{3-δ}	54
Figura 23: Espectro vibracional na região do infravermelho, modo transmitância, da amostra Sr _{0,5} K _{0,5} Ti _{0,95} Cu _{0,05} O _{3-δ}	55
Figura 24: Micrografias eletrônicas de varredura dos pós calcinados à 750°C por 3 horas, (a) SrTiO ₃ , (b) Sr _{0,9} K _{0,1} Ti _{0,95} Cu _{0,05} O _{3-δ} , (c) Sr _{0,8} K _{0,2} Ti _{0,95} Cu _{0,05} O _{3-δ} , (d) Sr _{0,7} K _{0,3} Ti _{0,95} Cu _{0,05} O _{3-δ} , (e) Sr _{0,6} K _{0,4} Ti _{0,95} Cu _{0,05} O _{3-δ} e (f) Sr _{0,5} K _{0,5} Ti _{0,95} Cu _{0,05} O _{3-δ}	57
Figura 25: Micrografias eletrônicas de varredura dos pós calcinados à 850°C por 3 horas, (a) SrTiO ₃ , (b) Sr _{0,9} K _{0,1} Ti _{0,95} Cu _{0,05} O _{3-δ} , (c) Sr _{0,8} K _{0,2} Ti _{0,95} Cu _{0,05} O _{3-δ} , (d) Sr _{0,7} K _{0,3} Ti _{0,95} Cu _{0,05} O _{3-δ} , (e) Sr _{0,6} K _{0,4} Ti _{0,95} Cu _{0,05} O _{3-δ} e (f) Sr _{0,5} K _{0,5} Ti _{0,95} Cu _{0,05} O _{3-δ}	58
Figura 26: Micrografias eletrônicas de varredura dos pós calcinados à 950°C por 3 horas, (a) SrTiO ₃ , (b) Sr _{0,9} K _{0,1} Ti _{0,95} Cu _{0,05} O _{3-δ} , (c) Sr _{0,8} K _{0,2} Ti _{0,95} Cu _{0,05} O _{3-δ} , (d) Sr _{0,7} K _{0,3} Ti _{0,95} Cu _{0,05} O _{3-δ} , (e) Sr _{0,6} K _{0,4} Ti _{0,95} Cu _{0,05} O _{3-δ} e (f) Sr _{0,5} K _{0,5} Ti _{0,95} Cu _{0,05} O _{3-δ}	59
Figura 27: Mudança de coloração da solução do indicador alaranjado de metila na presença dos catalisadores (1) SrTiO ₃ , (2) Sr _{0,9} K _{0,1} Ti _{0,95} Cu _{0,05} O _{3-δ} , (3) Sr _{0,8} K _{0,2} Ti _{0,95} Cu _{0,05} O _{3-δ} , (4) Sr _{0,7} K _{0,3} Ti _{0,95} Cu _{0,05} O _{3-δ} , (5) Sr _{0,6} K _{0,4} Ti _{0,95} Cu _{0,05} O _{3-δ} e (6) Sr _{0,5} K _{0,5} Ti _{0,95} Cu _{0,05} O _{3-δ} e em (0) sem catalisador, como padrão	62
Figura 28: Mudança de coloração da solução do indicador vermelho neutro na presença dos catalisadores (1) SrTiO ₃ , (2) Sr _{0,9} K _{0,1} Ti _{0,95} Cu _{0,05} O _{3-δ} , (3) Sr _{0,8} K _{0,2} Ti _{0,95} Cu _{0,05} O _{3-δ} , (4)	

$\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{Ti}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$, (5) $\text{Sr}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{Ti}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ e (6) $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{Ti}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ e em (0) sem catalisador, como padrão63

Figura 29: Mudança de coloração da solução do indicador fenolftaleína na presença dos catalisadores (1) SrTiO_3 , (2) $\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{Ti}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$, (3) $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{Ti}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$, (4) $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{Ti}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$, (5) $\text{Sr}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{Ti}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ e (6) $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{Ti}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ e em (0) sem catalisador, como padrão64

Figura 30: Mudança de coloração da solução do indicador azul de timol na presença dos catalisadores (1) SrTiO_3 , (2) $\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{Ti}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$, (3) $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{Ti}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$, (4) $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{Ti}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$, (5) $\text{Sr}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{Ti}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ e (6) $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{Ti}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ e em (0) sem catalisador, como padrão65

Figura 31: Mudança de coloração da solução do indicador alizarina na presença dos catalisadores (1) SrTiO_3 , (2) $\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{Ti}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$, (3) $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{Ti}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$, (4) $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{Ti}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$, (5) $\text{Sr}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{Ti}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ e (6) $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{Ti}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ e em (0) sem catalisador, como padrão66

