



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

Fernando Storti

Desempenho Catalítico de Óxidos Multifuncionais Sintetizados  
por Spray Pirólise para a Obtenção de Biodiesel: Investigação  
Estrutural

São José do Rio Preto  
2019

Fernando Storti

Desempenho Catalítico de Óxidos Multifuncionais Sintetizados  
por Spray Pirólise para a Obtenção de Biodiesel: Investigação  
Estrutural

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

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Silvania Lanfredi Nobre

São José do Rio Preto  
2019

S886d

Storti, Fernando

Desempenho Catalítico de Óxidos Multifuncionais Sintetizados por Spray Pirólise para a Obtenção de Biodiesel: Investigação Estrutural / Fernando Storti. -- São José do Rio Preto, 2019

175 p. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto

Orientadora: Silvania Lanfredi

1. Biodiesel. 2. Catalisadores. 3. Perovskitas. 4. Meio Ambiente. 5. Catálise Heterogênea. 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.

Fernando Storti

Desempenho Catalítico de Óxidos Multifuncionais Sintetizados  
por Spray Pirólise para a Obtenção de Biodiesel: Investigação  
Estrutural

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

Comissão Examinadora

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sylvania Lanfredi Nobre  
UNESP – Câmpus de Presidente Prudente  
Orientadora

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Maria Pires  
UNESP – Câmpus de Presidente Prudente

Prof. Dr. Luiz Henrique Dall’Antonia  
UEL – Câmpus de Londrina

Profa. Dra. Patrícia Alessandra Antunes  
UNOESTE – Câmpus de Presidente Prudente

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

Presidente Prudente  
30 de Abril de 2019.

## DEDICATÓRIA

“Dedico esse trabalho aos meus pais Severínio Arsênio Storti e Ivone de Oliveira Storti, pelo amor que os coube a mim. A minha esposa Cássia por todo apoio oferecido. A minha irmã, pela manifestação de confraternidade. À minha orientadora Prof<sup>a</sup>: Dr<sup>a</sup>: Sylvania Lanfredi Nobre e Prof. Dr. Marcos Augusto de Lima Nobre, pela oportunidade e confiança e a todos os caros amigos.”

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus pela magnanimidade vida, pela mercê da saúde física, intelectual e espiritual e a todo amparo proporcionados a mim e a todas as pessoas envolvidas direta e indiretamente na realização desse trabalho.

Gostaria de agradecer imensamente a minha orientadora, Professora Doutora: Silvania Lanfredi Nobre e ao Professor Doutor: Marcos Augusto de Lima Nobre, pela forma extremamente profissional que conduziram os trabalhos, pela credibilidade e confiança deposita em mim, pelo companheirismo e amizade e pelas profícuas discussões em torno dos resultados desse trabalho.

Agradeço aos meus pais Severínio e Ivone, minha irmã Kênia, que sempre me apoiaram com amor, carinho e compreensão e acreditaram na minha diligência e comprometimento.

Agradeço a minha Esposa Cássia Perez de Barros, pelo carinho, atenção e compreensão envolvidos durante todo processo desse trabalho.

A Professora Doutora Ana Maria Pires, pela presteza e atenção transmitidas em nossa convivência e pelas contribuições desde o processo de mestrado.

Ao Professor Doutor Luiz Henrique Dall' Antonia, pelo aceite em participar da comissão da banca de defesa desta tese.

A Professora Doutora Agda Eunice de Souza Albas, pelo aceite em participar da comissão da banca de defesa desta tese.

A Professora Doutora Patrícia Antunes, pela presteza e orientação prestadas neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Eduardo Renê Perez Gonzáles, pela colaboração com o equipamento de Cromatografia Gasosa, a sua aluna mestranda Suzi, pela interpretação e ajuda na determinação dos resultados. Dep. Física, Química e Biologia da UNESP-Presidente Prudente.

A Professora Doutora Daniela Martins Fernandes de Oliveira, pelo aceite em participar da comissão da banca de defesa desta tese.

A Professora Doutora Renata Ayres Rocha, pelo aceite em participar da comissão da banca de defesa desta tese.

Ao Professor Doutor Sergio Antônio Marques de Lima, pelo aceite em participar da comissão da banca de defesa desta tese.

## Resumo

Neste trabalho foram investigados a síntese, por Spray Pirólise, e a caracterização de catalisadores heterogêneos de estrutura perovskita para obtenção de biodiesel via rota etílica. Em uma primeira etapa foram sintetizados nanopós à base de titanatos de estequiometria  $\text{CaTiO}_3$  e das soluções sólidas de  $\text{Ca}_{1-x}\text{K}_x\text{TiCu}_{x/2}\text{O}_3$ , onde  $x = 0,10 \leq x \leq 0,50$ , de estrutura perovskita. Esta síntese é baseada na pirólise de um aerossol produzida por pulverização ultrassônica. A otimização dos parâmetros necessários à obtenção de partículas nanoestruturadas e de suas soluções sólidas foi investigada por difração de raios X, com o refinamento dos parâmetros estruturais pelo método realizado de Rietveld, considerando o grupo espacial Pbnm. As partículas também foram caracterizadas por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (I.V.), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), onde foi possível observar a forma das partículas. As imagens da microscopia eletrônica de transmissão mostraram partículas esféricas com tamanho entre 0,1 e 0,7  $\mu\text{m}$ . A investigação dos sítios ácidos/básicos foi realizado pelo método de indicadores Hammett, o qual evidenciou a presença de sítios com maior força básica, com o aumento da adição de cátions K e Cu na estrutura perovskita. A análise da atividade catalítica dos pós sintetizados, na obtenção de biodiesel oriundo de óleos vegetais, foi avaliada em função da temperatura, tempo do catalisador na mistura reacional, pressão, razão molar e quantidade de catalisador. Os produtos obtidos foram avaliados e calculado o grau de conversão por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG-SM). O catalisador com estequiometria  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  foi o mais eficiente, para a obtenção do biodiesel, apresentando uma elevada conversão na reação de transesterificação, em torno de 89%, a 120° C e pressão de 40 bar. O catalisador  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  foi lavado e regenerado em forno a 600° C por 3 horas e após 3 ciclos, apresentou uma conversão de 83,2 % no primeiro ciclo, 75,9 no segundo ciclo e 71,2 % no terceiro ciclo.

Palavras-chave: Titanato de Cálcio, Perovskita, Catálise Heterogênea, Caracterização Estrutural, Biodiesel.



## ABSTRACT

*In this work the synthesis, by Spray Pyrolysis, and the characterization of heterogeneous catalysts of perovskite structure to obtain biodiesel via ethyl route were investigated. In a first step, nanopoids based on  $\text{CaTiO}_3$  stoichiometry titanates and  $\text{Ca}_{1-x}\text{K}_x\text{TiCu}_{x/2}\text{O}_3$  solid solutions were synthesized, where  $x = 0.10 \leq x \leq 0.50$ , with perovskite structure. This synthesis is based on the pyrolysis of an aerosol produced by ultrasonic spraying. The optimization of the parameters required to obtain nanostructured particles and their solid solutions was investigated by X-ray diffraction, with the refinement of the structural parameters by the Rietveld method, considering the space group  $Pbnm$ . The particles were also characterized by infrared absorption spectroscopy (IR), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), where it was possible to observe the shape of the particles. Transmission electron microscopy images showed spherical particles ranging in size from 0.1 to 0.7  $\mu\text{m}$ . The investigation of the acid / base sites was performed by Hammett method, which showed the presence of sites with higher basic force, with the increase of the addition of K and Cu cations in the perovskite structure. The analysis of the catalytic activity of the synthesized powders in the biodiesel production from vegetable oils was evaluated as a function of temperature, catalyst time in the reaction mixture, pressure, molar ratio and amount of catalyst. The obtained products were evaluated and the degree of conversion by gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS) was calculated. The catalyst with stoichiometry  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  was the most efficient for obtaining the biodiesel, presenting a high conversion in the transesterification reaction, around 89%, at 120° C and a pressure of 40 bar. The catalyst  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  was washed and regenerated in a furnace at 600 ° C for 3 hours and after 3 cycles, presented a conversion of 83.2% in the first cycle, 75.9% in the second cycle and 71.2% in the third cycle.*

*Key words: Calcium Titanate, Perovskite, Heterogeneous Catalysis, Structural Characterization, Biodiesel.*

## Lista de Figuras

- Figura 1:** a) Estrutura do tipo perovskita. b) Visão lateral do octaedro  $\text{BO}_6$  com o átomo B deslocado da posição central ao longo do eixo "c". c) Estrutura cristalina da perovskita ortorrômbica  $\text{ABX}_3$ . Nota-se os dois diferentes ângulos B-X-B e o "titing" do octaedro. **23**
- Figura 2:** Estrutura tipo perovskita dupla. **26**
- Figura 3:** Representação esquemática do defeito de Schottky em uma rede bidimensional quadrada de estequiometria  $\text{ABO}_3$ . **28**
- Figura 4:** Representação esquemática do defeito de Frenkel em uma rede bidimensional quadrada com estequiometria de estequiometria  $\text{ABO}_3$  **29**
- Figura 5:** Representação esquemática do defeito de antisítio numa rede bidimensional quadrada de estequiometria  $\text{AO}_3$ . **30**
- Figura 6:** Reação de transesterificação. **39**
- Figura 7:** Mecanismo de transesterificação catalisada por bases. Sequência de três reações consecutivas e reversíveis. **41**
- Figura 8:** Sistema de Spray Pirólise. **49**
- Figura 9:** Etapas do processo de Pirólise. **50**
- Figura 10:** Esquema de Montagem Experimental. **51**
- Figura 11:** Fluxograma de variáveis de pós. **52**
- Figura 12:** Fluxograma simplificado para a produção do biodiesel pelo processo de transesterificação. **54**
- Figura 13:** Reator Parr. **55**
- Figura 14:** Fluxograma com as variáveis de síntese na obtenção do biodiesel. **56**
- Figura 15:** Difrátogramas a raios X dos pós de  $\text{CaTiO}_3$  obtidos em concentração da solução precursora de  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$  e fluxo de ar de  $3 \text{ L min}^{-1}$ , a diferentes temperaturas. **69**
- Figura 16:** Difrátogramas de raios X dos pós de  $\text{CaTiO}_3$  obtidos em concentração da solução precursora a  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  e fluxo de ar de  $3 \text{ L min}^{-1}$ , a diferentes temperaturas. **69**

- Figura 17:** Difrátogramas de raios X dos pós de  $\text{CaTiO}_3$  obtidos em concentração da solução precursora a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e fluxo de ar de  $3 \text{ L min}^{-1}$ , a diferentes temperaturas. **70**
- Figura 18:** Difrátogramas de raios X dos pós de  $\text{CaTiO}_3$  obtidos em concentração da solução precursora a  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , a  $850^\circ \text{ C}$  com fluxos de ar de  $3 \text{ L min}^{-1}$  e  $5 \text{ L min}^{-1}$ . **72**
- Figura 19:** Difrátogramas de raios X dos pós de  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$  obtidos em concentração da solução precursora a  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$  e fluxo de ar de  $3 \text{ L min}^{-1}$ , a diferentes temperaturas. **73**
- Figura 20:** Difrátogramas de raios X dos pós de  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$  obtidos em concentração da solução precursora a  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  e fluxo de ar de  $3 \text{ L min}^{-1}$ , a diferentes temperaturas. **73**
- Figura 21:** Difrátogramas de raios X dos pós de  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$  obtidos em concentração da solução precursora a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e fluxo de ar de  $3 \text{ L min}^{-1}$ , a diferentes temperaturas. **74**
- Figura 22:** Difrátogramas de raios X dos pós de  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  obtidos em concentração da solução precursora a  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , com fluxo de ar de  $3 \text{ L min}^{-1}$ , a diferentes temperaturas. **75**
- Figura 23:** Difrátogramas de raios X dos pós de  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  obtidos em concentração da solução precursora a  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , com fluxo de ar de  $3 \text{ L min}^{-1}$ , a diferentes temperaturas. **75**
- Figura 24:** Difrátogramas de raios X dos pós de  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$  obtidos em concentração da solução precursora a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , com fluxo de ar de  $3 \text{ L min}^{-1}$ , a diferentes temperaturas. **76**
- Figura 25:** Difrátogramas de raios X dos pós de  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$  obtidos em concentração da solução precursora a  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , com fluxo de ar de  $3 \text{ L min}^{-1}$ , a diferentes temperaturas. **77**
- Figura 26:** Difrátogramas de raios X dos pós de  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$  obtidos em concentração da solução precursora a  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , com fluxo de ar de  $3 \text{ L min}^{-1}$ , a diferentes temperaturas. **77**

- Figura 27:** Difractogramas de raios X dos pós de  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$  obtidos em concentração da solução precursora a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , com fluxo de ar de  $3\text{L min}^{-1}$ , a diferentes temperaturas. **78**
- Figura 28:** Soluções precursoras a  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$  e pós sintetizados em temperatura de  $750^\circ \text{C}$ , com fluxo de ar de  $3\text{L min}^{-1}$ . (a)  $\text{CaTiO}_3$ , (b)  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ , (c)  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  e (d)  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ . **79**
- Figura 29:** Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó  $\text{CaTiO}_3$  obtido a partir da concentração da solução precursora a  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , com fluxo de ar de  $3\text{L min}^{-1}$ , e temperatura de  $850^\circ \text{C}$ . **80**
- Figura 30:** Célula unitária do  $\text{CaTiO}_3$  (b) distância das ligações ao longo do plano (0 0 1). **82**
- Figura 31:** Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$  obtido a partir da concentração da solução precursora a  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$  e fluxo de ar de  $3\text{L min}^{-1}$ , e temperatura de  $850^\circ \text{C}$ . **83**
- Figura 32:** Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  obtido a partir da concentração da solução precursora a  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$  e fluxo de ar de  $3\text{L min}^{-1}$ , e temperatura de  $850^\circ \text{C}$ . **84**
- Figura 33:** Espectros de absorção na região do infravermelho dos pós de  $\text{CaTiO}_3$ , sintetizados em temperaturas de  $750^\circ \text{C}$  e  $850^\circ \text{C}$ , com concentração da solução precursora a  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$  e fluxo de arraste de  $3\text{L min}^{-1}$ . **90**
- Figura 34:** Espectros de absorção na região do infravermelho dos pós de  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  e  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ , sintetizados em temperatura de  $750^\circ \text{C}$  e  $850^\circ \text{C}$ , com concentração da solução precursora a  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$  em fluxo de ar de  $3\text{L min}^{-1}$ . **91**
- Figura 35:** Espectros de absorção na região do infravermelho dos pós de  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  e  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$  sintetizados em temperatura de  $850^\circ \text{C}$ , com concentração de solução precursora a  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$  em fluxo de ar de  $3\text{L min}^{-1}$ . **92**
- Figura 36:** Imagens obtidas por MEV dos pós de  $\text{CaTiO}_3$ , com concentração da solução precursora a (a)  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , (b)  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , (c)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , sintetizados em temperatura de  $750^\circ \text{C}$ , com fluxo de ar de  $3\text{L min}^{-1}$  e ampliação de  $15.00\text{KX}$ . **95**

- Figura 37:** Imagens obtidas por MEV dos pós de  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , obtidos com concentração da solução precursora a (a)  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , (b)  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , (c)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , sintetizados em temperatura de  $750^\circ \text{ C}$ , com fluxo de ar de  $3\text{L min}^{-1}$  e ampliação de  $15.00\text{KX}$ . **96**
- Figura 38:** Imagens obtidas por MEV dos pós de  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , obtidos com concentração da solução precursora a (a)  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , (b)  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , (c)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , sintetizados em temperatura de  $750^\circ \text{ C}$ , com fluxo de ar de  $3\text{L min}^{-1}$  e ampliação de  $15.00\text{KX}$ . **97**
- Figura 39:** Imagens obtidas por MEV dos pós de  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ , com concentração da solução precursora a (a)  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , (b)  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , (c)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , sintetizados em temperatura de  $750^\circ \text{ C}$ , com fluxo de ar de  $3\text{L min}^{-1}$  e ampliação de  $15.00\text{KX}$ . **98**
- Figura 40:** Imagens obtidas por MEV dos pós de  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , com concentração da solução precursora a (a)  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , (b)  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , (c)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , sintetizados em temperaturas de (a)  $750^\circ \text{ C}$ , (b)  $800^\circ \text{ C}$  e (c)  $850^\circ \text{ C}$ , com fluxo de ar de  $3\text{L min}^{-1}$  e ampliação de  $15.00\text{KX}$ . **100**
- Figura 41:** Imagens obtidas por MET dos pós de  $\text{CaTiO}_3$ , com concentração da solução precursora a  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , sintetizados em temperatura de  $750^\circ \text{ C}$  e fluxo de ar de  $3\text{L min}^{-1}$ . **101**
- Figura 42:** Imagens obtidas por MET dos pós de  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ , com concentração da solução precursora a  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , sintetizados em temperatura de  $750^\circ \text{ C}$ , com fluxo de ar de  $3\text{L min}^{-1}$ . **102**
- Figura 43:** Imagens obtidas por MET dos pós de  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , com concentração da solução precursora a  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , sintetizados em temperatura de  $750^\circ \text{ C}$ , com fluxo de ar de  $3\text{L min}^{-1}$ . **103**
- Figura 44:** Imagens obtidas por MET dos pós de  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ , com concentração da solução precursora a (a)  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , sintetizados em temperatura de  $750^\circ \text{ C}$ , e fluxo de ar de  $3\text{L min}^{-1}$ . **104**
- Figura 45:** Isotermas de adsorção e desorção dos sistemas (a)  $\text{CaTiO}_3$  e (b)  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ , sintetizado em temperatura de  $750^\circ \text{ C}$ , a  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$  e fluxo de ar de  $3\text{L min}^{-1}$ . **105**

- Figura 46:** Isotermas de adsorção e desorção dos sistemas (a)  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  e (b)  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ , sintetizado em temperatura de  $750^\circ\text{C}$ , com concentração da solução precursora a  $0,025\text{ mol L}^{-1}$  e fluxo de ar de  $3\text{L min}^{-1}$ . **106**
- Figura 47:** Indicadores padrão utilizados na análise quantitativa de basicidade na ordem: alaranjado dimetil, vermelho neutro, azul de brotimol, fenolfitaleína e alizarina. **108**
- Figura 48:** Análise quantitativa da basicidade das amostras do  $\text{CaTiO}_3$ . **109**
- Figura 49:** Análise quantitativa da basicidade das amostras do  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$ . **110**
- Figura 50:** Análise quantitativa da basicidade das amostras do  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ . **111**
- Figura 51:** Análise quantitativa da basicidade das amostras do  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ . **112**
- Figura 52:** Cromatograma do biodiesel obtido na presença do catalisador de  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , com 10% em massa em relação a massa do óleo, com tempo reacional de 24 horas em temperatura de  $120^\circ\text{C}$  e 40 bar. **113**
- Figura 53:** Cromatograma do biodiesel obtido na presença do catalisador de  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , com 5 % em massa em relação a massa do óleo, com tempo reacional de 24 horas em temperatura de  $120^\circ\text{C}$  e 40 bar. **119**
- Figura 54:** Cromatograma do biodiesel obtido na presença do catalisador de  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , regenerado, com 15 % em massa em relação a massa do óleo, com tempo reacional de 24 horas em temperatura de  $120^\circ\text{C}$  e 40 bar. **120**
- Figura 55:** a) Espectrometria de massas do: a) Palmitato de Etila (C16:0). **120**
- Figuras 55:** b) Linoleato de Etila (C18:2), c) Oleato de Etila (C18:1). **122**
- Figura 55:** d) Estearato de Etila (C18:0) e e) Linolenato de Etila (C18:3), **123**
- Figura 56:** Espectros de absorção na região do infravermelho do biodiesel (puro), do óleo de soja com intervalos de tempos reacionais entre 8 e 24 horas, pressão de 40 bar e  $120^\circ\text{C}$ , na presença do catalisador  $\text{CaTiO}_3$ , com 15% em massa em relação a massa de óleo. **126**
- Figura 57:** Espectros de absorção na região do infravermelho do biodiesel (puro), do óleo de soja e dos biodieseis obtidos com tempo reacional entre 8 e 24 horas, pressão de 40 bar e  $120^\circ\text{C}$ , obtido a partir do  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$  com 15% em massa em relação a massa de óleo. **127**

- Figura 58:** Espectros de absorção na região do infravermelho do biodiesel (puro), do óleo de soja e dos biodieseis obtidos com tempo reacional entre 8 e 24 horas, pressão de 40 bar e 120° C, na presença do catalisador  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , com 15% em massa em relação a massa de óleo. **128**
- Figura 59:** Espectros de absorção na região do infravermelho do biodiesel (puro), do óleo de soja e dos biodieseis obtidos em tempo reacional de 24 horas, conduzidos em pressão atmosférica e em pressão de 40 bar e temperatura reacional de 120° C, obtido a partir dos catalisadores  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ , e  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , com 15% em massa em relação a massa de óleo. **130**
- Figura 60:** Espectros de absorção na região do infravermelho do biodiesel (puro) do óleo de soja e dos biodieseis obtidos com intervalos de tempos reacionais entre 8 e 24 horas, pressão de 40 bar e 120°C, obtido a partir do catalisador  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , com 15% em massa em relação a massa de óleo. **132**
- Figura 61:** Espectros de absorção na região do infravermelho do biodiesel (puro) do óleo de soja e dos biodieseis obtidos em 24 horas, pressão de 40 bar e temperatura 120°C, obtido a partir do  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , com massa de catalisador entre 5% e 15% em relação a massa de óleo. **133**
- Figura 62:** Espectros de absorção na região do Infravermelho da glicerina obtida a partir da reação de transesterificação com o catalisador  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  e a glicerina P.A. **136**
- Figura 63:** Espectros de absorção na região do infravermelho do biodiesel (puro), do óleo de soja e dos biodieseis obtidos com tempo reacional de 24 horas, com pressão de 40 bar, temperatura reacional de 120° C, obtido a partir do catalisador  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  reutilizado, por 3 ciclos, com massa de catalisador 15% em relação a massa de óleo. **138**
- Figura 64:** Espectros de absorção na região do infravermelho dos pós de  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , sintetizado em temperatura de 750° C, com concentração de solução precursora a 0,025 mol L<sup>-1</sup> e fluxo de ar de 3L min<sup>-1</sup> e regenerados por 3 ciclos em forno a 600° C por 3 horas. **139**
- Figura 65:** Difrátogramas de raios X dos pós de  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  obtidos a 750°C em concentração da solução precursora a 0,025 mol L<sup>-1</sup>, fluxo de ar de 3l min<sup>-1</sup>, regenerados em 3 ciclos a 600°C por 3 horas. **141**

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1:</b> Classificação dos defeitos por dimensionalidade.	<b>27</b>
<b>Tabela 2:</b> Exemplos da representação da notação de Kroger-Vink para alguns defeitos pontuais e equações de reação para os defeitos de Schottky e Frenkel.	<b>31</b>
<b>Tabela 3:</b> Composição de ácidos graxos do óleo refinado de soja.	<b>38</b>
<b>Tabela 4:</b> Procedência e características dos reagentes de partida utilizados na preparação dos sistemas investigados.	<b>53</b>
<b>Tabela 5:</b> Coloração dos Indicadores de Hammett em meio ácido ou básico.	<b>63</b>
<b>Tabela 6:</b> Rampa de aquecimento do (GC-MS).	<b>64</b>
<b>Tabela 7:</b> Rampa de aquecimento do (GC-FID).	<b>65</b>
<b>Tabela 8:</b> Parâmetros estruturais e índices de refinamento do $\text{CaTiO}_3$ .	<b>81</b>
<b>Tabela 9:</b> Posição atômica e parâmetros isotrópicos.	<b>81</b>
<b>Tabela 10:</b> Parâmetros estruturais e índices de refinamento dos pós de $\text{CaTiO}_3$ , $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ e $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , obtidos a partir da concentração da solução igual a $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , fluxo de ar de $3\text{L min}^{-1}$ e a temperatura de $850^\circ \text{C}$ .	<b>85</b>
<b>Tabela 11:</b> Tamanho médio de cristalito para os pós de $\text{CaTiO}_3$ , obtido com concentração da solução precursora a $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e temperatura de síntese entre $750^\circ \text{C}$ a $850^\circ \text{C}$ , com fluxo de ar de $3\text{L min}^{-1}$ .	<b>86</b>
<b>Tabela 12:</b> Tamanho médio de cristalito para os pós de $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$ , obtido com concentração da solução precursora a $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e temperatura de síntese entre $750^\circ \text{C}$ a $850^\circ \text{C}$ , com fluxo de ar de $3\text{L min}^{-1}$ .	<b>87</b>
<b>Tabela 13:</b> Tamanho médio de cristalito para os pós de $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , obtido com concentração da solução precursora a $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e temperatura de síntese entre $750^\circ \text{C}$ a $850^\circ \text{C}$ , com fluxo de ar de $3\text{L min}^{-1}$ .	<b>88</b>
<b>Tabela 14:</b> Tamanho médio de cristalito para os pós de $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ , obtido com concentração da solução precursora a $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e temperatura de síntese entre $750^\circ \text{C}$ a $850^\circ \text{C}$ , com fluxo de ar de $3\text{L min}^{-1}$ .	<b>88</b>
<b>Tabela 15:</b> Atribuição tentativa das bandas de absorção na região do infravermelho para $\text{CaTiO}_3$ , $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ , $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$	<b>93</b>
<b>Tabela 16:</b> Parâmetros texturais (BET).	<b>107</b>



- Tabela 17:** Basicidade e sítios básicos totais das amostras  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  e  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$  **113**
- Tabela 18:** Tempos reacionais, rendimento, pressão e temperatura dos diferentes biodieseis obtidos utilizando  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$  e  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , como catalisador. **116**
- Tabela 19:** Fórmulas e massas moleculares dos ésteres no biodiesel. **124**
- Tabela 20:** Atribuições das bandas de absorção na região do infravermelho em ( $\text{cm}^{-1}$ ), do óleo de soja, biodiesel puro da *Small* e dos biodieseis obtidos na presença dos catalisadores de  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$  e  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,7}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , sintetizado a  $750^\circ\text{C}$ , com concentração da solução precursora a  $0,025\text{ mol L}^{-1}$  e fluxo de ar de  $3\text{L min}^{-1}$ . **135**

## Lista de Equações

<b>Equação 1-</b> Fator de Tolerância de uma perovskita.....	<b>25</b>
<b>Equação 2 -</b> Kröger-Vink.....	<b>31</b>
<b>Equação 3-</b> Relação de Kelvin.....	<b>49</b>
<b>Equação 4-</b> Lei de Bragg.....	<b>57</b>
<b>Equação 5-</b> Equação de Scherrer.....	<b>58</b>
<b>Equação 6-</b> Teoria de BET.....	<b>60</b>
<b>Equação 7-</b> Isoterma de Langmuir.....	<b>61</b>
<b>Equação 8-</b> Isoterma de Freundlich.....	<b>61</b>
<b>Equação 9-</b> Quantidade de matéria.....	<b>62</b>
<b>Equação 10-</b> Basicidade.....	<b>62</b>

## Sumário

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>21</b>
<b>1.1 Estrutura Perovskita.....</b>	<b>23</b>
1.1.1 Óxidos Semicondutores de Estrutura Tipo Perovskita Simples.....	23
1.1.2 Óxidos Semicondutores de Estrutura Tipo Perovskita Dupla.....	24
1.1.2.1 Aspectos Estruturais da estrutura Perovskita Dupla.....	25
1.1.2.2 Defeitos em Perovskitas.....	26
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>33</b>
<b>2.1 Biodiesel.....</b>	<b>36</b>
2.1.1 Mecanismo de Síntese de Biodiesel.....	38
2.1.2 Catálise Ácida.....	39
2.1.3 Catálise Básica.....	40
<b>2.2 Catálise em Biodiesel.....</b>	<b>43</b>
2.2.1 Catálise Homogênea.....	43
2.2.2 Catálise Heterogênea.....	44
<b>3. OBJETIVOS.....</b>	<b>46</b>
<b>3.1 Objetivos Específicos.....</b>	<b>46</b>
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>48</b>
<b>4.1 Síntese.....</b>	<b>48</b>
4.1.1 Descrição do Procedimento de Síntese.....	49
4.1.2 Montagem Experimental.....	51
4.1.3 Síntese dos pós.....	52
<b>4.2 Análise do Potencial Catalítico.....</b>	<b>54</b>
<b>4.3 Preparação do Biodiesel.....</b>	<b>55</b>
4.3.1 Testes Catalíticos para Obtenção de Biodiesel.....	55
<b>4.4 Métodos de Caracterização.....</b>	<b>57</b>
4.4.1 Difração de Raios X.....	57
4.4.2 Espectroscopia por Absorção na Região do Infravermelho.....	58
4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV.....	59
4.4.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão - MET.....	60

4.4.5	Análise Textural BET.....	60
4.4.6	Determinação da acidez/basicidade dos catalisadores.....	62
4.4.7	Cromatografia Gasosa Acoplada ao Detector de massas (GC-MS) para biodiesel.....	63
4.4.8	Cromatografia Gasosa Acoplada ao Detector de chamas (GC-FID) para biodiesel.....	65
4.4.9	Recuperação e Reutilização do Catalisador.....	67
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>68</b>
<b>5.1</b>	<b>Caracterização estrutural dos pós de <math>\text{CaTiO}_3</math>, <math>\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3</math>, <math>\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3</math> e <math>\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3</math> por Difração de Raios X.....</b>	<b>68</b>
<b>5.2</b>	<b>Refinamento Estrutural do <math>\text{CaTiO}_3</math> .....</b>	<b>80</b>
5.2.1	Refinamento Estrutural das Soluções Sólidas de $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ , e $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ .....	83
5.2.2	Evolução do Tamanho Médio de Cristalito dos Pós de $\text{CaTiO}_3$ e das Soluções Sólidas de $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ , $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ .....	86
<b>5.3</b>	<b>Caracterização estrutural do <math>\text{CaTiO}_3</math>, <math>\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3</math>, <math>\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3</math> e <math>\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3</math> por Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do Infravermelho dos pós.....</b>	<b>89</b>
<b>5.4</b>	<b>Caracterização morfológica dos pós de <math>\text{CaTiO}_3</math>, <math>\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3</math>, <math>\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3</math> e <math>\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3</math> por Microscopia eletrônica de varredura.....</b>	<b>94</b>
<b>5.5</b>	<b>Caracterização estrutural do <math>\text{CaTiO}_3</math>, <math>\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3</math> e <math>\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3</math> e <math>\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3</math> por Microscopia eletrônica de Transmissão.....</b>	<b>101</b>
<b>5.6</b>	<b>Caracterização morfológica dos pós de <math>\text{CaTiO}_3</math>, <math>\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3</math>, <math>\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3</math> e <math>\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3</math> por BET.....</b>	<b>105</b>
<b>5.7</b>	<b>Determinação de acidez/basicidade dos catalisadores de <math>\text{CaTiO}_3</math>, <math>\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3</math>, <math>\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3</math> e <math>\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3</math>.....</b>	<b>108</b>
<b>5.8</b>	<b>Determinação e Quantificação de Ésteres no Biodiesel de soja por Cromatografia gasosa.....</b>	<b>114</b>

5.9	Caracterização por Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho para os Biodieseis obtidos na presença dos catalisadores de $\text{CaTiO}_3$ , $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ e $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ .....	124
5.10	Caracterização das amostras de glicerina por Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho.....	136
5.11	Recuperação e reutilização do catalisador.....	137
5.12	Caracterização estrutural dos pós reciclados e reutilizados de $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ por Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho.....	139
5.13	Caracterização estrutural dos pós reciclados e reutilizados de $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ por Difração de Raios X.....	140
6.	CONCLUSÃO.....	141
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	144
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	145
9.	ANEXOS (A).....	156
	ANEXOS (B).....	160
	ANEXOS (C).....	172

## 1. INTRODUÇÃO.

A estrutura perovskita foi inicialmente descoberta pelo russo e geólogo alemão Gustave Rose, em 1839, nos montes Urais na Rússia, sendo posteriormente caracterizada e relacionada suas propriedades ferroelétricas pelo também mineralogista Count Lev A. Perovski, a qual recebeu esse nome em sua homenagem [1]. A estrutura perovskita ideal é um composto óxido do tipo  $ABO_3$ , onde o átomo  $A^{n+}$  é o cátion modificador da rede e está coordenado por 12 átomos de oxigênio,  $AO_{12}$ ,  $B^{m+}$  é o cátion formador da rede e está coordenado por 6 átomos de oxigênio,  $BO_6$ , e  $O^{2-}$  são os ânions de oxigênio. Uma das principais vantagens, que a estrutura perovskita apresenta, é o alto grau de flexibilidade em acomodar uma grande variedade de átomos nos sítios A e B, podendo esta ocupação envolver um ou mais cátions de diferentes estados de oxidação, desde que a condição de eletroneutralidade ( $n+m = 6$ ) seja mantida [2]. Quando a soma das valências dos cátions A e B não satisfaz a condição de eletroneutralidade, vacâncias de oxigênio são introduzidas na rede cristalina do composto. Esta flexibilidade da estrutura perovskita permite um maior controle das propriedades físicas e químicas do composto, e manutenção de sua estrutura básica, mesmo para altas concentrações de defeitos [3]. Por estas razões, os compostos cristalinos e amorfos de estrutura perovskita, como os titanatos  $ATiO_3$  ( $A = Sr, Ba, Ca$ ), têm sido extensivamente investigados nas últimas décadas [19]. Estes compostos apresentam interessantes propriedades tais como fotoluminescência, ferroeletricidade e piezoeletricidade [4,5,6]. Devida estas propriedades, estes materiais têm sido aplicados com sucesso como capacitores, varistores, fotoeletrodos, memórias ferroelétricas, sensores de gases, etc. No que tange às aplicações como sensores de gás, os compostos de estrutura perovskita têm sido amplamente investigados devido ao seu elevado ponto de fusão ( $> 2000^\circ C$ ) e estabilidade estrutural e morfológica, possibilitando sua aplicação em dispositivos, os quais são operados sob altas temperaturas [7].

A partir destas revelações, um grande número de trabalhos sobre óxidos de estrutura perovskita já foram reportados na procura de novos materiais para aplicações tecnológicas, científicas e industriais [8,9,10,11]. Esses compostos constituem estruturas versáteis, capazes de originar uma grande família de sólidos e foram inicialmente

estudados devido suas propriedades físicas como: semicondutoras, dielétricas, piroelétricas, piezoelétricas, além de serem multiferróicos, podendo ser utilizados em áreas de telecomunicações, na região de micro-ondas e satélites <sup>[142]</sup>. As propriedades dielétricas/ferroelétricas (dielétrico não lineares) e semicondutoras exibem um maior potencial de aplicação envolvendo dispositivos como sensores, atuadores, memórias, transdutores, filtros, capacitores, magneto resistência, alta supercondutividade e transições de metal-isolante <sup>[12,13,14,15,16]</sup>. Ainda, compostos de estrutura perovskita simples têm sido utilizados como catalisadores para decomposição direta de NO e CO <sup>[17]</sup> e catalisadores para combustão de fuligem diesel <sup>[18]</sup>.