Figura 32: Cromatograma de GC-MS do biodiesel etílico68

Figura 33: Espectro de massas do Palmitato de etila (C16:0)69

Figura 34: Espectro de massas do Estearato de etila (C18:0)70

Figura 35: Espectro de massas do Oleato de etila (C18:1)70

Figura 36: Espectro de massas do Linoleato de etila (C18:2)71

Figura 37: Espectro de massas do Linolenato de etila (C18:3)71

Figura 38: Rearranjo de McLafferty para ésteres etílicos de cadeia linear72

Figura 39: Representação da estrutura geométrica do éster Palmitato de etila73

Figura 40: Representação da estrutura geométrica do éster Estearato de etila73

Figura 41: Representação da estrutura geométrica do éster Oleato de etila73

Figura 42: Representação da estrutura geométrica do éster Linoleato de etila74

Figura 43: Representação da estrutura geométrica do éster Linolenato de etila74

Figura 44: Produtos da reação de transesterificação do óleo de soja e álcool etílico a) antes de rotaevaporar o excesso de álcool b) após rotaevaporar o excesso de álcool	76
Figura 45: Cromatogramas dos ésteres de biodiesel etílico obtido a partir do catalisador SrTiO ₃ calcinado nas temperaturas de 750°C, 850°C e 950°C, por 3 horas	77
Figura 46: Cromatogramas dos ésteres de biodiesel etílico obtido a partir do catalisador Sr _{0,9} K _{0,1} Ti _{0,95} Cu _{0,05} O _{3-δ} calcinado nas temperaturas de 750°C, 850°C e 950°C, por 3 horas	78
Figura 47: Cromatogramas dos ésteres de biodiesel etílico obtido a partir do catalisador Sr _{0,8} K _{0,2} Ti _{0,95} Cu _{0,05} O _{3-δ} calcinado nas temperaturas de 750°C, 850°C e 950°C, por 3 horas	79
Figura 48: Cromatogramas dos ésteres de biodiesel etílico obtido a partir do catalisador Sr _{0,7} K _{0,3} Ti _{0,95} Cu _{0,05} O _{3-δ} calcinado nas temperaturas de 750°C, 850°C e 950°C, por 3 horas	80
Figura 49: Cromatogramas dos ésteres de biodiesel etílico obtido a partir do catalisador Sr _{0,6} K _{0,4} Ti _{0,95} Cu _{0,05} O _{3-δ} calcinado nas temperaturas de 750°C, 850°C e 950°C, por 3 horas	81
Figura 50: Cromatogramas dos ésteres de biodiesel etílico obtido a partir do catalisador Sr _{0,5} K _{0,5} Ti _{0,95} Cu _{0,05} O _{3-δ} calcinado nas temperaturas de 750°C, 850°C e 950°C, por 3 horas	82
Figura 51: Curva analítica de Oleato de Etila	84
Figura 52: Efeito da temperatura de calcinação sobre o rendimento da síntese do biodiesel	87
Figura 53: Efeito da dopagem de potássio na estrutura do SrTiO ₃ sobre rendimento da síntese do biodiesel	87
Figura 54: Cromatogramas dos ésteres de biodiesel etílico obtido a partir dos catalisadores CuO e K ₂ Ti ₈ O ₁₇ calcinado nas temperaturas de 850°C por 3 horas	89
Figura 55: Ficha JCPDS: 35-0734 do SrTiO ₃	97
Figura 56: Ficha JCPDS: 80-1917 do CuO	97
Figura 57: Ficha JCPDS: 41-1100 do K ₂ Ti ₈ O ₁₇	98

Figura 58: Ficha JCPDS: 05-0418 do SrCO₃98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes Precusores utilizados para a síntese dos pós de SrTiO_3 e $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$	26
Tabela 2: Dados estruturais e índices de refinamento do SrTiO_3 calcinado a 750°C por 3 horas	44
Tabela 3: Principais índices de refinamento obtidos para o SrTiO_3 calcinado nas temperaturas de 750 , 850 e 950°C , por 3 horas	45
Tabela 4: Parâmetro de rede e volume de célula do SrTiO_3 obtido nas temperaturas de 750°C , 850°C e 950°C	45
Tabela 5: Posições de Wyckoff e atômicas para o SrTiO_3	46
Tabela 6: Distância interatômicas das ligações Ti-O em função da temperatura de calcinação do SrTiO_3	47
Tabela 7: Fator de tolerância dos pós de SrTiO_3 e $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$	48
Tabela 8: Tamanhos médio de Cristalitos dos pós de SrTiO_3 e $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$ calcinados na temperatura de 750°C	49
Tabela 9: Tamanhos médio de Cristalitos dos pós de SrTiO_3 e $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$ calcinados na temperatura de 850°C	50
Tabela 10: Tamanhos médio de Cristalitos dos pós de SrTiO_3 e $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$ calcinados na temperatura de 950°C	50
Tabela 11: Atribuição de bandas para o SrTiO_3 e $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$	55
Tabela 12: Indicadores de Hammett e mudança de coloração em função do pH	61
Tabela 13: Tempos de retenção e massa molecular de ésteres etílicos	69
Tabela 14: Rendimento da reação de transesterificação na presença dos catalisadores SrTiO_3 e do $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$, calcinados na temperatura de 750°C	85
Tabela 15: Rendimento da reação de transesterificação na presença dos catalisadores SrTiO_3 e do $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$, calcinados na temperatura de 850°C	86
Tabela 16: Rendimento da reação de transesterificação na presença dos catalisadores SrTiO_3 e do $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$, calcinados na temperatura de 950°C	86

LISTA DE SÍMBOLOS

A – Cátion A

B – Cátion B

X – Ânion X

O – Ânion Oxigênio

NC – Número de Coordenação

rA – Raio iônico do cátion A

rB – Raio iônico do cátion B

rO – Raio iônico do ânion oxigênio

t – Fator de Tolerância de Goidsmidt

a – Parâmetro de rede a

AC – Ácido Cítrico

M – Metal

EG – Etileno Glicol

n – Número inteiro que determina a ordem de reflexão

d – Distância interplanar

θ – Ângulo tetra

DRX – Difração de raios X

K – Constante de proporcionalidade , (0,9 para pós)

D – Tamanho médio de cristalito

λ – Comprimento de Onda da radiação

β – Largura média a meia altura

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	17
1.1. Propriedades Catalíticas das Perovskitas.....	19
1.2. Síntese de Perovskitas.....	20
1.3. Método Pechini.....	21
1.4. Síntese do biodiesel.....	22
1.5. Perovskitas na síntese do biodiesel.....	23
2. Objetivos.....	25
2.1 Objetivo geral.....	25
2.2 Objetivos Específicos.....	25
3. Materiais e Métodos.....	26
3.1. Síntese dos Titanatos.....	26
3.2 Síntese do biodiesel.....	29
4. Técnicas de Caracterização.....	31
4.1 Difração de raios X.....	31
4.2 Refinamento estrutural pelo Método Rietveld.....	32
4.3 Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do infravermelho.....	33
4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	33
4.5 Determinação da basicidade dos catalisadores usando indicadores de Hammett.....	34
4.6 Cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas (GC-MS).....	34
4.7 Cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID).....	35
5. Resultados.....	36
5.1 Análise por Difração de raios X do SrTiO_3 e $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$	36
5.2 Refinamento estrutural do SrTiO_3	41
5.3. Fator de Tolerância dos pós de SrTiO_3 e $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$	48
5.4. Evolução do tamanho de cristalito dos pós de SrTiO_3 e $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$	49
5.5 Caracterização das ligações química por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho dos pós de SrTiO_3 e $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$	52