Entre a classe de óxidos de estrutura perovskita destaca-se o  $\text{CaTiO}_3$ . O titanato de cálcio apresenta importantes aplicações, sendo usado como base para obter novos materiais <sup>[19,20]</sup>. Este material apresenta alta constante dielétrica, elevado coeficiente de temperatura e frequência de ressonância, o que o torna um material promissor na produção de dispositivos para comunicação, operando em frequências de microondas <sup>[21]</sup>. Entretanto, sabe-se que, pouco se tem reportado na literatura sobre suas propriedades catalíticas para a produção de biodiesel. Neste sentido, este trabalho reporta o estudo das propriedades catalíticas das perovskitas de  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  e  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ , como catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel.

Catalisadores heterogêneos, ao contrário dos catalisadores homogêneos, são pouco poluentes, podendo ser operados em processos contínuos, sendo reutilizáveis. Ainda, catalisadores sólidos heterogêneos recebem um destaque especial, pois a recuperação do catalisador é mais simples a partir da mistura sólido-líquido, além da redução de custos de energia e baixa ocorrência de insumos e resíduos, eximindo a neutralização. No intuito de aumentar a eficiência da produção e reduzir custos do biodiesel, o estudo da catálise heterogênea tem se tornado relevante neste trabalho, pois, além deste processo evitar a possibilidade de formação de sabão, o catalisador não necessita ser continuamente adicionado, de forma que o custo de produção de biodiesel, recuperação do álcool, catalisador e glicerol são menores. De forma análoga, conhecer a estrutura do catalisador e entender o processo de ativação, é fundamental para compreender e prever o comportamento das espécies que o compõem durante uma reação química.

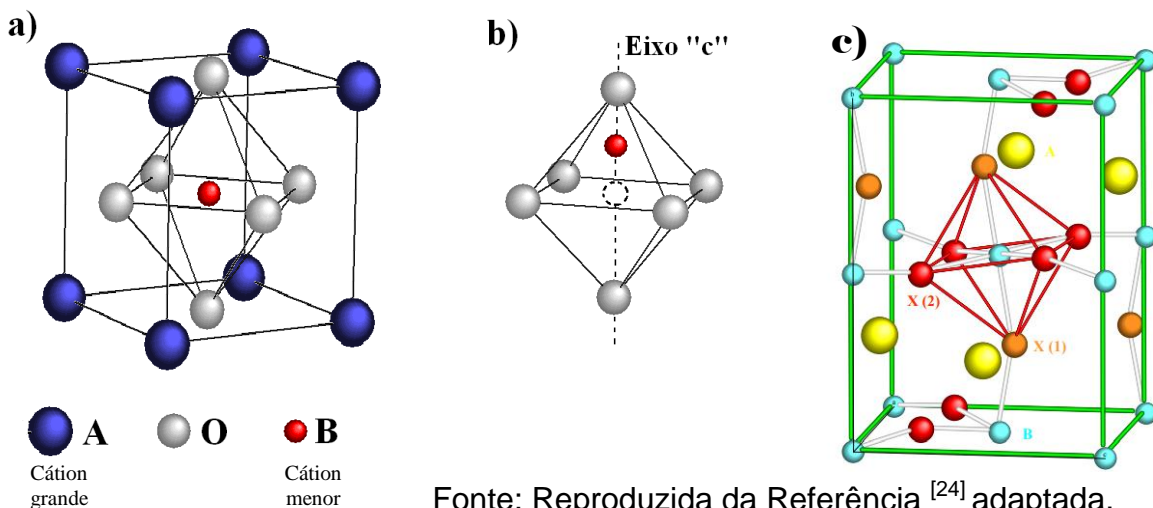
## 1.1 Estrutura Perovskita.

### 1.1.1 Óxidos Semicondutores de Estrutura Tipo Perovskita Simples.

Compostos de estrutura tipo perovskitas são óxidos cerâmicos, combinando elementos metálicos e não metálicos, exibindo arranjo atômico cúbico ou de menor simetria. Estruturas com fórmula química  $ABO_3$  representam a maioria das perovskitas e são classificadas como simples.

A maioria das perovskitas exibem características polimorfas, apresentando diferentes simetrias como função da temperatura. A mais importante destas transformações é a transição tetragonal-cúbica <sup>[22]</sup>. Perovskitas simples são diferenciadas pela estequiometria  $ABO_3$ , sendo A um cátion de tamanho grande e modificador de rede, sendo coordenado por 12 íons de oxigênio, enquanto B é um cátion de tamanho menor e formador de rede coordenado por 6 íons de oxigênio <sup>[31]</sup>. A Figura 1 mostra uma representação da estrutura tipo perovskita.

**Figura 1:** a) Estrutura do tipo perovskita. b) Visão lateral do octaedro  $BO_6$  com o átomo B deslocado da posição central ao longo do eixo "c". c) Estrutura cristalina da perovskita ortorrômbica  $ABX_3$ . Nota-se os dois diferentes ângulos B-X-B e o "tilting" do octaedro<sup>[23]</sup>.



Fonte: Reproduzida da Referência <sup>[24]</sup> adaptada.



Na fase ferroelétrica, o átomo do elemento B encontra-se deslocado da posição central do octaedro (Figura 1. (b)), o qual sofre deslocamento ao longo do eixo “c”, gerando densidades de carga nos oxigênios extremos do octaedro, conferindo ao sistema um momento de dipolo resultante, originando a propriedade de ferroeletricidade nesses materiais. Porém, se o material for submetido à temperaturas superiores à temperatura de Curie (fase paraelétrica), a cela unitária torna-se cúbica e todos os íons assumem suas posições centrossimétricas, dentro da cela unitária, e o efeito ferroelétrico desaparece.

A estrutura perovskita cúbica ideal pertence ao grupo espacial  $Pm\bar{3}m$ . Mesmo tendo simetria cúbica a altas temperaturas, uma grande parte das perovskitas apresentam distorções estruturais, com perda de simetria a baixas temperaturas, originando simetrias monoclinicas, romboédricas, ortorrômbicas <sup>[25]</sup> e tetragonais <sup>[26]</sup>. Tais transições estruturais podem ser resultantes de dois fatores: efeito Jahn-Teller e/ou inclusão de íons com diferentes raios iônicos no sítio A. A diminuição da simetria da cela unitária proporciona o aparecimento da ferroeletricidade, uma vez que estas distorções provocam um desequilíbrio de cargas, resultando uma polarização espontânea nesses materiais <sup>[31]</sup>.

### 1.1.2 Óxidos Semicondutores de Estrutura Tipo Perovskita Dupla.

Quando um ou mais íons de estrutura perovskitas simples  $ABO_3$  são substituídos por outros íons, gera um grupo de compostos conhecidos como perovskitas compostas,  $AA'BB'O_3$  ou  $A_2BB'O_6$ . Nestes compostos, a diferença de raio iônico ou de cargas entre B e B' são suficientemente grandes, formando uma superestrutura ordenada, com parâmetro de rede, em geral, maior do que uma perovskita simples <sup>[27]</sup>. Estas perovskitas duplas complexas podem ser classificadas como sendo do tipo ordenado e desordenado, dependendo do grau de ordem de longo alcance dos cátions B e B'.

As perovskitas duplas apresentam propriedades semelhantes às perovskitas simples. São multiferróicas, ou seja, exibem ferromagnetismo e ferroeletricidade

simultaneamente, apresentam comportamento dielétrico, piroelétrico, piezoelétrico e magnético, magnetoresistência convencional e colossal [28]. Enquanto que as perovskitas duplas do tipo  $A_2BB'O_6$  são estudadas por suas propriedades magnéticas e magnetoresistiva, as perovskitas duplas de estequiometria  $AA'BB'O_6$  têm sido investigadas por suas propriedades dielétricas e catalíticas [29,30]. Desta forma, o estudo das propriedades catalíticas das perovskitas na síntese de biodiesel tem recebido um destaque importante neste trabalho.

Para que um óxido possa ser classificado como óxido do tipo perovskita, este deve apresentar um fator de tolerância ( $t$ ) entre 0,8 e 1,0, segundo a equação:

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1)$$

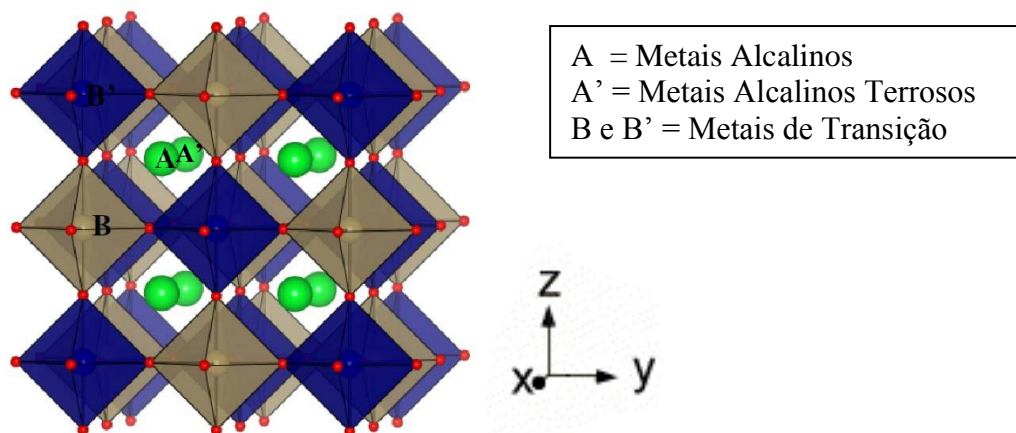
onde,  $r$  é o raio do íon A e B e O do oxigênio [31].

Os óxidos do tipo perovskita dupla podem acomodar na sua estrutura uma variedade de íons de diferentes valências, apresentando uma alta condutividade eletrônica e uma boa estabilidade térmica.

#### 1.1.2.1 Aspectos Estruturais da estrutura Perovskita Dupla.

A estrutura tipo perovskita dupla pode ser representada como uma rede tridimensional de octaedros B e  $B'O_6$ , que se alternam na estrutura, com átomos A ocupando os sítios intersticiais. Algumas estruturas cristalinas são mais difíceis de se determinar devido a simetria pseudocúbica, 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. 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. A Figura 2 mostra uma representação da estrutura tipo perovskita dupla.

**Figura 2:** Estrutura tipo perovskita dupla.



Fonte: Adaptada da Referência [32].

A estrutura cristalográfica de uma perovskita dupla pode ser prevista com base na incompatibilidade entre o comprimento ocupado por A e o espaço deixado nos interstícios dos oxigênios. Para medir essa incompatibilidade é usado o fator de tolerância análogo a perovskitas, levando em consideração as duas distâncias possíveis B–O e B'–O.

#### 1.1.2.2 Defeitos em Perovskitas

Perovskitas apresentam átomos dispostos numa região do espaço de forma periódica. Dessa forma, essas estruturas são estudadas tirando proveito da natureza de sua periodicidade cristalina e de sua simetria. No entanto, os cristais não são perfeitos, podendo conter impurezas e imperfeições na sua rede, as quais não podem ser desprezadas. De fato, elas são responsáveis por muitas propriedades físicas interessantes, cujo entendimento é crucial para o desenvolvimento de componentes eletrônicos e catalisadores mais eficientes [33].

Os defeitos são classificados de acordo com sua dimensionalidade, desde zero a três dimensões, como mostrados na Tabela 1. Este trabalho se concentrará no estudo de defeitos de dimensão zero (pontuais).

**Tabela 1:** Classificação dos defeitos por dimensionalidade [33].

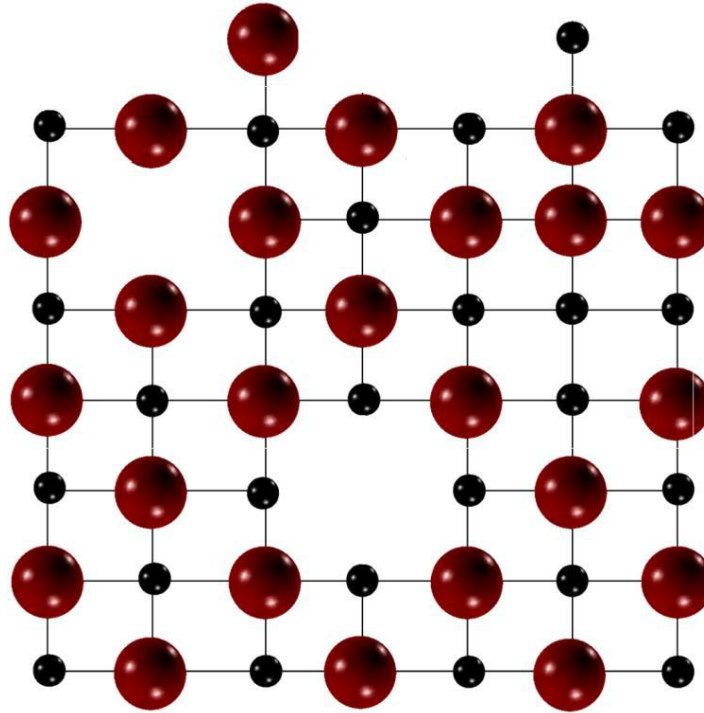
Dimensão	Nome	Exemplo
Zero	Defeito Pontual	Vacância
Um	Defeito Linear	Deslocamento
Dois	Defeito Planar	Superfície de um grão
Três	Defeito Volumétrico	Um Poro

Fonte Ref <sup>[33]</sup>.

Os defeitos pontuais podem ser do tipo intrínseco e extrínseco. Defeitos intrínsecos acontecem dentro da estrutura cristalina sem influência do exterior, enquanto que defeitos extrínsecos são causados por íons estranhos à estrutura cristalina, que não são constituintes do material. Os defeitos pontuais intrínsecos investigados neste trabalho podem ser descritos nas formas de:

1- Vacâncias, quando um átomo está ausente em determinado sítio que deveria ser ocupado por ele, há uma vacância de neste sítio. Quando várias vacâncias reunidas formam a ausência de uma molécula (com carga neutra), chama-se este grupo de vacâncias de defeito de Schottky, como representado na Figura 3. A molécula faltante na estrutura deve ir para a superfície do material <sup>[33]</sup>.

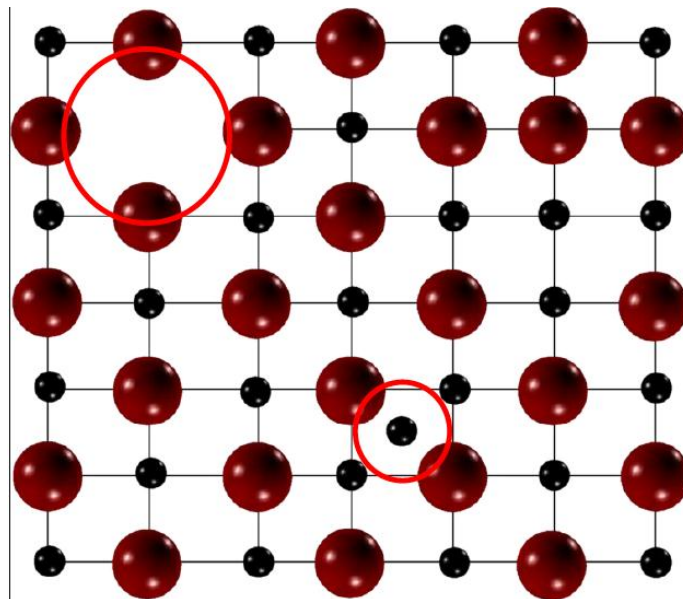
**Figura 3:** Representação esquemática do defeito de Schottky em uma rede bidimensional quadrada de estequiometria  $ABO_3$  <sup>[33]</sup>.



Fonte Ref <sup>[33]</sup>.

2- Interstícios: quando um átomo ocupa um sítio da rede que não deveria estar ocupado por nenhum outro átomo, então o átomo é chamado de interstício. Se o interstício coexiste com uma vacância do mesmo átomo, então esse par de defeitos é denominado de defeito de Frenkel, representado na Figura 4. Quando há vários interstícios que formam uma molécula neutra (análogo ao defeito de Schottky), tem-se um defeito de anti-Schottky <sup>[33]</sup>.

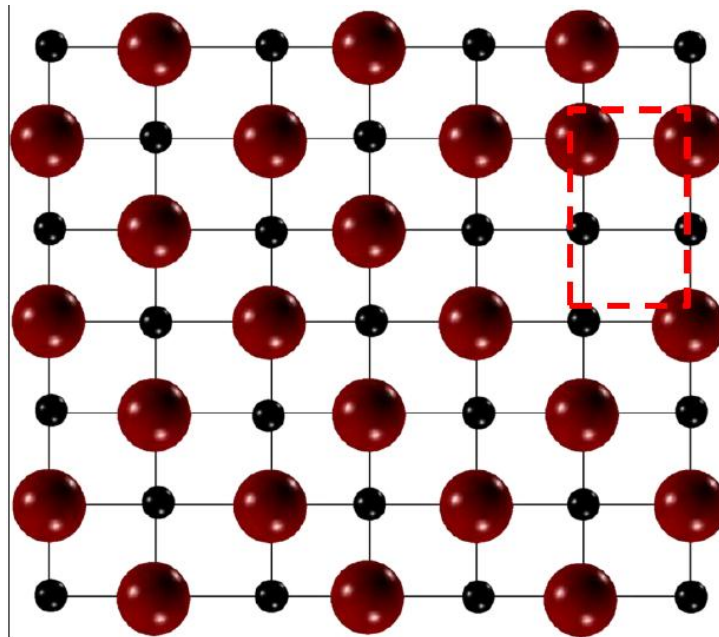
**Figura 4:** Representação esquemática do defeito de Frenkel em uma rede bidimensional quadrada com estequiometria de estequiometria  $ABO_3$ <sup>[33]</sup>.



Fonte Ref<sup>[33]</sup>.

2 - Antisítio: caso dois átomos de sítios diferentes saiam de suas posições originais e cada qual ocupe a posição do outro, chama-se esse defeito de antisítio, representado na Figura 5<sup>[33]</sup>.

**Figura 5:** Representação esquemática do defeito de antisítio numa rede bidimensional quadrada de estequiometria  $ABO_3$ <sup>[33]</sup>.



Fonte Ref<sup>[33]</sup>.

4 - Defeitos pontuais eletrônicos apresentam carga eletrônica muito comum em cerâmicas como elétrons e buracos. Uma consequência desses defeitos é a mudança da valência natural dos átomos pertencentes à rede cristalina.

5 - Defeitos extrínsecos, neste trabalho foram considerados apenas substituição ou dopagem de átomos: diferentemente do antisítio, quando um átomo que não pertence a estrutura cristalina do material ocupa um sítio que deveria ser ocupado por outro átomo, chama-se este defeito de dopagem. A dopagem pode ser de dois tipos: aliovalentes, quando a substituição é feita por átomos com carga diferente; isovalentes, quando os átomos tem a mesma carga na dopagem.

No estudo de defeitos pontuais em cristais, se calcula os possíveis defeitos pontuais na estrutura, no qual são obtidas suas respectivas energias. Porém, como foi visto anteriormente, os defeitos não surgem de forma isolada, mas são acompanhados de outros defeitos, que podem ser de outra natureza e de diferentes sítios, e geralmente a soma das cargas destes defeitos é sempre nula, como no defeito de Frenkel, por exemplo. Para auxiliar a análise da formação de defeitos usa-

se uma notação simples que carrega as informações dos defeitos (espécie, sítio, carga) em um único termo para cada defeito pontual. Isto ajuda diretamente na análise de defeitos compostos por defeitos pontuais, pois a sua energia de formação será a soma de cada termo pontual. A notação usada é a de Kröger-Vink <sup>[34]</sup>, que consiste em escrever determinado defeito pontual na forma.

$$E_s^e \left\{ \begin{array}{l} e: \text{carga eletrônica} \\ E: \text{espécie} \\ s: \text{sítio} \end{array} \right. , \quad (2)$$

onde a carga eletrônica do defeito pode ser negativa, positiva ou neutra, representados por apóstrofo, ponto, ou —"xis", respectivamente. A quantidade de pontos ou apóstrofos define a magnitude da carga do defeito. Por exemplo, os tipos de defeitos citados anteriormente podem ser visualizados na Tabela 2, usando-se essa notação. Na mesma tabela encontram-se exemplos de reações de defeitos pontuais, que devem ser construídas, obedecendo-se a razão do número de sítios, a qual deve permanecer constante. Deve-se observar que vacâncias e substituições requerem sítios pertencentes a determinada simetria, mas interstícios não. Além disso, a carga total na equação de reação deve ser sempre nula.

**Tabela 2:** Exemplos da representação da notação de Kröger-Vink para alguns defeitos pontuais e equações de reação para os defeitos de Schottky e Frenkel <sup>[33]</sup>.

Tipo de defeito	Exemplo
Vacância de $O^{2-}$	$V_O^{\bullet\bullet}$
Interstício de $O^{2-}$	$O_i^{\prime\prime}$
Elétron/buraco	$e'_{Ni}/h'_O$
Schottky	$Na_{Na}^{\times} + Cl_{Cl}^{\times} \rightarrow V'_{Na} + V'_{Cl} + NaCl$
Frenkel	$La_{La}^{\times} \rightarrow V'''_{La} + La_i^{\prime\prime\prime}$

Fonte Ref <sup>[33]</sup>.

De fato, defeitos e propriedades de óxidos de estrutura perovskita dependem da morfologia dos pós e do método de síntese <sup>[69]</sup>. Vários métodos foram relatados nas literatura para a síntese de perovskita. Entre esses métodos incluem-se o estado sólido



convencional <sup>[35]</sup>, o método de coprecipitação química <sup>[36]</sup>, o método hidrotérmico <sup>[37]</sup>, a rota sol-gel <sup>[38]</sup>.e o método dos precursores poliméricos <sup>[39]</sup> .

Neste trabalho o  $\text{CaTiO}_3$  foi sintetizado, pela primeira vez, pelo método de Spray Pirólise, onde a influência de parâmetros de processamento no fenômeno de cristalização foi investigada. Este método permite obter material com alta homogeneidade química e estrutural, contendo partículas com morfologia esférica e tamanho controlados <sup>[71]</sup>.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.

Óxidos de estruturas perovskitas, como descritos anteriormente, apresentam importantes aplicações como materiais dielétricos, ferroelétricos, pizeoelétros, além de apresentarem propriedades multiferróicas, bem como aplicações em sensores, transdutores etc. Além dessas propriedades, óxidos de estrutura perovskita têm sido investigados como promissores catalisadores.

Ferri et al <sup>[40]</sup> investigou óxidos de estrutura perovskita baseados em metais alcalinos terrosos para aplicação como catalisadores. Esses materiais apresentaram resistência térmica e estrutural ao catalisador, enquanto que a presença de metais de transição mostraram-se responsável pela atividade catalítica. Entretanto, a substituição parcial do cátion A da estrutura perovskita pode afetar fortemente a atividade catalítica de B devido à estabilização de estados de oxidação não usuais desse metal e devido à formação simultânea de defeitos. Além disso, a substituição parcial do cátion B, pode modificar a atividade catalítica, ao passo que interfere diretamente no estado eletrônico d, na energia de estabilização do campo cristalino e na energia de ligação. A substituição parcial passa a representar, portanto, uma ferramenta fundamental para obtenção de materiais ativos, seletivos e estáveis para diversas aplicações. A não estequiometria nas perovskitas, a deficiência de cátions nos sítios A e/ou B e também em oxigênio, é uma característica muito comum, que as afasta da estrutura ideal. Contudo, não as torna menos interessante. No caso do sítio de oxigênio, a não estequiometria obtida pela presença de vacância é mais comum, do que a gerada pelas vacâncias catiônicas, sendo, portanto, as estruturas não estequiométricas mais comuns aquelas com excesso relativo de cátions, devido às vacâncias aniônicas. A presença de vacâncias e defeitos na estrutura do catalisador é responsável, em grande parte, pela mobilidade de oxigênios dentro da rede cristalina. Assim, quanto maior o número de vacâncias, maior é a mobilidade dos íons oxigênios. As vacâncias iônicas afetam a atividade catalítica ao favorecer ou não a adsorção de reagentes da fase gasosa.

Gellings et. al <sup>[41]</sup> observaram os defeitos estruturais em óxidos de estruturas perovskitas, que podem ser classificados em sítios vacantes da rede (as chamadas

vacâncias), íons localizados em sítios normalmente desocupados (os chamados íons intersticiais) e íons estranhos presentes como impurezas ou dopantes, cujas cargas são diferentes das esperadas para balancear a estequiometria global. Os efeitos eletrônicos podem surgir na presença de íons com cargas distintas daquelas pertencentes aos íons da rede, ou como consequência da transição de elétrons de níveis de energia, normalmente preenchidos, (geralmente a banda de valência), para níveis vazios (a banda de condução). Em todos os casos, quando um elétron está ausente ou quando existe uma deficiência eletrônica, esta é geralmente chamada de buraco eletrônico. Os defeitos estruturais estão diretamente relacionados à atividade catalítica, pois se acredita que eles exerçam funções dentro dos mecanismos reacionais. Em muitos casos, quando ocorre uma substituição parcial dos íons, (ou dopagem do material), onde o número de oxidação do íon a ser substituído parcialmente é diferente do número de oxidação do íon presente, há a formação de vacâncias <sup>[42]</sup> de oxigênio, devido à diferença de cargas, ocasionada por essa substituição favorecendo, por exemplo, o transporte de íons dentro da estrutura. Desta forma, conhecer a estrutura do catalisador é de fundamental importância para compreender o comportamento das espécies envolvidas em um processo catalítico, como por exemplo, a síntese de biodiesel <sup>[26]</sup>.

Storti F. et al <sup>[69]</sup> recentemente investigaram a utilização de catalisadores heterogêneos, de estrutura perovskita, baseados em titanato de estrôncio dopados com metais alcalinos e metais de transição, na síntese de biodiesel via rota etílica. Estes catalisadores apresentaram alta eficiência e rendimento em torno de 99% de conversão em ésteres.

Pena e Fierro <sup>[43]</sup> estudaram a substituição parcial dos cátions A e B nas estruturas perovskita dupla Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A substituição parcial do cátion A por um de menor valência, nesse mesmo sítio, pode induzir mudanças importantes na estabilidade da perovskita, como o surgimento de vacâncias de oxigênio. A difusão do oxigênio da rede para a superfície tem sido reportada, em virtude de que a incorporação de dopantes nos óxidos de estrutura perovskita aumenta a condutividade iônica pelo transporte de espécies O<sup>n-</sup>. Para os sistemas em que ocorre dopagem, o efeito é o aumento ou diminuição do raio iônico médio dos elementos que ocupam o

sítio, levando a uma alteração do valor do fator de tolerância. Com isto, além das distorções esperadas, podem ocorrer transições de fase.

Sutthiumporn et. al <sup>[44]</sup> estudaram a adição de elementos alcalinos-terrosos, que possuem basicidade forte de Lewis, de estrutura perovskita, nos catalisadores de níquel para obtenção de gás de síntese. Neste trabalho, foi relatada uma melhora tanto na atividade do catalisador, quanto a supressão da formação de carbono. Através do aumento da basicidade, ocorre uma maior habilidade do catalisador em quimissorver moléculas de dióxido de carbono. Essas moléculas reagem com as espécies de carbono, contidas na superfície do catalisador, formadas durante a reação de reforma do CH<sub>4</sub> com CO<sub>2</sub>; conseqüentemente, devido a esse fato, há a formação de um catalisador mais ativo e estável para obtenção deste gás.

Xie <sup>[45]</sup> desenvolveu um catalisador heterogêneo de potássio em alumina, na razão de 35 % de potássio, calcinado a 500° C por 5 horas. O catalisador apresentou ótimo desempenho na reação de transesterificação, devido a sua alta basicidade. A conversão em ésteres foi de 87 % em 7 horas de reação, na presença de 6,5 % de catalisador em massa em relação a massa de óleo.

Xie e Huang <sup>[46]</sup> desenvolveram um catalisador alcalino de KF 15 % suportado em ZnO, tratado termicamente a 600° C. Os resultados mostraram que a atividade do catalisador foi correlacionada com a sua basicidade, obtendo um rendimento de 87 % por 9 horas, razão molar 10:1 e concentração do catalisador de 3 %. Quando prepararam com Zn/I<sub>2</sub> o rendimento foi superior a 96 %.

Sahani et al <sup>[47]</sup> Investigaram a morfologia de catalisadores básicos heterogêneos de Ba<sub>2</sub>La<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, aplicados em reação de transesterificação, para obtenção de biodiesel. Os resultados obtidos, a partir da técnica BET, permitiram concluir que a amostra que apresentou maior área superficial, em torno de 32m<sup>2</sup>/g, e tamanho dos poros no intervalo de 2 a 50 nm, facilitou a interação entre o catalisador com mesoporoso e o triglicerídeo. Uma vez que, entre todas as amostras analisadas, esta mostrou uma maior compatibilidade para catálise, permitindo fácil difusão de triglicerídeos nos poros para reagir com o aceitador de acila gerado no sítio ativo na superfície do catalisador. Isso, em última instância, dá a maior conversão FAME na reação de transesterificação. De acordo com a literatura <sup>[47]</sup>, catalisadores que apresentam sítios básicos na superfície, aumentam a formação do aceitador de acilo, que finalmente se combina

com a porção acilo para produzir o éster metílico, sendo que uma maior basicidade melhora a conversão do FAME durante a transesterificação.

\*FAME ( Fatty Acid Methyl Ester – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos).

## 2.1 Biodiesel.

Atualmente há um esforço na comunidade científica nacional e internacional na busca por alternativas energéticas aos derivados combustíveis do petróleo [48,49]. Dentre as alternativas estudadas e propostas na atualidade, o biodiesel é uma das mais promissoras, sendo que o Brasil exerce um papel de destaque no cenário mundial. O biodiesel é um combustível renovável, biodegradável, ambientalmente benigno e que pode substituir eficientemente o diesel fóssil, fornecendo uma possível solução frente à crise de esgotamento de petróleo e degradação ambiental. O uso de biodiesel apresenta algumas vantagens em relação ao diesel fóssil [50, 51, 52], como: renovável, ausência de enxofre, quantidade elevada de cetano, possui maior ponto de fulgor e pode ser obtido por catálise ácida ou básica e homogênea ou heterogênea.

A catálise em biodiesel pode ser influenciada por vários aspectos, incluindo a razão molar de óleo/álcool, temperatura reacional, pureza dos reagentes, acidez do óleo vegetal ou gordura animal, o tipo e quantidade de catalisador, entre outros. O catalisador empregado pode ser homogêneo ou heterogêneo.

Dessa forma, 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 [49]. 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 do catalisador sintetizado, o modo de mistura, razão molar álcool/óleo, presença ou ausência de impurezas no estudo da alimentação, pressão, temperatura de reação, concentração do catalisador e o tempo de reação. Assim, o método de preparação do catalisador e a sua composição, estão relacionados à condutividade térmica, estabilidade, seletividade e atividade catalítica. A reação de 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. Porém, a catálise heterogênea facilita a purificação dos monoésteres alquílicos e o catalisador pode ser reciclado ao longo de sua vida útil. Neste sentido, existe uma necessidade de 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. Assim, o uso de compostos não tóxicos de estrutura tipo perovskita pode tornar-se uma alternativa viável para a síntese de biodiesel.

A Tabela 3 lista as características físico-químicas e as concentrações de ácidos graxos presentes no óleo refinado de soja, utilizado neste trabalho, de acordo com a RDC 482/99 da ANVISA (2007).

**Tabela 3:** Composição de ácidos graxos do óleo refinado de soja.

<b>N. de Carbonos</b>	<b>Ácidos Graxos</b>	<b>Concentração (%)</b>
<b>Saturados</b>		
C 12:0	Láurico	0,1 (máximo)
C 14:0	Mirístico	0,2 (máximo)
C 16:0	Palmítico	9,9 – 16,2
C 18:0	Esteárico	1,0 – 6,40
C 20:0	Araquídico	0,2 – 2,00
C 22:0	Behênico	0,3 – 0,70
C 24:0	Lignocérico	0,4 (máximo)
<b>Mono Saturados</b>		
C 18:1 (9)	Oléico	25,7– 34,0
C 16:1 (9)	Pamitoléico	0,2 (máximo)
C 20:1	Gadolêico	0,10- 0,30
C 22:1	Erúcico	0,3 (máximo)
<b>Poli Insaturadas</b>		
C 18:2 (9, 12)	Linoléico	45,1 – 56,9
C 18:3 (9, 12, 15)	Linolênico	0,50 – 4,90
C 20:4	Araquidônico	0,20 – 0,90

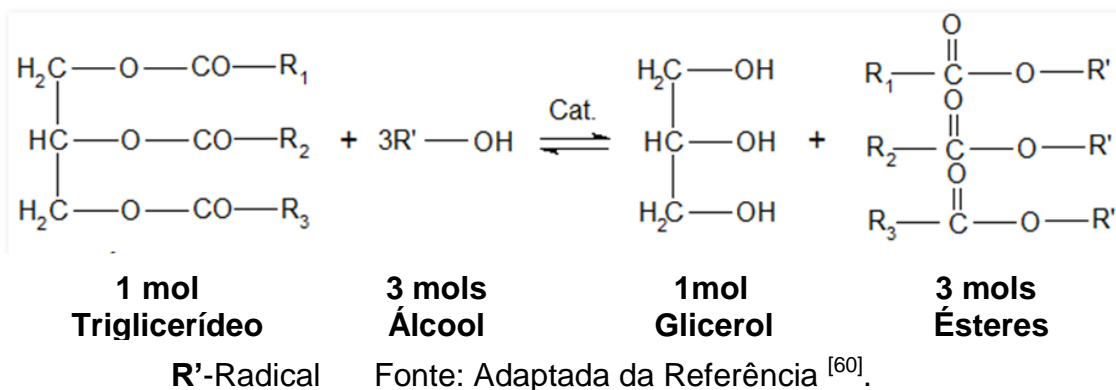
Fonte: Adaptada da Referência: RDC 482/99 da ANVISA (2007) <sup>[53,54]</sup>.

### **2.1.1 Mecanismos de Síntese do Biodiesel.**

Transesterificação é o termo geral usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas, na qual um éster é transformado em outro através da troca dos grupos alcóxido <sup>[55]</sup>. Na transesterificação (também conhecida como alcoólise), as moléculas de triglicerídeos reagem com álcoois, geralmente metanol ou etanol, na presença de um catalisador, convertendo-os gradualmente em diglicerídeos e monoglicerídeos e por fim o glicerol. As reações são reversíveis, apesar de o equilíbrio estar deslocado para a produção de ésteres de ácidos graxos e glicerol. Nestas reações utiliza-se uma relação de 3 mols de álcool para 1 mol de triglicerídeos. Na

prática o agente transesterificante (álcool), geralmente é adicionado em excesso, contribuindo para o aumento do rendimento do éster e permitindo a sua separação do glicerol formado <sup>[56]</sup>, como mostrado na Figura 6.