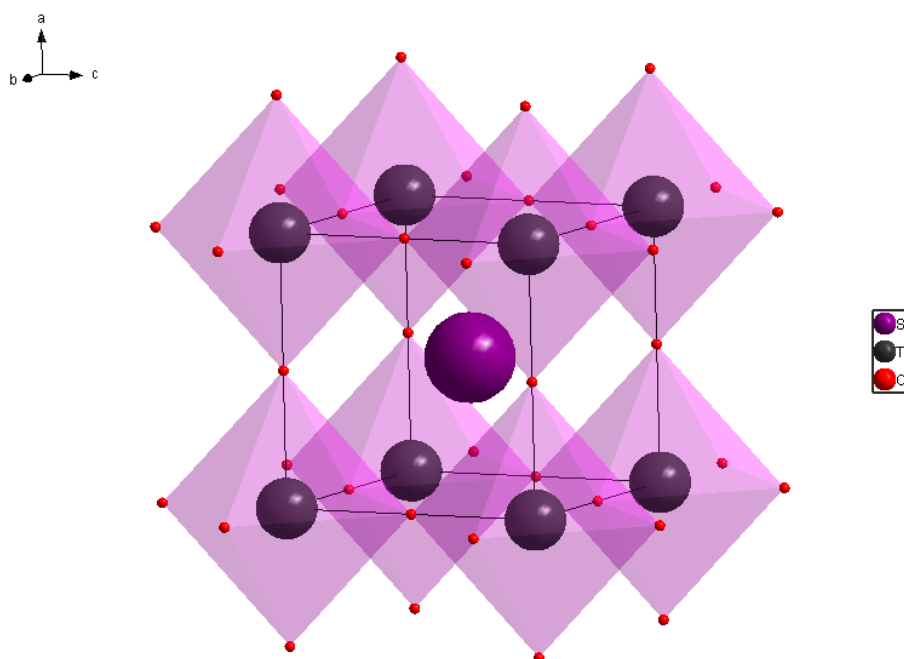
5.6 Caracterização morfológica dos pós de SrTiO_3 e $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$ por microscopia eletrônica de varredura	56
5.7 Determinação da basicidade dos catalisadores usando indicadores de Hammett.	61
5.8 Caracterização dos biodieseis por cromatografia gasosa acoplada com espectrômetro de massas (GC-MS)	67
5.9 Caracterização dos biodieseis por cromatografia gasosa por ionização de chama (GC-FID)	75
6. Conclusões.....	90
Referências	91
Anexo A – Ficha JCPDS	97

1. INTRODUÇÃO

Perovskita são óxidos mistos que estão atraindo muito interesse científico e de aplicação, devido às suas propriedades catalíticas, elétricas, magnéticas e óticas [1]. O termo perovskita representa um grupo de compostos com estrutura cristalina semelhante ao mineral CaTiO_3 . O titanato de cálcio foi o primeiro mineral descoberto nesta família estrutural, que foi nomeada perovskita em homenagem ao mineralogista russo Lev Perovskite. Compostos de estrutura perovskita têm uma fórmula geral de ABX_3 , onde A e B são dois cátions e X um ânion, geralmente oxigênio [2].

A estrutura perovskita ideal tem um arranjo muito simples de íons que é ilustrado na Figura 1. A estrutura é isométrica, cúbica e típica do material SrTiO_3 com $a=3,905 \text{ \AA}$ e grupo espacial Pm-3m . Os átomos de Ti estão localizados nos cantos e os átomos de Sr no centro do cubo. Os átomos de oxigênio estão localizados nos centros das doze bordas no cubo, formando cadeias de canto compartilhadas de octaedros de TiO_6 , que se estende em três dimensões. Os octaedros de TiO_6 são perfeitos com ângulos de 90° e seis ligações de Ti-O iguais a $1,952 \text{ \AA}$. Cada átomo de Sr é cercado por 12 átomos de Oxigênio equidistantes a $2,761 \text{ \AA}$, formando um dodecaedro SrO_{12} [3].

Figura 1: Estrutura ideal de uma perovskita tipificada pelo SrTiO_3 .



Fonte: Elaborado pelo Autor

Na estrutura perovskita, o cátion A pode ser um lantanídeo, metal alcalino ou alcalino terroso, enquanto o cátion B é um metal de transição de configuração eletrônica 3d, 4d ou 5d. Considerando as valências possíveis dos cátions A e B, e a eletro-neutralidade da estrutura, diferentes distribuições de carga podem ser encontradas, tais como: $A^{+1}B^{+5}O_3$, $A^{+2}B^{+4}O_3$ ou $A^{+3}B^{+3}O_3$. Como tal, mais de 90% dos elementos metálicos da tabela periódica podem formar compostos de estrutura perovskita [4].

A estrutura perovskita pode adotar uma ampla gama de diferentes composições, mudando tanto o cátion A quanto o cátion B, ou substituindo parcialmente cada cátion por outros cátions de mesma valência ou de valências diferentes, resultando em uma fórmula geral $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y O_{3\pm\delta}$, para ajustar suas propriedades redox e de superfície, sendo esta uma das vantagens desta estrutura. Entretanto, a deficiência de cátions A ou B, ou de ânions de oxigênio resultam em perovskitas defeituosas. A não estequiometria em perovskitas tem sido altamente discutida. As vacâncias aniônicas de oxigênio são muito mais comuns que as vacâncias catiônicas e as vacâncias de cátions A são muito comuns que as vacâncias de cátion B [4].

A estabilidade da estrutura perovskita, depende diretamente das restrições geométricas das cavidades octaédricas e dodecaédricas. O cátion que ocupa o sítio A deve ser maior que o cátion do sítio B, e para um octaedro estável BO_6 , o raio iônico do cátion B deve ser maior que 0,51 Å e o raio iônico do cátion A deve ser maior que 0,9 Å [4,5]. Em uma estrutura perovskita ideal, os átomos estão ligados um aos outros, a distância de B-O é igual $a/2$ (a é comprimento da célula unitária, conhecido como parâmetro de rede), enquanto a distância de A-O é $a/\sqrt{2}$ e a relação entre os raios iônicos se sustenta pela equação (1) [6].

$$rA + rO = \sqrt{2}(rB + rA) \quad (1)$$

Entretanto, essa regra não é obedecida para todos os compostos ABO_3 . Como uma medida do desvio da estrutura cúbica ideal, Goldsmidt introduziu um fator de tolerância t, dado pela equação (2) [7].

$$t = \frac{(rA + rO)}{\sqrt{2}(rB + rO)} \quad (2)$$

Para uma estrutura estável, o fator de tolerância adequado deve situar-se entre 0,75 e 1 para uma combinação adequada de A e B. Nesses casos, a estrutura cúbica

pode ser distorcida em simetrias tetragonais, romboédricas ou outras menores [7]. Fatores de tolerância maiores que 1 são mais propensos a formas compostas perovskita não ideais e instáveis. O fator de tolerância é útil para prever o grau de substituição de cátions A e B permitido, pois tais substituições levariam a desvio estrutura e até destruir a estrutura da matriz [5].

1.1. Propriedades Catalíticas das Perovskitas

Os óxidos do tipo perovskita têm propriedades importantes na ferroeletricidade, piezoeletrecidade, dieletricidade, ferromagnetismo e multiferroicos [8]. As perovskitas preparadas na escala nanométrica têm despertado bastante interesse devido às suas excelentes atividades catalíticas superiores a compostos de metais de transição e até de metais nobres [4].

Os óxidos de estrutura perovskita representam um dos sistemas de óxido misto mais estudado no campo da catálise heterogênea. Os primeiros estudos catalíticos sobre perovskitas foram publicados no início da década de 1970, relatando propriedades catalíticas excepcionais em reações de oxidação e redução de NO [4].

Hoje em dia, as perovskitas são, de fato, consideradas alternativas para os metais do grupo da platina em várias aplicações, devido à sua facilidade de síntese e baixo custo, e extraordinária capacidade da estrutura para acomodar uma ampla gama de substituições, permitindo adaptar suas propriedades visando suas aplicações [4].

A área superficial disponível desempenha um papel importante em aplicações em catálise. Os esforços desenvolvidos visam aumentar a área superficial dos óxidos, resultando em uma série de rotas de síntese de perovskita [4].

As diferentes propriedades das perovskitas e sua atividade catalítica são altamente afetadas pelo método de síntese, condições de calcinação (tempo, atmosfera, temperatura) e substituições nos sítios A ou B. As substituições parciais dos sítios A e B afetam altamente a atividade catalítica das perovskitas, devido à modificação do estado de oxidação, geração de vacâncias de oxigênio, a mobilidade da rede de oxigênio e a formação de defeitos estruturais [6,8].

A ligação entre os íons metálicos do sítio B e os íons de oxigênio pode ser usada para determinar os caracteres básicos de perovskitas, como resultado, o sítio B é responsável pela atividade catalítica da perovskita. Portanto, a substituição parcial do cátion B por outros metais M em $AB_{1-y}M_yO_3$ exibirão propriedades de ambos os metais: o metal principal B e o dopante M [6,8].

Diferentes cátions com diferentes raios iônicos e cargas podem ser hospedados nos sítios A e B da perovskita, assim muitos estudos podem ser realizados para utilização de perovskitas dopadas em várias aplicações. Quantidades variáveis de diferentes defeitos estruturais e eletrônicos da rede podem ser acomodadas na estrutura perovskita como resultado de sua não estequiometria. Os óxidos de estrutura perovskita podem ser amplamente utilizados como catalisadores na indústria, exibindo propriedades de estado sólido, superfície e propriedades morfológicas adequadas [4].

1.2. Síntese de Perovskitas

O método convencional de reação em estado sólido (método cerâmico) foi amplamente utilizado para produzir óxidos de perovskita, geralmente formada em altas temperaturas [7]. O método consiste na mistura de óxidos e carbonatos dos cátions precursores, seguido de um tratamento térmico a alta temperatura, geralmente acima de 1000°C e por muitas horas para permitir a mobilidade dos cátions através dos grãos para formar a estrutura cristalina [9].

Perovskitas com maiores áreas de superfície são necessárias para aplicações relacionadas à adsorção. Os esforços têm sido dedicados à síntese de perovskitas em temperaturas mais baixas e posoridade melhorada [7]. As rotas de co-precipitação e sol-gel surgiram como alternativas de processamento para pós cerâmicos, incluindo alguns compostos de perovskita. A síntese de várias compostos de estruturas de perovskita tem estado sob estudo extensivo por processamento de micro-ondas [7].

No método de co-precipitação, soluções de cations são misturadas e é adicionado um agente precipitante, para formação de um precipitado. Em seguida, o precipitado é filtrado, lavado e feito um tratamento térmico para obter a estrutura cristalina [9]. Certos aspectos de novidade são inerentes a essas técnicas, que estão associadas ao controle de aspectos físicos, tais como tamanho, o estado de agregação e pureza dos compostos produzidos [7].

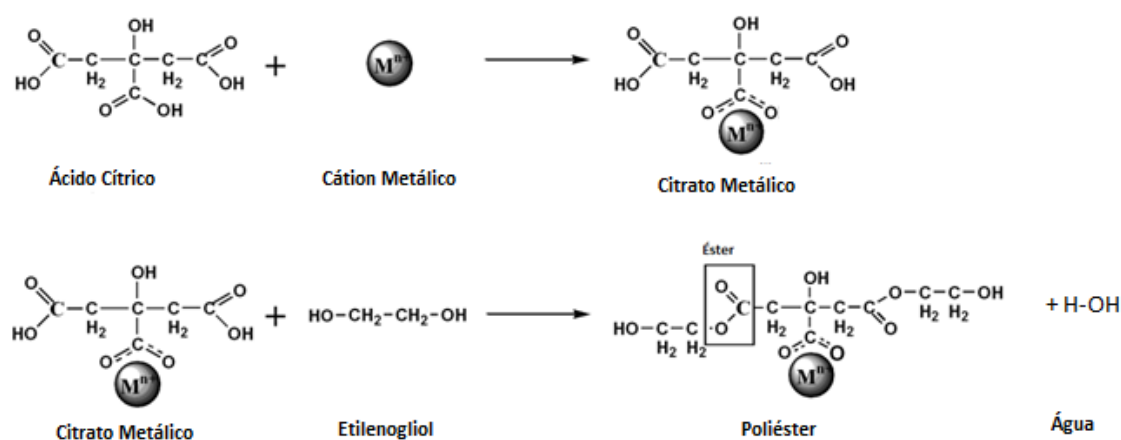
No processamento “sol-gel”, o passo de cristalização ocorre a temperaturas de calcinação muito inferiores às associadas à preparação da mesma fase cristalina através do processo em estado sólido [7]. Uma variedade de métodos sol-gel são usados para preparar perovskitas, incluindo o método Pechini, que tornou-se muito utilizado pela sua versatilidade [9]. Neste trabalho, será utilizado o método Pechini para a síntese dos óxidos de estrutura perovskita, descrito no próximo item.