**Figura 6:** Reação de transesterificação.



Removendo um dos produtos, a reação será favorecida no sentido de formação dos produtos <sup>[57]</sup>.

### 2.1.2 Catálise Ácida.

A transesterificação realizada com ácidos, como catalisadores, exibem algumas vantagens, sendo útil tanto na esterificação quanto na transesterificação, o que aumenta o rendimento da reação e facilita a separação e purificação das fases biodiesel e glicerol. O catalisador ácido não é fortemente afetado pelos ácidos graxos livres, não necessita de uma etapa de eliminação destes compostos e não forma sabões, sendo indicado quando existem pequenos traços de água no meio reacional. As desvantagens são condições extremas de reação, temperaturas mais altas, reações extremamente mais lentas do que as realizadas com catalisadores básicos, além dos resíduos do catalisador ácido no biodiesel causarem problemas de corrosão no motor. Ainda, pode ocasionar a degradação de ésteres graxos insaturados, promovendo adições eletrofílicas sobre as ligações duplas <sup>[58]</sup>. Os catalisadores mais usados para estas reações são ácido sulfúrico e clorídrico com concentrações variando de 0,5 a 1% em massa.



Na catálise ácida, inicialmente, o triglicerídeo ou ácido graxo livre é protonado, ativando a carbonila para o ataque nucleofílico da hidroxila. A hidroxila do álcool (no caso etanol) se liga ao grupo carbonila aprotado para fornecer um intermediário tetraédrico. Há uma transferência de prótons entre os oxigênios da hidroxila e do éster do triacilglicerídeo com a formação de um grupo carbonila (um átomo de oxigênio perde e o outro ganha um próton), obtendo um éster pela formação de um novo grupo carbonila.

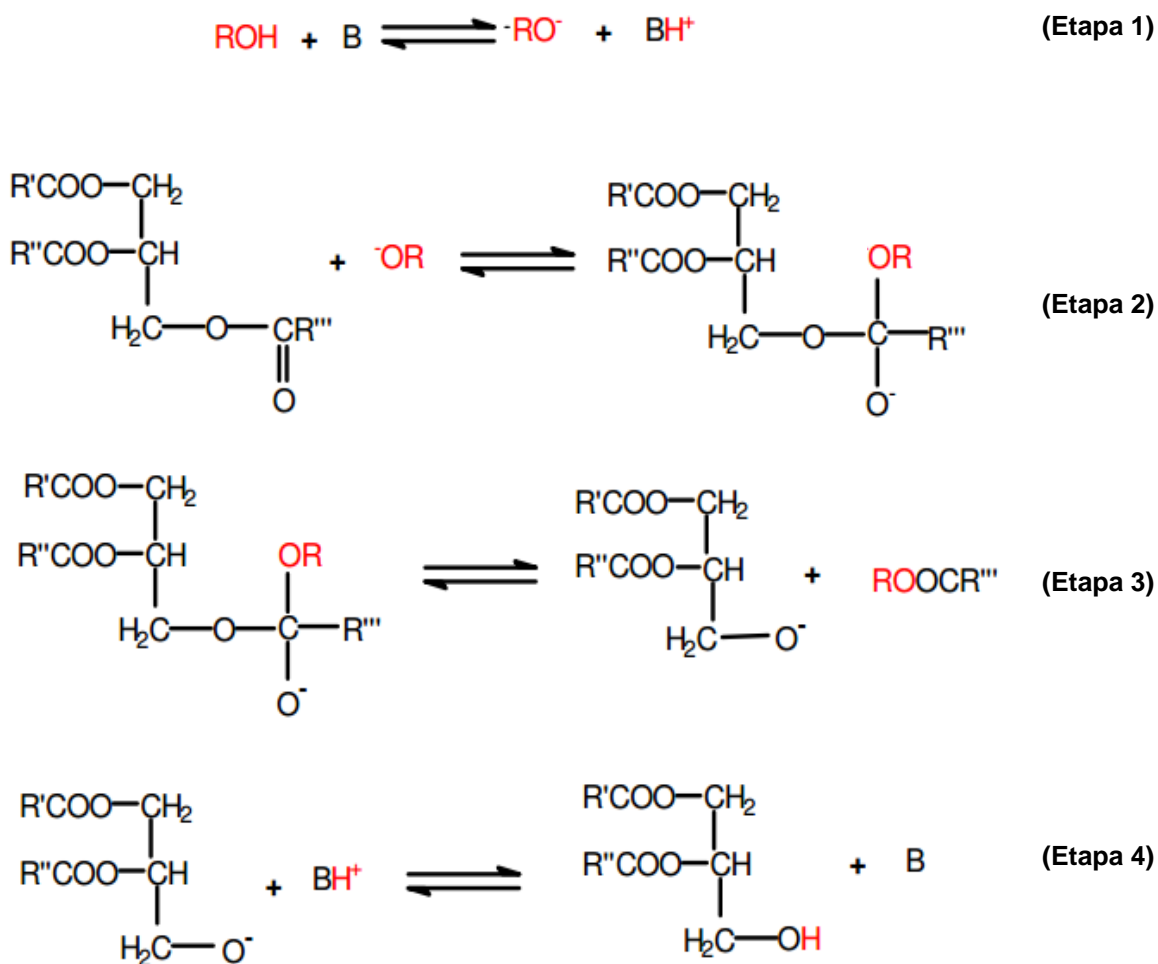
### **2.1.3 Catálise Básica.**

Os processos catalisados por bases são os mais usados em escala industrial, pois a reação de transesterificação procede de forma mais rápida, com rendimento elevado mesmo em temperatura ambiente e por serem menos corrosivos que o processo ácido. Embora a transesterificação via catalisadores alcalinos obtenha altos níveis de conversão em pequeno espaço de tempo, alguns problemas são inerentes a este tipo de catalisador. A recuperação do glicerol se torna difícil, pois o catalisador tem de ser separado a partir do produto, sendo estas etapas subsequentes de purificação bastante onerosas. Tal fato exige a realização de várias operações unitárias de purificação, que aumentam o custo de produção. O catalisador tem de estar livre de umidade, pois a água reagirá com o triglicerídeo conduzindo a reação de saponificação e ainda, o óleo tem que ter baixos teores de ácidos graxos livres, pois neste caso o catalisador alcalino será neutralizado, causando a saponificação. Em geral, os catalisadores usados para este tipo de reação são hidróxidos de sódio ou potássio e as quantidades usualmente empregadas destes catalisadores, em processos industriais, variam de 0,5 a 1,5% em massa <sup>[59]</sup>. Estas bases de Bronsted-Lowry produzem o íon alcóxido in situ, que é responsável pelo ataque nucleofílico à carbonila do glicerol.

Sólidos catalíticos que possuem sítios básicos de Lewis, também podem ser utilizados na produção de biodiesel. Neste caso, uma interação ácido-base ocorre entre o sítio básico e o hidrogênio da hidroxila do álcool utilizado como agente de transesterificação. Esta interação favorece o ataque nucleofílico do par de elétrons não ligantes do oxigênio da hidroxila alcoólica sobre o carbono do grupo carbonila do éster reagente, já que há um aumento na densidade de carga negativa no oxigênio

supracitado. De modo análogo a interação entre o sítio básico de Lewis e uma molécula do álcool favorece o ataque nucleofílico do oxigênio do álcool ao carbono da carbonila do éster reagente, com a conseqüente formação de um intermediário tetraédrico que vai dar origem a outra molécula de éster e um íon alcóxido. O alcóxido remove um próton da superfície do catalisador, com a formação de outra molécula de álcool, regenerando assim o sítio básico para um novo ciclo catalítico <sup>[60]</sup>. Na Figura 7 é mostrado o mecanismo de transesterificação catalisada por bases.

**Figura 7:** Mecanismo de transesterificação catalisada por bases. Sequência de três reações consecutivas e reversíveis <sup>[62]</sup>.



Fonte: Adaptada da Referência <sup>[61]</sup>.

A primeira etapa da transesterificação é uma reação da base com o álcool, produzindo o catalisador protonado e um alcóxido. O ataque nucleofílico do alcóxido à carbonila do triglicerídeo gera um complexo tetraédrico intermediário, a partir do qual

um ânion do diglicerídeo e o éster monoalquílico são formados. Posteriormente, o catalisador é desprotonado, formando o diglicerídeo, regenerando a espécie ativa que, então, reagirá com uma segunda molécula de álcool, iniciando outro ciclo catalítico. Diglicerídeo e monoglicerídeos são convertidos pelo mesmo mecanismo em uma mistura de ésteres monoalquílico e glicerol. A reação estequiométrica requer 1 mol de um triglicerídeo e 3 mols do álcool. Entretanto, um excesso do álcool é usado para aumentar os rendimentos dos ésteres alquílicos e permitir sua separação da fase do glicerol formado. Contudo, as reações de transesterificação de óleos vegetais em meio alcalino, no intuito de se obter o biodiesel, têm o inconveniente de produzirem sabões, tanto pela neutralização dos ácidos graxos livres quanto pela saponificação dos glicerídeos e / ou dos ésteres monoalquílico formados <sup>[62]</sup>.

O uso de biodiesel apresenta algumas vantagens em relação ao diesel fóssil, como <sup>[63]</sup>:

#### **Vantagens:**

- ↪ Ausência de enxofre, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e compostos cancerígenos, proporcionando uma combustão limpa.
- ↪ Apresenta quantidade elevada de cetano (superior a 50) e que infere elevado poder de ignição e combustão. Este fator é refletido de modo especial na partida a frio, no ruído do motor e no gradiente de pressão dos motores a diesel.
- ↪ Encerra um teor médio de oxigênio em torno de 11% e composição química homogênea, favorecendo uma combustão química mais completa, eficiente, além de expelir menos resíduos para a atmosfera.
- ↪ Possui maior ponto de fulgor, quando comparado ao diesel convencional, de modo que em condições normais de transporte, manuseio e armazenamento, não é inflamável, proporcionando uma maior segurança.
- ↪ Demonstra expressiva melhora na lubrificação ao motor e de seus entornos, rendendo longevidade.
- ↪ É biodegradável.

### **Desvantagens:**

- ρ O biodiesel possui menor poder calorífico. Porém, é de apenas 5% a menos em relação ao diesel convencional.
- ρ Cristalização em baixas temperaturas. Em regiões de clima muito frio, a viscosidade aumenta. Assim como o diesel, podem ocorrer formações de pequenos cristais, que se unem e impedem o bom funcionamento do motor. Todavia, existem algumas precauções que podem ser ponderadas para retificar este problema, como o uso de aditivo ou mistura de biodiesel/diesel mineral, dentre outros. Em função das vantagens mencionadas, o Brasil possui potencial tecnológico e científico para produção, preparação e comercialização de biodiesel. Além disso, a economia global requer uma demanda crescente por energia limpa e recursos renováveis <sup>[64]</sup>.

## **2.2 Catálise em Biodiesel.**

Atualmente, diversas pesquisas e esforços vêm sendo aplicados sobre a síntese de catalisadores homogêneos, 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, pressão reacional, agitação, 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.

### **2.2.1 Catálise Homogênea.**

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 <sup>[62]</sup>.

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.

### **2.2.2 Catálise Heterogênea.**

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 [65].

A atividade catalítica de sólidos, que possuem sítios básicos de Brønsted-Lowry, está relacionada a fenômenos de interação entre o álcool usado como agente de transesterificação e a superfície sólido catalítica. 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 CaO e 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.

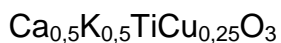
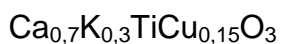
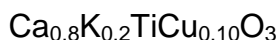
Neste sentido, tem-se investigado neste trabalho a síntese de biodiesel por catálise heterogênea, utilizando como catalisadores compostos de estrutura perovskita sintetizado pelo método Spray Pirólise. Este método tem se tornado promissor neste trabalho por produzir pós de granulometria controlado, partículas esféricas e homogêneas e de elevada área superficial <sup>[71]</sup>.

### 3. OBJETIVOS.

O objetivo principal deste trabalho é sintetizar, pelo método de Spray Pirólise e caracterizar catalisadores heterogêneos de estrutura perovskita na síntese do biodiesel.

#### 3.1 Objetivos Específicos.

O primeiro conjunto de objetivos está focado na síntese de nanopós monofásicos nanoestruturados de titanato de cálcio,  $\text{CaTiO}_3$ , e das soluções sólidas de  $\text{Ca}_{1-x}\text{K}_x\text{TiCu}_{x/2}\text{O}_3$ , onde  $x = 0,10 \leq x \leq 0,50$ , pelo método por spray pirólise: Assim, os sistemas estudados foram:



- Caracterizar por difração de raios X, para investigar a evolução da fase do titanato de cálcio em função da temperatura de síntese e concentração da solução precursora;
- Determinar, a partir do refinamento, os parâmetros cristalográficos, utilizando-se o método de Rietveld;
- Analisar a evolução das ligações químicas, utilizando-se a espectroscopia vibracional na região do infravermelho;
- Analisar o tamanho das partículas por microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Analisar a morfologia das partículas por microscopia eletrônica de transmissão (MET);
- Analisar a textura das partículas: área superficial, isothermas de adsorção e dessorção gasosa, volume dos poros, morfologia e distribuição do tamanho dos poros. (BET);
- Analisar a presença de sítios ácidos e básicos nos catalisadores, a partir do método de Hammett.

O segundo conjunto de objetivos está focado na análise do potencial catalítico das nanopartículas de titanatos na preparação de biodiesel:

- Identificar e quantificar os teores de ésteres no biodiesel de soja por cromatografia gasosa;
- Avaliar os efeitos de parâmetros operacionais como temperatura reacional, pressão, razão molar óleo/álcool e quantidade de catalisador, a fim de determinar a condição ótima da reação;
- Avaliar, recuperar e reutilizar o catalisador, após ciclos de transesterificação.



## 4. MATERIAIS E MÉTODOS.

### 4.1 Síntese.

Neste trabalho foi utilizado o Método Spray Pirólise para a síntese química do  $\text{CaTiO}_3$  e das soluções sólidas de  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  e  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ . Este método pode ser considerado como intermediário entre as técnicas de síntese, a partir de uma fase líquida e aquelas em fase vapor [66]. Perovskitas podem ser sintetizadas por diversos métodos, como síntese no estado sólido, síntese hidrotérmica [67], síntese por micro-ondas [68], método do poliol modificado [69] e spray pirólise [86]. O método de spray pirólise tem vantagem na obtenção de partículas esféricas de alta área superficial, o material obtido apresenta baixa densidade e não precisa ser desaglomerado, não necessita de tratamento térmico posterior à obtenção dos pós, além de apresentar um número reduzido de etapas manuais em relação aos métodos convencionais de síntese. Baseia-se na pirólise de um aerossol produzido por pulverização ultrassônica [70,71]. Este método permite a elaboração de pós nanoestruturados, homogêneos em composição e em tamanho de partículas, graças a pirólise de um aerossol produzido por pulverização ultrassônica de uma solução de precursores [71, 72], garantindo uma excelente reprodutibilidade [73,74]. Na Figura 8 é mostrado o sistema utilizado nas sínteses dos titanatos de perovskita deste trabalho pelo método spray pirólise.

**Figura 8:** Sistema de Spray Pirólise



Fonte: Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais. LaCCeF. Dep. Química e Bioquímica. FCT/Unesp-Presidente Prudente.

#### 4.1.1 Descrição do Procedimento de síntese.

A formação do aerossol ocorre quando um feixe de ultrassom é dirigido a uma interface gás-líquida. Forma-se uma fonte de água quente, cuja altura é função da intensidade acústica. Em seguida é produzido um aerossol resultante das vibrações geradas na superfície do líquido. O comprimento de onda da vibração é principalmente uma função da frequência  $f$  de ultrassom e das características do líquido irradiada <sup>[37]</sup>. O diâmetro médio das gotas (cm) é dado pela relação de Kelvin:

$$D = \left( \frac{\pi t}{4\delta f^2} \right)^{1/3} \quad (3)$$

$t$  : tensão superficial da solução ( $\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$ )

$\delta$  : densidade da solução ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )

$f$  : frequência ultrassônica (Hertz)

A concentração da solução deve manter-se homogênea no recipiente de pulverização. No entanto, a solução pode sofrer aquecimento, a partir da vibração ultrassônica prolongada da cerâmica transdutora, estendida durante a síntese. Assim um sistema de resfriamento é essencial para evitar o sobreaquecimento da solução

inicial, que poderia levar à evaporação parcial do solvente e de uma alteração na viscosidade da solução.

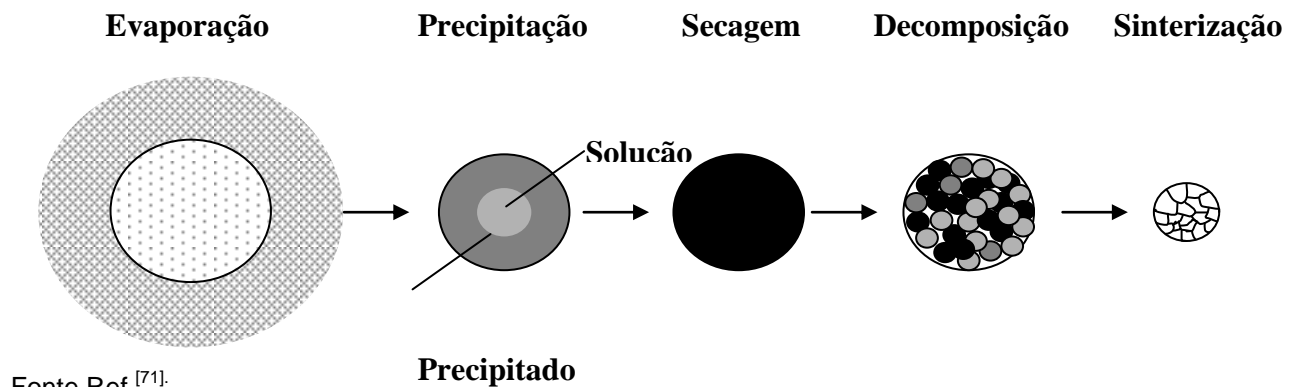
#### - Circulação da Névoa

Na segunda etapa, a névoa é conduzida por um gás de transporte num forno aquecido a uma temperatura elevada entre 750 e 850° C.

#### - Transformações Físico-Químicas

O terceiro estágio corresponde à passagem da solução no forno, em que a sequência de gotas sofrem transformações Físico-Químicas. A alta temperatura provoca inicialmente a evaporação do solvente e instiga o sistema perturbado a evoluir para um novo estado de equilíbrio termodinâmico pela precipitação das espécies solúveis. Uma precipitação em volume é essencial para a uniformidade da composição de cada partícula e para obter partículas densas e esféricas. Os precipitados se decompõem em óxidos metálicos. O grau de oxidação é uma função da temperatura do forno. A Figura 9 resume a sequência de transformações que ocorrem durante a síntese por pirólise.

**Figura 9:** Etapas do processo de Pirólise <sup>[71]</sup>.



Fonte Ref <sup>[71]</sup>.

## 4.1.2 Montagem Experimental.

### 1ª Etapa: Formação de aerossol

O vaso de pulverização contém a solução dos precursores. Uma cerâmica piezoelétrica, localizada na base do recipiente é energizada por um gerador de tensão de 1,7 MHz.

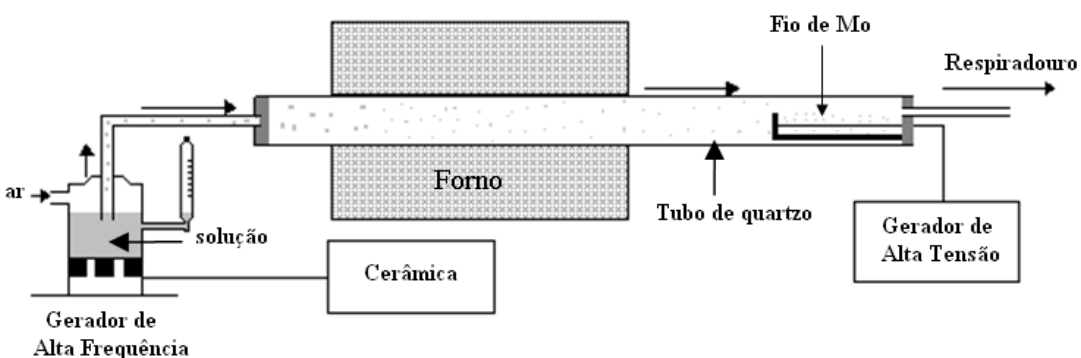
A fim de evitar o aquecimento da solução, um sistema de resfriamento foi montado com circulação de água em forma de serpentina que estabiliza a temperatura da solução.

**2ª Etapa:** O aerossol, uma vez gerado, é transportado no forno por um gás de arraste a um fluxo entre 3 a 5 L.min<sup>-1</sup>.

### 3ª Etapa: Transformações Físico-Químicas

A temperatura do forno foi ajustada entre 750° C e 850° C. Um filtro eletrostático permitiu a recuperação dos pós. Este filtro é constituído de um fio de molibdênio usado sob alta tensão (cerca de 10 kV), colocado num tubo de aço inoxidável (20 cm de comprimento / 1 mm cm de diâmetro interno), localizado na ponta do tubo de cerâmica. Como mostrado na Figura 10.

**Figura 10:** Esquema da Montagem Experimental.



Fonte Ref [71].

### 4.1.3 Síntese dos Pós.

Para a preparação dos pós, pelo processo de pirólise, foram otimizados três parâmetros experimentais:

A concentração da solução dos precursores (C)

A taxa de fluxo de gás de arraste (D)

A temperatura do forno de pirólise (T)

Para cada parâmetro foram atribuídos os seguintes intervalos:

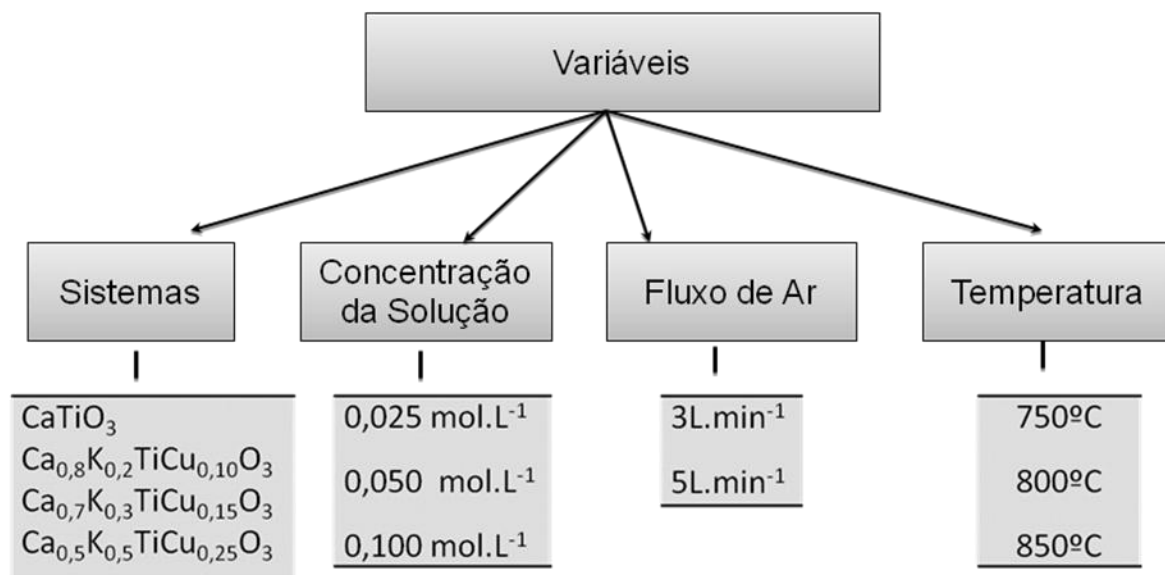
$$0,025 \leq C \leq 0,1 \text{ mol L}^{-1}$$

$$3 \leq D \leq 5 \text{ L min}^{-1}$$

$$750^\circ \leq T \leq 850^\circ \text{ C}$$

Ao contrário de muitas outras técnicas para preparar pós finos, a técnica de pirólise tem uma vantagem adicional: a preparação de pós "bruto", ou seja, obtido no filtro eletrostático. Além disso, não é necessário tratar termicamente o pó para remover os resíduos. Esta vantagem significativa permite um perfeito controle da microestrutura do pó, diretamente a partir dos parâmetros experimentais de pirólise. A Figura 11 apresenta o fluxograma com as variáveis para obtenção das nanopartículas.

**Figura 11:** Fluxograma de variáveis de pós.



Fonte Próprio Autor

A preparação dos pós precursores do titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ) e de suas soluções sólidas, dopadas com cobre e potássio com estequiometria de  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  e  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ , e síntese do biodiesel, foram preparados a partir de nitratos e isopropóxido de titânio, de acordo com a Tabela 4.

**Tabela 4:** Procedência e características dos reagentes de partida utilizados na preparação dos sistemas investigados.

NOME	FÓRMULA QUÍMICA	MASSA MOLECULAR	ORIGEM Pureza
Isopropóxido de Titânio	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$	284,22	Aldrich (99,8%)
Nitrato de Potássio	$\text{KNO}_3$	101,10	Vetec (99,2%)
Nitrato de Cálcio	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	236,15	Synth (99,0%)
Nitrato de Cobre	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	241,60	Synth (98,0%)
Ácido Cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	192,13	Cinética (99,5%)
Etanol Anidro	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	46,07	Cinética(99,5%)
Óleo de soja	-----	874,8	Coamo ---
Hexano	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	86,18	Dinamica(99,9%)

Fonte Próprio Autor

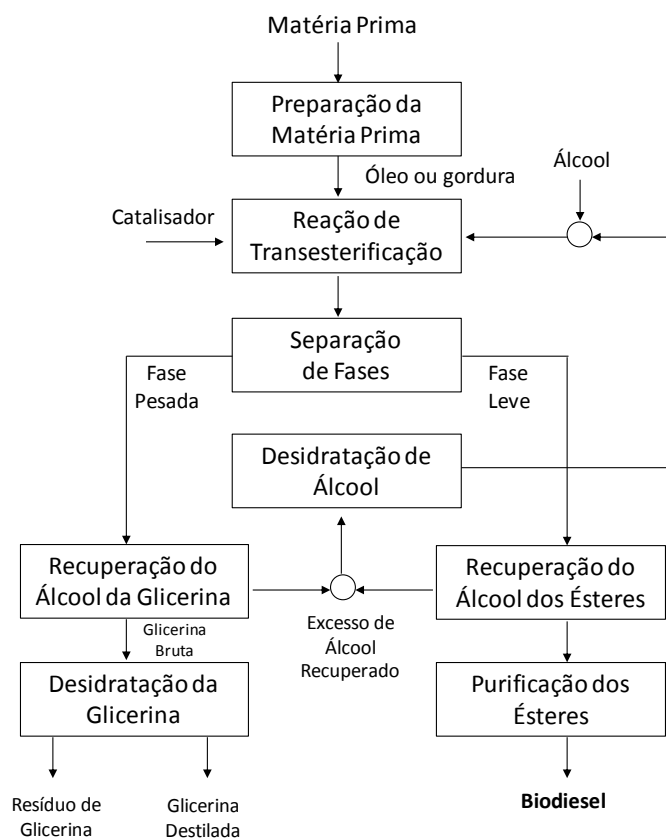
Para a realização da síntese do pó de titanato de cálcio e de suas soluções sólidas, dopadas com cobre e potássio, foram preparados, em uma etapa inicial, uma solução de isopropóxido de titânio em ácido cítrico na proporção de 1:4 mols em constante agitação e aquecimento por uma hora. Em seguida, foram adicionados os nitratos, de acordo com a massa relacionada a cada estequiometria. Na sequência, a solução foi transferida para um balão volumétrico de um litro e foi completado com água deionizada até a marca da medida do volume. Esta solução foi levada até o reservatório do sistema de spray e transferida para o sistema de ultrassom. Após este novo método de síntese química obteve-se os pós no tubo coletor <sup>[71]</sup>.

## 4.2 Análise do Potencial Catalítico.

A investigação do potencial catalítico dos nanopós de titanatos de estrutura tipo perovskita, obtidos pela técnica de Spray Pirólise, foi realizada a partir do processamento da reação de transesterificação de óleo de soja com um álcool primário, em um reator sob agitação, aquecimento e pressão.

Os produtos obtidos foram avaliados e calculados o grau de conversão da gordura em ésteres de ácidos graxos, bem como a concentração final de ésteres. A Figura 12 apresenta um fluxograma simplificado para a produção do biodiesel pelo processo da transesterificação.

**Figura 12:** Fluxograma simplificado para a produção do biodiesel pelo processo de transesterificação.



Fonte Próprio Autor

## 4.3 Preparação do Biodiesel.

### 4.3.1 Testes Catalíticos para obtenção de Biodiesel.

Os ensaios para produção dos ésteres etílicos foram realizados utilizando óleo de soja comercial refinado. A transesterificação <sup>[75]</sup> do óleo foi realizada com etanol anidro, sob as condições experimentais descritas a seguir.

Em um Reator Parr, Figura 14, com pressão, temperatura e rotação controlados, foram adicionados o óleo de soja refinado, o álcool etílico anidro e o catalisador. O volume de óleo foi de 5 mL, em seguida foram adicionados uma massa de catalisador entre 0,222, 0,445 e 0,668 g (5, 10 e 15% em massa) e 12 mL de etanol anidro. A mistura reacional foi mantida sob agitação vigorosa de 700 rpm, por um período de 8 horas até 24 horas com temperatura variando entre 60 a 120° C e pressão entre 1 bar até 40 bar. Após este período, o aquecimento foi desligado assim que a mistura reacional alcançou temperatura ambiente, os produtos foram decantados e centrifugados. O catalisador foi removido com solvente hexano e os produtos filtrados em filtro de papel e separados em funil de separação. O rota-evaporador foi utilizado para remoção do hexano e etanol.

**Figura 13:** Reator Parr.

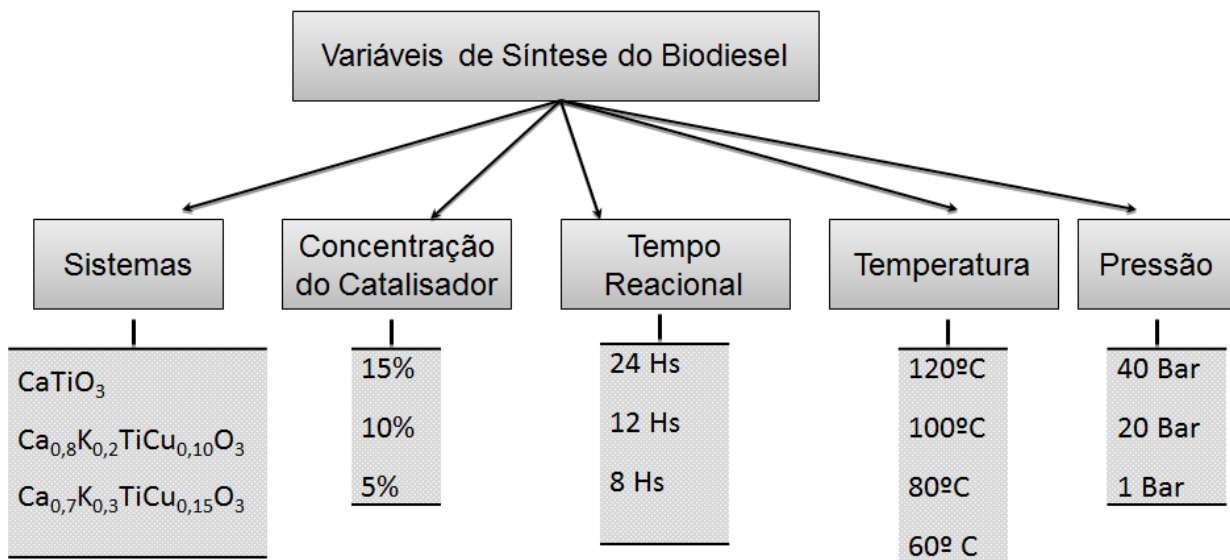


Fonte: Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais. LaCCeF. Dep. Química e Bioquímica. FCT/Unesp-Presidente Prudente.



A Figura 14 apresenta o fluxograma com as variáveis de síntese na obtenção do biodiesel.

**Figura 14:** Fluxograma com as variáveis de síntese na obtenção do biodiesel.



Fonte Próprio Autor

O catalisador e a fase contendo o glicerol, com excesso de álcool, foram separados. O catalisador foi regenerado para reutilização em uma temperatura abaixo da temperatura de síntese, em torno de 600° C, para eliminação de moléculas orgânicas. O glicerol foi caracterizado por espectroscopia de absorção no infravermelho (IV) e o biodiesel foi lavado, decantado e seco com sulfato de sódio anidro. Obteve-se, então, biodiesel límpido de cor amarelo clara, que foi pesado e caracterizado por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho e Cromatografia Gasosa, acoplado à Espectrometria de Massas.

## 4.4 Métodos de Caracterização.

### 4.4.1 Difração de Raios X.

A análise estrutural e evolução da cristalinidade dos pós obtidos neste trabalho, foram caracterizados por difração de raios X. Estas análises foram realizadas no laboratório de cristalografia de cerâmicas LaCCeF, no departamento de química da FCT/UNESP Presidente Prudente. Nesta técnica, um feixe de radiação eletromagnética monocromático incide em um ângulo  $\theta_0$  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 <sup>[24]</sup>. As reflexões em direções específicas são melhores descritas matematicamente pela Lei de Bragg <sup>[76]</sup>, segundo a equação 4.

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta_0 \quad (4)$$

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

Foi utilizado o difratômetro SHIMADZU (modelo XRD-6000), com radiação  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), operando a 40 kV e 30 mA, no intervalo de  $15^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  em  $2\theta$ , 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.

Foram também determinados os tamanhos médios de cristalito. O cálculo do tamanho médio de cristalito foi estimado pela equação de Scherrer, usando o programa Jade 8 Plus <sup>[86]</sup>, de acordo com a figura 5.

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (5)$$

Em que,  $D$  é o tamanho médio de cristalito,  $K$  é a constante de proporcionalidade,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação do Cu (1,5406 Å),  $\beta$  é a largura a meia altura do pico corrigida e  $\theta$  o ângulo correspondente à difração.

Para o refinamento dos parâmetros estruturais utilizou-se o método de Rietveld. Este método foi desenvolvido por Hugo Rietveld <sup>[77]</sup> e utilizado mundialmente na caracterização de materiais cristalinos na forma de pó. Os padrões de difração de nêutrons e raios X são constituídos por reflexões (picos de difração) que se encontram em posições angulares  $2\theta$ . A altura, largura e as posições dessas reflexões podem ser usadas para determinar de forma precisa a estrutura do material. O método de Rietveld faz uso do método matemático de mínimos quadrados para refinar os perfis teóricos dos picos de difração até que esses perfis apresentem muito próximos dos perfis medidos.