1.3. Método Pechini

O Método de Precursores Poliméricos foi desenvolvido e patenteado por Magio Pechini, o método ficou mais conhecido como Método Pechini [10]. O Método Pechini é um dos métodos de síntese de óxidos multicomponentes, apresentando composição química homogênea e controle de estequiometria, promissor para obtenção de pós nanométricos [11].

O método Pechini baseia-se na formação de um quelato entre cátions metálicos, dissolvidos como sais em uma solução aquosa, com um ácido hidroxicarboxílico, sendo o ácido cítrico um dos mais utilizados. Os cátions são quelados, formando citratos metálicos e em seguida, um poliálcool é adicionado, sendo o etileno glicol um dos mais utilizados, dando início a uma reação de esterificação, resultado em um poliéster e água como produtos [12,13]. A Figura 2 mostra as reações envolvidas no método Pechini.

Figura 2: Principais reações envolvidas no método Pechini.



Fonte: Adaptado da referência [13]

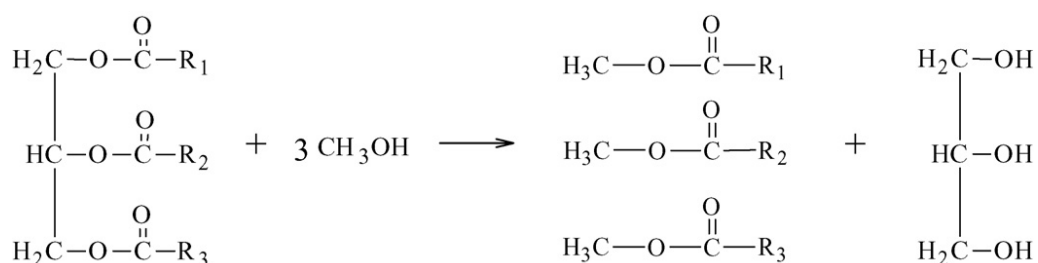
A reação entre o citrato metálico e o etileno glicol começa em temperaturas acima de 100°C, resultando na formação de um gel polimérico de elevada viscosidade, este polímero orgânico ramificado contém os cátions uniformemente distribuídos na rede [14,15]. Na etapa posterior, realiza-se a calcinação deste polímero em temperaturas próximas de 300-350°C, sendo decomposto em CO₂ e H₂O. Ainda nessa etapa, a matéria orgânica não foi totalmente decomposta. A calcinação em temperaturas elevadas acima de 500°C promove a decomposição da matéria orgânica residual e cristalização dos produtos na forma de óxido [12].

1.4. Síntese do biodiesel

É de amplo interesse comercial, tecnológico e científico a busca por alternativas energéticas aos derivados combustíveis do petróleo. Dentre as alternativas e propostas na atualidade, o biodiesel é uma das mais promissoras. O biodiesel é considerado um combustível alternativo ao diesel convencional pelas suas características semelhantes e tornou-se mais atraente que o diesel, por causa dos seus benefícios ambientais, tais como: é produzido a partir de fontes renováveis como óleos vegetais ou gorduras animais, é biodegradável, não tóxico e baixa emissão de poluentes em comparação ao diesel [16,17,18,19].

Este biocombustível é constituído de ésteres alquílicos de ácidos graxos e, tradicionalmente é produzido através de uma reação de transesterificação de óleos e gorduras com álcool [20,21]. A reação de transesterificação de um triacilglicerídeo com metanol é mostrada na Figura 3.

Figura 3: Reação de transesterificação de um triacilglicerídeo com metanol.



Fonte: Referência [22]

A reação de transesterificação convencional utiliza-se a catálise homogênea, geralmente na presença de uma base forte (KOH ou NaOH) ou ácidos fortes (H_2SO_4), detendo grande parte da aplicação industrial devido ao baixo custo dos catalisadores, maior velocidade de reação e por proporcionar alto rendimento na produção de ésteres. Porém, esses catalisadores homogêneos são bastante sensíveis à presença de ácidos graxos livres e água, devido à possibilidade de formar sabão. A catálise heterogênea mostra vantagens específicas na síntese do biodiesel [22, 23].

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 [24]. 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.

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. O uso de metais não tóxicos e sistemas catalíticos eficientes e recicláveis têm sido um grande desafio [24].

1.5. Perovskitas na síntese do biodiesel

Vários tipos de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel podem ser encontrados na literatura, dentre eles óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos, óxidos de metais de transição, zeólitas básicas e ácidas, heteropoli-ácidos, zircônia e sílica funcionalizadas, hidrocálcites, metais alcalinos terroso em suportes porosos, dentre outros [25,26].

Muitos catalisadores à base de óxidos mistos de estrutura perovskita também tem sido estudados para catalisar reações de transesterificação de óleos vegetais com álcoois de cadeia curta para obtenção do biodiesel. Sendo estes catalisadores heterogêneos, poderiam melhorar os métodos de síntese de biodiesel e diminuir os custos com relação aos catalisadores homogêneos, pois eles são muito fáceis de separar dos produtos líquidos, não corrosivos, reutilizáveis, etc [25,26].

Uma série de óxidos de estrutura perovskita contendo Ca, como CaTiO_3 , CaZrO_3 e CaMnO_3 foram sintetizados e investigados na síntese do biodiesel a partir de óleo de girassol e metanol. Os resultados mostraram que os óxidos monofásicos não apresentaram atividade catalítica, apenas na presença de CaO. O estudo mostrou que CaO pode influenciar fortemente na atividade catalítica, se ignorado, pode levar a uma interpretação errônea [27,28].

Titanato de cálcio dopado com sódio de estequiometria $\text{Ca}_{0,9}\text{Na}_{0,1}\text{TiO}_{3-\delta}$ foi investigado na reação de transesterificação do óleo de comelina com metanol. O catalisador $\text{Ca}_{0,9}\text{Na}_{0,1}\text{TiO}_{3-\delta}$ converteu 93% do óleo em biodiesel, na reação com 6% em massa de catalisador, razão molar de 36:1 de óleo/metanol e tempo de reação de 8 horas. O estudo mostrou que $\text{Ca}_{0,9}\text{Na}_{0,1}\text{TiO}_{3-\delta}$ possui alta basicidade e alta atividade catalítica para a síntese do biodiesel em comparação ao CaTiO_3 [29].