#### **4.4.2 Espectroscopia por Absorção na Região do Infravermelho.**

Neste trabalho, a análise das ligações químicas do pinto de vista molecular dos compostos investigados e do biodiesel foi realizada por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho. Estas análises foram realizadas no laboratório didático da FCT/UNESP Presidente Prudente. A espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) tem por objetivo incidir um feixe de radiação eletromagnética na amostra a ser analisada <sup>[78,79]</sup>. 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 realizada atribuindo frequências de vibração às ligações de determinados grupos de átomos <sup>[80]</sup>.

O equipamento para análise de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho foi um espectrofotômetro da marca Shimadzu modelo IRAffinity-1. O intervalo espectral de medida foi de 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 8  $\text{cm}^{-1}$  e 100 scans. As amostras foram diluídas em KBr prensadas na forma de pastilha na proporção de 1:100.

#### **4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).**

A análise morfológica das partículas foi caracterizada por MEV. Estas análises foram realizadas no laboratório de MEV da FCT/UNESP Presidente Prudente. Nesta técnica, um feixe de elétrons com cerca de 20 keV, gerado em um canhão similar ao do MET, é desmagnificado por um conjunto de lentes eletromagnéticas que agem como condensadores. Este feixe é focalizado sobre a amostra, e mediante bobinas defletoras, percorre uma varredura sobre pequena região da mesma. Como consequência, uma série de sinais são produzidas, dos quais destacamos inicialmente elétrons secundários com cerca de 50 eV. Estes elétrons são captados por um detector cuja resposta modula o brilho de um tubo de raios catódicos, e que é varrido em sincronismo com o feixe eletrônico. Portanto, a cada ponto da amostra corresponde um ponto da tela, e nele é mapeada a resposta do objeto ao feixe de excitação. O aumento é obtido pela relação entre a área varrida sobre a amostra, e a área da tela do tubo.

Para aquisição das imagens de MEV das soluções sólidas a superfície das amostras foi 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.

#### 4.4.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) permite a visualização de projeções de amostras com ampliações de até 1.000.000 de vezes. Estas análises foram realizadas no laboratório no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução – LabMic - Instituto de Física – UFG. Esta técnica é baseada no bombardeamento da amostra, por um feixe de elétrons de alta energia e projeção, em uma tela fluorescente dos elétrons transmitidos através da amostra. Para o ajuste da imagem um conjunto de lentes magnéticas é utilizado.

Na Microscopia eletrônica de transmissão a espessura da amostra a ser observada deve ser suficientemente pequena, de forma que os elétrons, altamente energizados por uma tensão de até 200kv, passam através do material.

As imagens de MET foram adquiridas em um Microscópio Eletrônico de Transmissão Eletrônica, Jeol, JEM-2100, equipado com EDS, Thermo Scientific, operando a 200kV. Todas as amostras foram dispersas em álcool etílico (etanol) a 99,98% de P.A., utilizando um aparelho de limpeza ultrassônico durante 15 min. Após esse tempo, uma alíquota da amostra foi depositada na tela de cobre revestida de carbono. Após a secagem, as amostras foram caracterizadas.

#### 4.4.5 Análise Textural BET.

A caracterização textural foi realizada pela adsorção de N<sub>2</sub>, utilizando o método BET ((Brunauer-Emmet-Teller)), na determinação da área superficial das nanopartículas. Estas análises foram realizadas no Laboratory of Technology and Solid Properties (LTPS), Faculty of Sciences and Technology- Argéria. A teoria de adsorção de multicamadas, conhecida com a equação de BET, tem ocupado posição central nos estudos de adsorção de gás e medições de área superficial.

A teoria de BET é expressa pela equação <sup>[108]</sup>:

$$V_A = \frac{V_m C_t P}{(P_o - P)[1 + (C_t - 1)P/P_o]} \quad (6)$$

nas quais,

$C_t$  = Constante Relacionada com o tamanho do Poro;

$P$  = Pressão;

$P_0$  = Pressão de Saturação do gás;

$V_A$  = Quantidade de gás adsorvido em mL;

$V_m$  = Capacidade de adsorção na monocamada.

A partir deste método foram determinadas a área específica e as isotermas de adsorção e dessorção gasosa, volume dos poros, morfologia e distribuição do tamanho dos poros.

A expressão da isoterma de Langmuir é representada pela equação

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + Q_m \cdot C_e} \quad (7)$$

nas quais,

$K_L$  é a constante de Langmuir que dá a capacidade de adsorção teórica na monocamada ( $L \cdot g^{-1}$ );

$Q_m$  é uma constante relacionada com a energia de ativação ( $L \cdot mg^{-1}$ );

$C_e$  é a concentração do adsorbato no equilíbrio ( $mg \cdot L^{-1}$ );

$Q_e$  é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente ( $mg \cdot g^{-1}$ ).

A expressão da isoterma de Freundlich é representada pela equação

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (8)$$

nas quais,

$K_F$  é a constante de Freundlich ( $mg \cdot g^{-1}$ )

$n$  é um parâmetro empírico.

As características estruturais dos pós foram estudadas pelo método de adsorção / dessorção de  $N_2$  a baixa temperatura, usando um instrumento Autosorb iQ Station 2 com He como gás de arraste. A área superficial específica foi calculada pela equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET), a distribuição do tamanho dos poros foi estimada

com base no método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) e o diâmetro médio dos poros foi determinado como o diâmetro médio dos poros de dessorção de BJH.

#### 4.4.6 Determinação da acidez/basicidade dos Catalisadores .

A partir dos indicadores descritos por Hammett, a análise qualitativa do catalisador é determinada por meio da visualização da mudança de coloração, onde com o aumento da intensidade da cor tem-se um aumento da acidez ou basicidade do mesmo. Estas análises foram realizadas no laboratório didático da FCT/UNESP Presidente Prudente. Determinou-se quantitativamente a partir das equações (9 e 10) a acidez/basicidade das amostras do  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  e  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$  por titulação. Os indicadores utilizados foram alaranjado de metil ( $\text{pK}_a=3,3$ ), vermelho neutro ( $\text{pK}_a=6,8$ ), azul de brotimol ( $\text{pK}_a=8,8$ ), fenolftaleína ( $\text{pK}_a=9,8$ ), amarelo de alizarina ( $\text{pK}_a=11,1$ ). Esta análise <sup>[81]</sup> foi realizada por titulação com solução metanólica de ácido benzóico  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , onde inicialmente  $0,15 \text{ g}$  de cada amostra foi agitada durante 30 minutos em agitador orbital TE-141, na velocidade de  $230 \text{ rpm}$  com  $2 \text{ mL}$  de solução indicadora metanólica na concentração de  $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$ . Após a titulação das amostras, com solução metanólica de ácido benzóico, foi possível calcular a basicidade através das equações.

$$C_{\text{H}^+} = C_{\text{ab}} \times V_g \quad (9)$$

$$B = C_{\text{H}^+}/m \quad (10)$$

nas quais,

$C_{\text{H}^+}$  = Quantidade de matéria de ácido no volume de solução usado na titulação em (mmol).

$C_{\text{ab}}$  = Concentração da solução metanólica de ácido benzóico em ( $\text{mol L}^{-1}$ ).

$V_g$  = Volume de Solução gasta na titulação em (L).

$m$  = Massa da amostra a ser determinada a basicidade em (g).

$B$  = Basicidade da amostra em ( $\text{mol g}^{-1}$ )

Na Tabela 5 estão descritas as cores esperadas em meio ácido e básico para os indicadores de Hammett utilizados.

**TABELA 5.** Coloração dos Indicadores de Hammett em meio ácido ou básico.

<b>Indicadores</b>	<b>Meio Ácido</b>	<b>Meio Básico</b>
Alaranjado de metil (pKa=3,3)	Vermelho	Amarelo
Vermelho neutro (pKa=6,8)	Vermelho	Amarelo
Azul de brotimol (pKa=8,8)	Amarelo	Azul
Fenolftaleína (pKa=9,8)	Incolor	Rosa
Alizarina (pKa=11,1)	Amarelo	Vermelho

Fonte Próprio Autor

A análise foi realizada com a solução metanólica do indicador e os padrões, que são constituídos de solução indicadora.

#### **4.4.7 Cromatografia Gasosa acoplada ao detector de massas (GC-MS) para Biodiesel.**

A técnica de cromatografia gasosa consiste na separação de uma fase estacionária (FE) de uma fase móvel (FM) de uma amostra, determinando os componentes ou a concentração dos mesmos. Estas análises foram realizadas no laboratório de Química Orgânica Fina da FCT/UNESP Presidente Prudente. A fase estacionária pode ser sólida ou líquida e sua função é reter substâncias por sorção, possibilitando a retenção cromatográfica, responsável pela separação dos analitos presentes em uma mistura. A fase móvel é um fluido líquido ou gás destinado a mobilizar os analitos da fase estacionária, sem interagir com os mesmos.

Em um sistema de cromatografia gasosa acoplada ao espectro de massas (GC-MS) as amostras provenientes do cromatógrafo a gás, no estado gasoso, são bombardeadas por elétrons e são quebradas gerando íons positivos, negativos e radicais. A partir desta diferença, entre massa/carga dos íons gerados, estes serão separados <sup>[62]</sup>.

Utilizou-se para a caracterização do biodiesel o cromatógrafo gasoso equipado com a coluna Rtx-Wax (30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 µm de



espessura), sendo o detector um espectrômetro de massas com ionização por elétrons. Os parâmetros utilizados para as análises foram: gás de arraste na coluna: Hélio; temperatura do injetor: 250° C; volume de injeção 1,00 µL; Modo de injeção: split; taxa de split: -1.0; Modo de controle de fluxo: Pressão; Pressão: 82,1 kPa; Fluxo total: 50 mL/min; Fluxo da coluna: 0,8 mL.min<sup>-1</sup>; Velocidade linear: 34,3 cm/seg. Temperatura inicial do forno: 180° C. A rampa de aquecimento do forno foi descrita na tabela 6:

**Tabela 6:** Rampa de aquecimento do(GC-MS).

<b>Intervalo de Temperatura ( ° C )</b>	<b>Taxa de aquecimento (° C/min )</b>	<b>Isoterma (min)</b>
180 – 203	5	2
203 – 204	1	1
204 – 217	5	3
217 – 220	1	2
220 – 223	2	2
223 -250	10	2

Fonte Próprio Autor

Os parâmetros para o espectrômetro de massas foram: Temperatura da interface: 250° C; Temperatura da câmara de ionização: 280° C; Tempo de corte do solvente: 2 min; Tempo inicial: 3 min; Tempo final: 35,4 min; Modo de aquisição: Scan; Velocidade de Scan: 1000. Faixa Scan de leitura de massas: de m/z 40 a 500 Dalton.

As medidas quantitativas foram realizadas no modo monitoramento seletivo de íons (MSI). As análises foram acopladas a um espectrometro de massas. Depois de separados na coluna, os componentes atravessam o detector e o sinal é então enviado e registrado na forma de cromatografia. A partir da técnica de cromatografia gasosa, acoplada a espectrometria de massas, foi possível identificar e determinar as massas moleculares dos ésteres constituintes do biodiesel.

#### 4.4.8 Cromatografia Gasosa acoplada ao detector de chamas (GC-FID) para biodiesel.

A técnica de cromatografia gasosa acoplada ao detector de chamas geralmente usa uma chama de hidrogênio/ar pela qual passa a amostra para oxidar moléculas orgânicas e produz partículas eletricamente carregadas (íons). Os íons são recolhidos e produzem um sinal elétrico que é então mensurado. Estas análises foram realizadas no laboratório de Química Orgânica Fina da FCT/UNESP Presidente Prudente

Os cromatogramas de GC-FID foram obtidos do biodiesel em equipamento Shimadzu GC2010® configurado com temperatura de injetor em 250° C, coluna capilar Rtx-Wax® (100% polietilenoglicol, 30 m x 0,25 µm x 0,25 mm) e velocidade linear de 45 cm.s<sup>-1</sup> utilizando N<sub>2</sub> como gás de arraste. A rampa de aquecimento do forno foi descrita na tabela 7:

**Tabela 7:** Rampa de aquecimento do(GC-FID).

Intervalo de Temperatura ( ° C )	Taxa de aquecimento (° C/min )	Isotherma (min)
180 – 203	5	2
203 – 204	1	1
204 – 217	5	3
217 – 220	1	2
220 – 223	2	2
223 -250	10	2

Fonte Próprio Autor

O detector (FID) teve temperatura ajustada em 300° C, utilizando N<sub>2</sub> e ar sintético como gases de queima. Injetou-se 1 µL de amostra para as análises.

As amostras foram previamente diluídas de 0,1 mL de amostra em 1 mL de CHCl<sub>3</sub>.

**Procedimento para síntese de biodiesel utilizando os catalisadores de CaTiO<sub>3</sub> e Ca<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>TiCu<sub>x/2</sub>O<sub>3</sub>, onde  $x = 0,10 \leq x \leq 0,30$ .**

Colocou-se no frasco do Reator autoclave Parr, massas de catalisador com a seguinte concentração, em relação a massa de óleo: 0,22 g (5%), 0,44 g (10%) e 0,66 g (15%) dos catalisadores de  $\text{CaTiO}_3$  e  $\text{Ca}_{1-x}\text{K}_x\text{TiCu}_{x/2}\text{O}_3$ , onde  $x = 0,10 \leq x \leq 0,30$ , com 4,4g de óleo de soja e 12 mL de álcool etílico. Depois do sistema montado, programou-se temperaturas entre 60° C e 120° C, rotação de 700 rpm, com pressões variando entre 1 bar e 40 bar de  $\text{N}_2$  e tempo reacional dos testes compreendem 8, 12 e 24 horas.

Para a solução sólida de estequiometria  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ , não foi realizado a reação de transesterificação. Este catalisador apresentou a solubilidade dos íons dopantes Cu e K acima do limite. Este fato pode ser observado na técnica de caracterização por difração de raios X (Figura 28), onde foi notado diversas linhas extras de difração associadas a fases secundárias não desejadas.

Para facilitar a extração das amostras, adicionou-se 15 ml de hexano, colocou-se o béquer no congelador para facilitar a decantação do catalisador, realizando em seguida a centrifugação para melhor separação do catalisador. O Hexano e o álcool foram separados e recuperados em um rota-evaporador. O biodiesel obtido foi então seco com sulfato de sódio anidro e caracterizado.

### **Procedimento para síntese padrão do oleato de etila.**

O oleato de etila foi sintetizado como padrão para análises de GC-FID e GC-MS. Primeiramente, transferiu-se cerca de 5 g de cloreto de oleíla e 5 mL de trietilamina para um balão de fundo redondo de 100 mL com duas bocas. O sistema foi equipado com agitação vigorosa, banho de gelo e refluxo. Adicionou-se então 10 mL de etanol anidro e rapidamente vedou-se o sistema com auxílio de um septo de borracha. Nos primeiros minutos observou-se a precipitação de um sólido branco, referente ao cloridrato de trietilamina. Após 30 minutos, a reação foi interrompida. O meio foi solubilizado em hexano e o cloridrato foi filtrado. A solução em hexano foi lavada com água, seca com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro e evaporada, obtendo-se aproximadamente 4,2 g de oleato de etila. O padrão apresenta aspecto límpido, baixa viscosidade e coloração amarela clara.

#### 4.4.9 Recuperação e Reutilização do Catalisador.

Os catalisadores foram lavados em hexano e regenerados em forno a 600° C por 3 horas para eliminação de compostos orgânicos e reutilizados por uma reação. Os testes catalíticos foram realizados a partir do catalisador  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  reutilizado. Este catalisador, conforme foi discutido em resultados de acordo com a Tabela 18, apresentou rendimentos mais elevados em relação aos outros catalisadores investigados,  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$  e  $\text{CaTiO}_3$ .

Dessa forma o catalisador escolhido para ser reutilizado foi o  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , sintetizado em temperatura de 750° C, com concentração de solução precursora a 0,025 mol L<sup>-1</sup> e fluxo de arraste de 3L min<sup>-1</sup>, com 15% em massa de catalisador em relação a massa de óleo, em tempo reacional de 24 horas, pressão de 40 bar e temperatura reacional de 120° C.

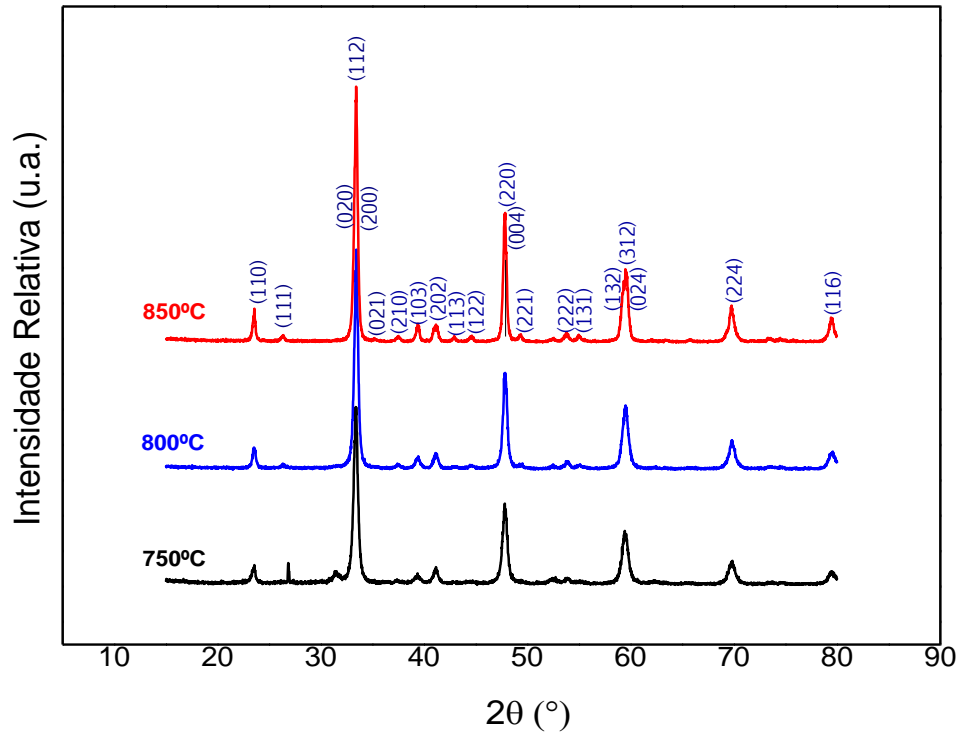
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

### 5.1 Caracterização estrutural dos pós de $\text{CaTiO}_3$ , $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ , $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ por Difração de Raios X.