Zirconato de estrôncio, SrZrO_3 , sintetizado pelo método de citrato também foi investigado na reação de transesterificação. O teor de éster do biodiesel produzido foi de 98% para a reação entre o óleo de soja e metanol na proporção molar de 12:1, 3% em massa de catalisador, temperatura de 60°C e tempo reacional de 3 horas [30].

Em nosso grupo de pesquisa, LaCCeF, já foi realizado uma investigação da síntese do biodiesel a partir da perovskita, $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{TiCu}_{x/2}\text{O}_3$, preparado pelo método Poliol Modificado. O catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ foi o mais eficiente para a obtenção do biodiesel apresentando uma elevada conversão em torno de 99%, com 15% em massa de catalisador, tempo de 8 horas e uma razão molar de 40:1 álcool/óleo. O estudo gerou uma patente para os autores F. Stort, M. A. L. Nobre, S. Lanfredi, intitulada em “Processo de obtenção de catalisadores heterogêneos e produto obtido” [31].

Também no grupo, já foi feito uma análise do potencial catalítico do titanato de cálcio dopado com cobre e potássio, $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ na síntese do biodiesel a partir do óleo de soja e etanol, na razão molar de 40:1, temperatura de reação de 78°C, tempo de 8 horas e 15% em massa de catalisador. O rendimento da reação foi de 97%, considerado um material promissor para a síntese do biodiesel [32].

6. Conclusões

O método Pechini mostrou-se adequado para a preparação de pós de SrTiO_3 monofásicos. Os titanatos dopados com cobre e potássio apresentaram fases secundárias de CuO , $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ e SrCO_3 . Observou-se que carga e o raio iônico dos cátions dopantes influenciam nesse processo de segregação. Constatou-se que substituições iguais ou superiores a 20% em mol de Sr por K, bem como substituições iguais a 5% em mol de Ti por Cu excedem o limite de solubilidade. Todos os valores de fator de tolerância calculados para as amostras de $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$ são maiores que 1, conseqüentemente é esperada uma pequena expansão da célula unitária.

Observou que a dopagem de cobre e potássio na estrutura do SrTiO_3 favoreceu o crescimento do tamanho de cristalito. As análises por espectroscopia de absorção na região do infravermelho dos pós sintetizados mostrou a presença de bandas relacionadas ao grupo M-O, tal como Sr-O e Ti-O, confirmando a formação das fases cristalinas.

A técnica de microscopia eletrônica de varredura mostrou que os pós de SrTiO_3 e dos pós dopados com cobre e potássio, possuem morfologias anômalas, com formatos distintos e bastante aglomerados. A basicidade dos materiais foi determinada utilizando indicadores de Hammett, em que observou-se que a superfície do SrTiO_3 é neutra e dos materiais dopados é básica e aumenta em função da dopagem.

A partir da espectrometria de massas, foi possível identificar os ésteres etílicos, sendo eles: o palmitato de etila, estearato de etila, oleato de etila, linoleato de etila e linolenato de etila. As amostras de SrTiO_3 não apresentaram atividade catalítica para a síntese do biodiesel. Os resultados indicam que a dopagem de cobre e potássio na estrutura hospedeira do SrTiO_3 contribuiu para o desenvolvimento da propriedade catalítica, podendo estar relacionada com a basicidade.

As amostras de $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$ compõem um novo conjunto de óxidos catalisadores para a síntese do biodiesel. O maior rendimento da reação, foi observado para o catalisador $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{Ti}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$, sendo igual a 99%, calcinado a 850°C , sendo bastante promissor devido ao alto valor de conversão, presença de sítios básicos e por suas partículas apresentarem estruturas irregulares, que podem favorecer a reação catalítica.

Referências

- [1] X. F. Sun, S. Komiyama, Y. Ando. Anomalous damping of phonon thermal transport in lightly Y- or Eu-doped La₂CuO₄ single crystals. *Physica C*; 388-389: 355-356 (2003).
- [2] HWANG, J; RAO, R. R; GIORDANO, L; KATAYAMA, Y; YU, Y; SHAO-HORN, Y. Perovskites in catalysis and electrocatalysis. *Science* **358**, 751-756, 2017.
- [3] BHALLA, A. S; GUO, R; ROY, R. The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology. *Mat Res Innovat* **4**, 3-26, 2000.
- [4] ROYER, S; DUPREZ, D; CAN, F; COURTOIS, X; BATIOT-DUPEYRAT, C; LAASSIRI, S; ALAMDARI, H. Perovskites as substitutes of noble metals for heterogeneous catalysis: dream or reality. *Chemical Reviews* **114**, 10292-10368, 2014.
- [5] ZHU, J; LI, H; ZHONG, L; XIAO, P; XU, X; YANG, X; ZHAO, Z; LI, J. Perovskite oxides: Preparation, Characterizations and applications in heterogeneous catalysis. *ACS Catal.* **4** (9), 2917-2940, 2014.
- [6] PEÑA, M. A; FIERRO, J. L. G. Chemical structures and performance of perovskite oxides. *Chemical Reviews* **101**, 1981-2017, 2001.
- [7] LABHASETWAR, N; SARAVANAN, G; MEGARAJAN, S. K; MANWAR, N; KHOBRAGADE, R; DOGGALI, P; GRASSET, F. Perovskite-type catalytic materials for environmental applications. *Sci. Technol. Adv. Mater* **16**, 1-13, 2015.
- [8] TEJUCA, L. G; FIERRO, J. L.G; TASCÓN, J. M. D. Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides. *Adv Catalys.* **36**, 237-328, 1989.
- [9] ATHAYDE, D. A; SOUZA, D. F; SILVA, A. M. A; VASCONCELOS, D; NUNES, E. H. M; COSTA, J. C. D. Review of perovskite ceramic synthesis and membrane preparation methods. *Ceramics International* **42**, 6555–6571, 2016
- [10] PECHINI, M. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. U.S. Patente, N° 3330697, 1997.
- [11] COSTA, A. C. F. M; VILAR, M. A; LIRA, H. L; KIMINARI, R. H. G. A. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂. *Cerâmica*, **52**, 324, 255-259, 2006.
- [12] LAZEREVIC, Z. Z; VIJATOVIC, M; DOHCEVIC-MITROVIC, Z; ROMCEVIC, Z. R; ROMCEVIC, M. J; PAUNOVIC, N; STOKANOVIC, B. D. The characterization of the barium titanate ceramic powders prepared by the Pechini type reaction route and mechanically assisted synthesis. *Journal of the European Ceramic Society*, **30**, 623-628. 2009.

- [13] LEE, H; LONG, M; BAE, S; LEE, H; PARK, K; KIM, K. A novel approach to preparing nano-size Co₃O₄-coated Ni powder by the Pechini method for MCFC cathodes. *J. Mater. Chem.*, **13**, 2626–2632, 2003.
- [14] NOBRE, M. A. L; LONGO, E; LEITE, E. R; VARELA, J. A. Synthesis and sintering of ultra fine NaNbO₃, powder of polymeric precursors, *Materials Letters*, **28**, 215-220, 1996;
- [15] LEITE, E. R; NOBRE, M. A. L; CEGUEIRA, M; LONGO, E; VARELA, J. A. Particle growth calcination of polycation oxides synthesis by the Polymeric Precursors Method. *Journal of American Ceramic Society*, **80**, 2649-2657, 1997;
- [16] LIN, C-H; LIN, H-A; HUN, L-B. Hung, Fuel structure and properties of biodiesel produced by peroxidation process, *Fuel*, **85**, 1743–1749, 2006.
- [17] DORADO, M. P; BALLESTORES, E; ARNAL, J. M; GÓMEZ, J; LÓPEZ, F. J. Exhaust emissions from a diesel engine fueled with transesterified waste olive oil, *Fuel*, **82**, 1311–1315, 2003.
- [18] MEHER, L. C; SAGAR, D. V; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **10**, 248–268, 2006.
- [19] ARANSIOLA, E. F; OJUMU, T. V; OYEKOLA, O. O; MADZIMBAMUTO, T. F; IKHU-OMEREGBE, D. I. O. A Review of Current Technology for Biodiesel Production: State of the Art. *Biomass and Bioenergy*, **61**, 276-297, 2014.
- [20] GERPEN, J. V. Biodiesel processing and production. *Fuel Process Technol*, **86**, 1097–1107, 2005.
- [21] KISS, A. A; DIMIAN, A. C; ROTHENBERG, G. Solid acid catalysts for biodiesel production-towards sustainable energy. *Adv Synth Catal*, **348**, 75–81, 2006.
- [22] YAN, S; SALLEY, S. O; NG, K. Y. S. Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, **353**, 203–212, 2009.
- [23] MURUGESAN, A; UMARANI, C; CHINNUSAMY, T. R; KRISHNAN, M; SUBRAMANIAN, R; NEDUZCHEZHAIN, N. Production and analysis of bio-diesel from non-edible oils - a review. *Renew. Sustain. Energy Ver*, **13**, 825–834, 2009.
- [24] GONÇALVEZ, A. M; LIMA-CORRÊA, R. A. B; ASSAF, J. M; NOGUEIRA, A. R. A. Lithium and calcium based perovskite type oxides for ethylic transesterification. *Catalysis Today*, **279**, 177–186, 2017.

- [25] ZABETI, M; DAUD, W. M. A; AROUA, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. *Fuel Processing Technology*, **90**, 770–777, 2009.
- [26] LEE, A. F; BENNETT, J. A; MANAYIL, J. C; WILSON, K. Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification. *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 7887–7916, 2014.
- [27] KAWASHIMA, A; MATSUBARA, K; HONDA, K. Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production. *Bioresource Technology*, **99**, 3439–3443, 2008.
- [28] KESIC, Z; LUKIC, I; ZDUKIC, M; JOVALEKIC, C; VELJKOVIC, V; SKALA, D. Assessment of CaTiO_3 , CaMnO_3 , CaZrO_3 and $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ perovskites as heterogeneous base catalysts for biodiesel synthesis. *Fuel Processing Technology*, **143**, 162–168, 2016.
- [29] MAN, L-F; WONG, W. T; YUNG, K-F. Alkali Hydrothermal Synthesis of $\text{Na}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{TiO}_3$ Nanorods as Heterogeneous Catalyst for Transesterification of Camelina Sativa Oil to Biodiesel. *Journal of Cluster Science*, **23**, 873–884, 2012.
- [30] LIMA, J. R. O; GHANI, Y. A; SILVA, R. B; BATISTA, F. M. C; BINI, R. A; VARANDA, L. C; OLIVEIRA, J. E. Strontium zirconate heterogeneous catalyst for biodiesel production: Synthesis, characterization and catalytic activity evaluation. *Applied Catalysis A: General*, **445-446**, 76–82, 2012.
- [31] STORT, F. NOBRE, M. A. L; LANFREDI, S. Processo de obtenção de catalisadores heterogêneos e produto obtido. Brasil. N°: 1020150017650. 2015.
- [32] STORTI, F; NOBRE, M. A. L; LANFREFFI, S. Analysis of Catalytic Potential of a New Heterogeneous Catalyst in the Preparation of Biodiesel. *Materials Science Forum*, **912**, 207–211, 2018.
- [33] EWING, G. W. Métodos Instrumentais de Análise Química. Estados Unidos: Edgard Blucer LTDA, 1972.
- [34] CULLITY, B. D. Diffraction II: Intensities Of Diffracted Beams. In: *Elements of Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, INC. – 2. Ed. 1978.
- [35] JADE 8 PLUS, XRD Pattern Processing and Identification Program, Materials Data, Inc. 1995-2007.
- [36] RIETVELD, H. M.; A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*. **2**, 65-71, 1969.

- [37] YOUNG, R. A. WILES, D. B. Profile Shape Functions in Rietveld Refinements. *J. Appl. Cryst.* **15**, 430-438, 1982.
- [38] GONZÁLEZ, E. R. P. Processo de obtenção de biodiesel utilizando óleo fusel. Brasil, 2018.
- [39] KULAGIN, N. A; LANDAR, S. V; LITVINOV, L. A; TOLOK, I. V. Spectra and radiation stability of SrTiO₃ single-crystals activated with 3d and 4f ions. *Optika I Spektroskopiya*, **50**, 888-892, 1981.
- [40] LÓPEZ-SUÁREZ, F. E; BUENO-LÓPEZ, A; ILLÁN-GÓMEZ, M. A; TRAWCZYNSKI, J. Potassium-copper perovskite catalysts for mild temperature diesel soot combustion. *Applied Catalysis A: General*, **485**, 214–221, 2014.
- [41] COLETTA, V. C; MARCOS, F. C. F; NOGUEIRA, F. G. E; BERNARDI, M. I. B; MICHALOWICZ, A; GONÇALVES, R. V; MASTELARO, V. R. In situ study of copper reduction in SrTi_{1-x}Cu_xO₃ nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **18**, 2070–2079, 2016.
- [42] BIALOBOK, B; TRAWCZYNSKI, J; RZADKI, T; MISTA, W; ZAWADZKI, M. Catalytic combustion of soot over alkali doped SrTiO₃. *Catalysis Today*, **119**, 278–285, 2007.
- [43] URA, B; TRAWCZYNSKI, J; KOTARBA, A; BIENIASZ, W; ILLÁN-GÓMEZ, M. J; BUENO-LÓPEZ, A; LÓPEZ-SUÁREZ, F. E. Effect of potassium addition on catalytic activity of SrTiO₃ catalyst for diesel soot combustion. *Applied Catalysis B: Environmental*, **101**, 169–175, 2011.
- [44] ZHAO, P; FENG, N; FANG F; LIU, G; CHEN, L; MENG, J; GUAN, G. Facile synthesis of three-dimensional ordered macroporous Sr_{1-x}K_xTiO₃ perovskites with enhanced catalytic activity for soot combustion. *Catalysis Science & Technology*, **8**, 5462-5472, 2018.
- [45] GAO, Y; ZHANG, T; GUO, Q; GAO, L. Enhanced Photodecomposition of Methylene Blue in Water with Sr_{1-x}K_xTiO_{3-δ}@PC-polyHIPEs under UV and Visible Light. *Journal of Chemistry*, **2018**, 1–10, 2018.
- [46] URA, B; TRAWCZYNSKI, J; ZAWADZKI, M; GOMEZ, M. J. I; LÓPEZ, A. B; SUÁREZ, F. E. L. Sr_{1-x}K_xTiO₃ catalysts for diesel soot combustion. *Catalysis Today*, **176**, 169–172, 2011.

- [47] LI, Y; ZHANG, W; ZHENG, Y; CHEN, J; YU, B; LIU, M. Controlling cation segregation in perovskitebased electrodes for high electro-catalytic activity and durability. *Chem. Soc. Rev.*, **46**, 6345, 2017.
- [48] CARVAJAL, J. R. N. A introduction to the program FullProf 2000 (version Match, 2010), Setup_Fullprof_Suite_Marc10.exe. Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS) CEA/Saclay, France. Plataforma Windows.
- [49] PETZELDT, J; OSTAPCHUK, I; GREGORA, I; RYCHETSKY, S; HOFFMANN-EIFERT, S; PRONIN, A. V; YUZUK, Y; GORSHUNOV, B. P; KAMBA, S; BOYTUN, V; POKORNY, J; SAVINOV, M; POROKNOSKYY, V; RAFAJA, D; VANE, P; ALMEIDA, A; CHAVES, M. R; VOLKOV, A. A; DRESSEL, M; WASER, R. Dielectric, infrared, and Raman response of undoped SrTiO₃ ceramics: evidence of polar grain boundaries. *Physical Review B*, **64**, 1-8, 2001.
- [50] JAYABAL, P; SASIREKHA, V; MAYANDI, V; JEGANATHAN, K; RAMAKRISHMAN, V. A facile hydrothermal synthesis of SrTiO₃ for dye sensitized solar cell application. *Journal of Alloys and Compounds*, **586**, 456–461, 2014.
- [51] ALVAREZ, S.P.P. Catalizadores del tipo perovskite para la oxidación de CO y gas natural. Tese (Doutorado em Química e Física Aplicada), Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias, 1999.
- [52] ATTFIELD, J.P. A' cation control of perovskite properties. *Crystal Engineering*, **5**, 427-438, 2002.
- [53] DJAJA, N. F; MONTJA, D. A; SALEH, R. Effect of Cobalt Doping on Structural, Optical, and Magnetic Properties of ZnO Nanoparticles Synthesized by Coprecipitation Method *Adv. Mater. Phys. Chem.*, **3**, 33, 2013.
- [54] GEORGE, C. N; THOMAS, J. K; JOSE, R; HUMAR, H. P; SURESH, M. K; KUMAR, V. R; WARIAR, P. R. S; KOSHY, J. Synthesis and characterization of nanocrystalline strontium titanate through a modified combustion method and its sintering and dielectric properties. *Journal of Alloys and Compounds*, **486**, 711–715, 2009.
- [55] VIRUTHAGIRI, G; PRAVEEN, P; MUGUNDAN, S; GOPINATHAN, E. Synthesis and Characterization of Pure and Nickel Doped SrTiO₃ Nanoparticles via Solid State Reaction Route. *Indian Journal of Advances in Chemical Science*, **1**, 132-138, 2013.

- [56] LEITE, E. R; SOUZA, C. M. G; LONGO, E; VARELA, J. A. Influence of polymerization on the synthesis of SrTiO₃: Part I. Characteristics of the polymeric precursors and their thermal decomposition. *Ceramics International*, **21**, 143–152, 1995.
- [57] GRESKOVICH, C; LAY, K. W. Grain Growth in Very Porous Al₂O₃ Compacts. *Journal of the American Ceramic Society*, **55**, 142–146, 1972.
- [58] SIMÕES, J. P. Caracterização da assinatura espectral de biodieseis e sua correlação com propriedades relevantes de combustíveis. Monografia apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2007.
- [59] PAIANO, M. da Silva. Síntese e modificação química de biodiesel para formação de epóxidos e carbonatos cíclicos com potencial biodegradabilidade. Dissertação de mestrado em Ciência dos Materiais, 2015.
- [60] POTENSA, S. P; LANFREDI, L; NOBRE, M. A. L. Investigação do Potencial Catalítico do Titanato de Estrôncio Dopado com Cobre e Potássio na Preparação do Biodiesel por Rota Etilica. In: 61° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Gramado – RS, 2017.