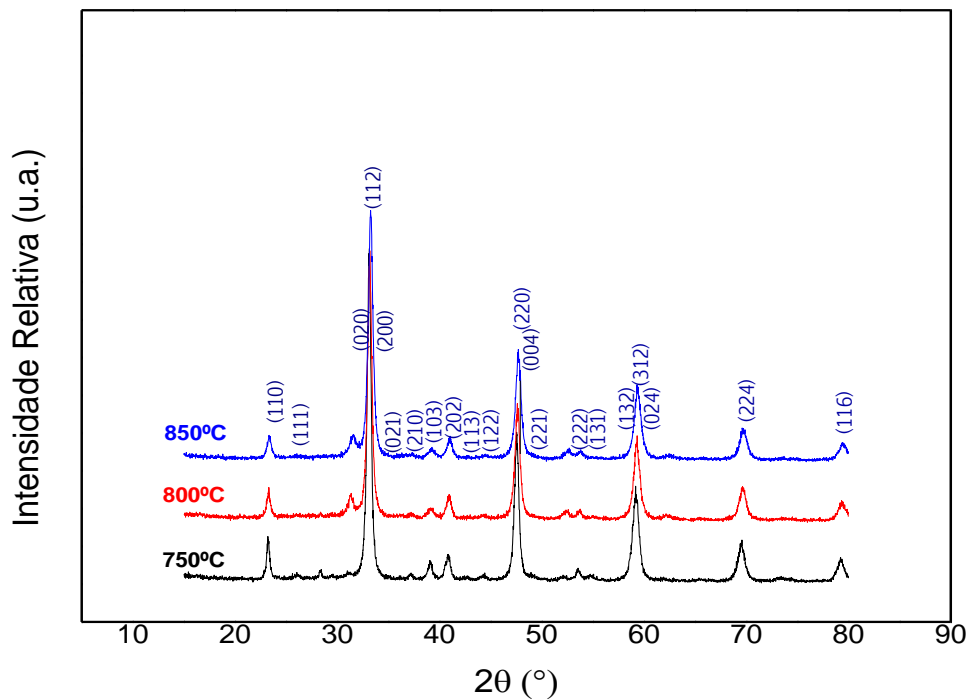
A caracterização estrutural dos pós de  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  e  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ , obtidos pelo Método Spray Pirólise, preparados com diferentes concentrações das soluções precursoras, diferentes temperaturas e diferentes velocidades de gás de arraste, foi realizada por difração de raios X. A análise da evolução do tamanho médio de cristalito foi realizada utilizando-se o programa Jade 8 Plus <sup>[82]</sup>. O programa Jade 8 Plus possui uma interface gráfica de alta resolução, além de diversas funções que permitem calcular uma série de parâmetros estruturais do material, a partir dos dados obtidos do difratograma.

As Figuras 15, 16 e 17 mostram os difratogramas de raios X dos pós de  $\text{CaTiO}_3$  preparados com concentração da solução precursora a :  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  e  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente, sintetizados a  $750^\circ \text{ C}$ ,  $800^\circ \text{ C}$  e  $850^\circ \text{ C}$ .

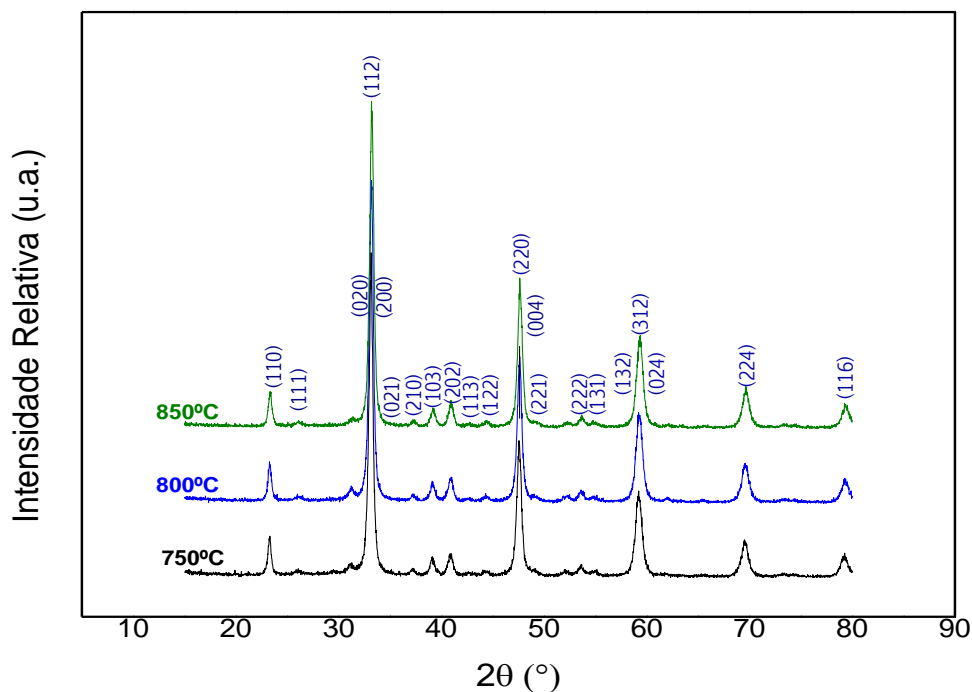
**Figura 15:** Difratogramas de raios X dos pós de  $\text{CaTiO}_3$  obtidos com concentração da solução precursora a  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , fluxo de ar de  $3 \text{ L min}^{-1}$ , a diferentes temperaturas.



**Figura 16:** Difratogramas de raios X dos pós de  $\text{CaTiO}_3$  obtidos com concentração da solução precursora a  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , fluxo de ar de  $3 \text{ L min}^{-1}$ , a diferentes temperaturas.



**Figura 17:** Difratogramas de raio X dos pós de  $\text{CaTiO}_3$  obtidos com concentração da solução precursora a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , fluxo de ar de  $3 \text{ L min}^{-1}$ , a diferentes temperaturas.



Os difratogramas de raios X da Figura 15 mostram a formação do  $\text{CaTiO}_3$  com picos bem definidos, sem fases secundárias e de simetria ortorrômbica, de grupo espacial Pbnm (62) de acordo com a ficha JCPDS 78-1013. A partir da difração de raios X é possível observar que os pós de  $\text{CaTiO}_3$ , preparados em temperatura abaixo de  $850^\circ \text{ C}$ , exibem uma menor cristalinidade relativa, caracterizada pelo alargamento dos picos de difração, o que pode estar associado a um conjunto de fatores tais como: elevado grau de micro deformação na rede e desordem estrutural <sup>[82,83]</sup>. O aumento da temperatura de síntese leva a um aumento da cristalinidade, com uma diminuição da largura dos picos de difração e um aumento da intensidade relativa a  $850^\circ \text{ C}$ .

Resultados semelhantes foram observados, a partir da técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (Figura 33), onde foi possível observar uma melhor definição das bandas características dos titanatos ( $400 - 900 \text{ cm}^{-1}$ ) com o aumento da temperatura de síntese, o que está discutido posteriormente.

De acordo com a Figura 16 é possível observar, para os pós de  $\text{CaTiO}_3$  obtidos a partir da solução precursora a  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , maior cristalinidade, quando comparado

com os pós  $\text{CaTiO}_3$  obtidos com soluções de maiores concentrações ( Figuras 16 e 17). Resultados complementares podem ser observados a partir da caracterização por microscopia eletrônica de varredura (Figura 36), onde fica evidente que os pós obtidos nas concentrações de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  e  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  leva a formação de partículas de caráter rugoso. Os pós de  $\text{CaTiO}_3$  obtido na temperatura de  $850^\circ \text{ C}$ , para concentração de  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , apresentam maior cristalinidade. O difratograma foi indexado com a ficha JCPDS 78-1013 (anexo A).

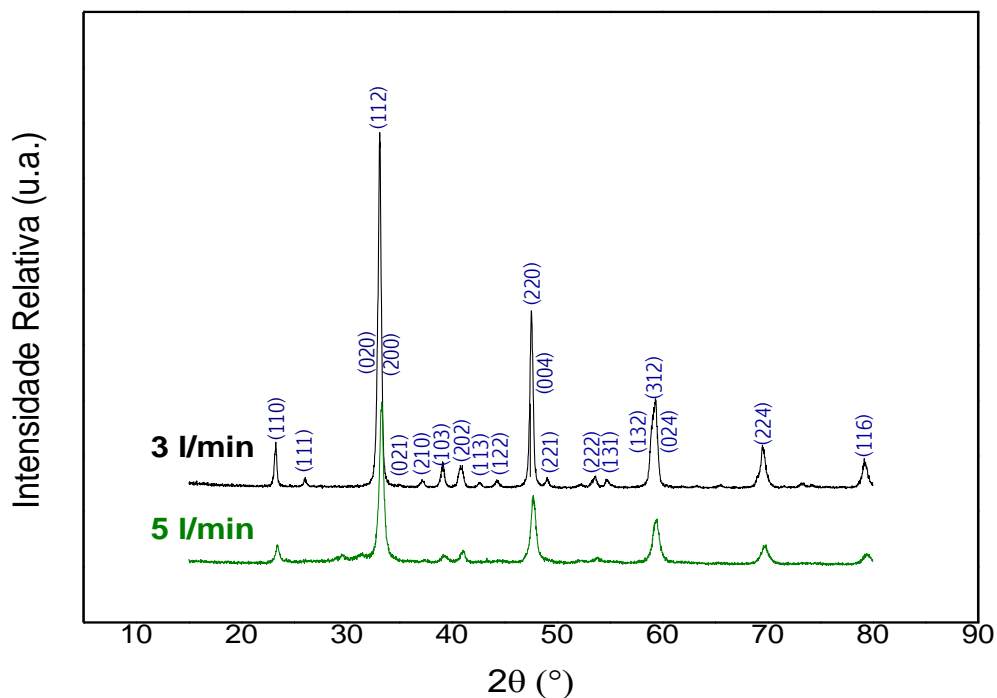
A Tabela 1A (anexo A) lista os planos cristalográficos hkl para as principais linhas de difração observadas na Figura 16 para o pó de  $\text{CaTiO}_3$ , preparado a  $850^\circ \text{ C}$ , com as posições  $2\theta$  da ficha JCPDS 78-1013 e com as posições obtidas experimentalmente. De acordo com esta tabela, todas as posições experimentais relacionadas às linhas de difração, são indexadas de acordo com a ficha JCPDS 78-1013, mostrando que a fase investigada é o titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ).

Os pós de  $\text{CaTiO}_3$ , preparados nas concentrações de  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  e  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , exibiram menor cristalinidade relativa em temperaturas abaixo de  $850^\circ \text{ C}$ . O aumento da cristalinidade ocorre em função de variações no tamanho de cristalito, bem como da diminuição no grau de desordem. Ainda, é identificado por uma pequena diminuição no alargamento das linhas de difração, associada com a diminuição do grau de microdeformação da rede. O pó de  $\text{CaTiO}_3$ , investigado neste trabalho, apresenta maior cristalinidade sintetizado termicamente a  $850^\circ \text{ C}$ . Assim, os resultados obtidos mostram que a melhor temperatura de síntese dos pós precursores investigados é de  $850^\circ \text{ C}$ . Dessa forma, a fim de avaliar alguma influência sobre a estrutura do  $\text{CaTiO}_3$ , fixou-se a temperatura em  $850^\circ \text{ C}$  e realizou-se a variação do fluxo de ar em  $3 \text{ L min}^{-1}$  e  $5 \text{ L min}^{-1}$ .

A Figura 18 mostra o difratograma de raios X dos pós de  $\text{CaTiO}_3$  obtido com concentração de solução precursora a  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , a  $850^\circ \text{ C}$ , em diferentes fluxos de ar.

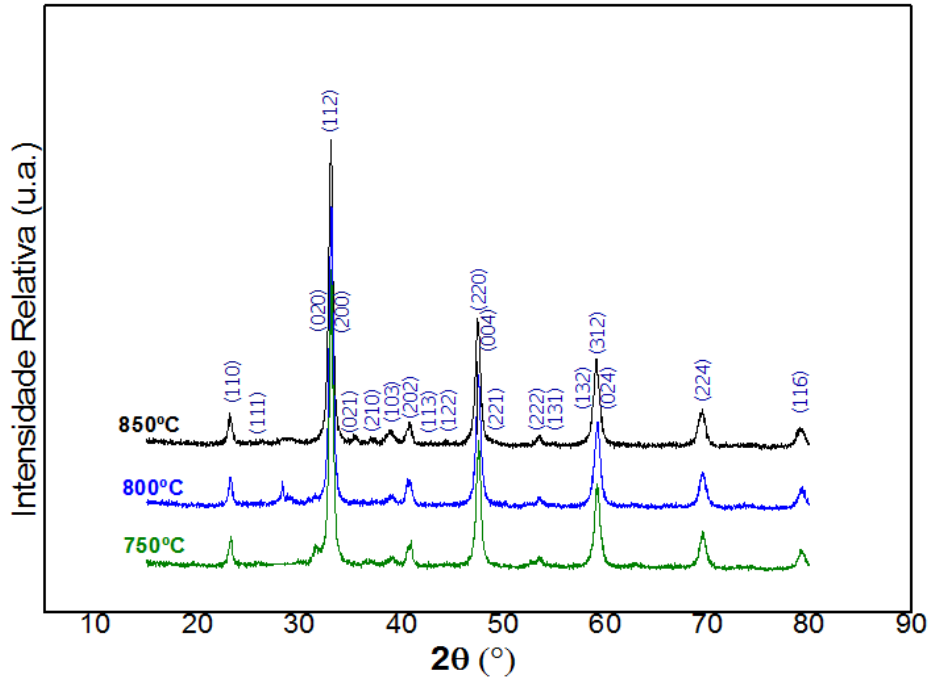


**Figura 18:** Difratogramas de raios X dos pós de  $\text{CaTiO}_3$  obtidos com concentração da solução precursora a  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , a  $850^\circ \text{ C}$ , com fluxos de ar de  $3 \text{ L min}^{-1}$  e  $5 \text{ L min}^{-1}$ .

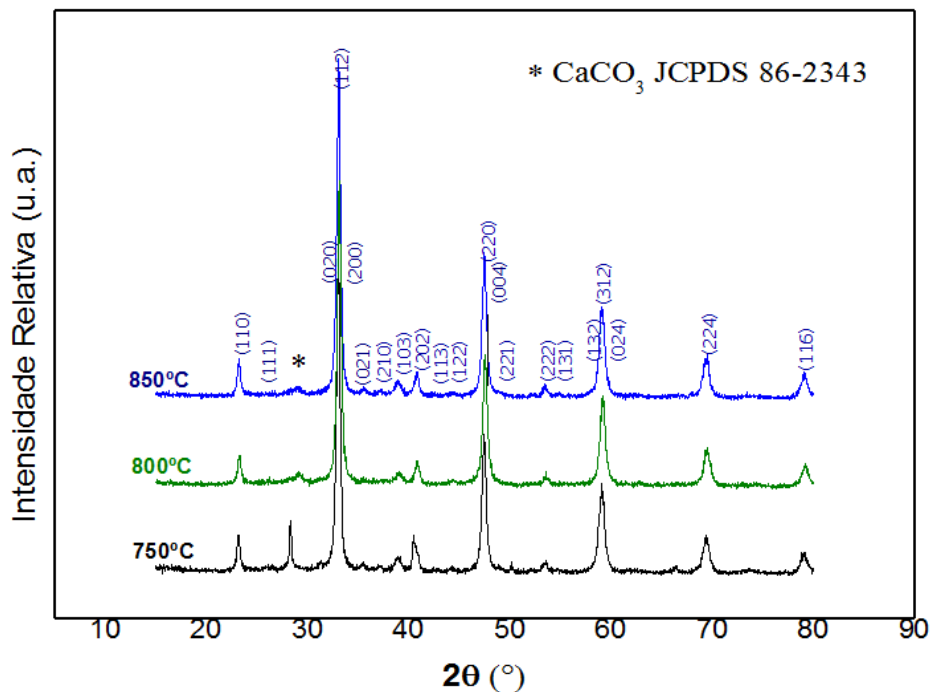


Como a melhor temperatura de síntese para o  $\text{CaTiO}_3$  foi a  $850^\circ \text{ C}$  e a melhor concentração foi de  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , realizou-se a síntese deste material variando-se o fluxo de ar. Pode-se observar que o fluxo de arraste de  $3 \text{ L min}^{-1}$  é o melhor para se obter partículas com elevada cristalinidade e monofásicas, sendo passível de conclusão, que para velocidades maiores de gás de arraste, não há uma completa pirólise e decomposição da matéria orgânica. Assim, fixou-se o parâmetro de síntese das soluções sólidas como sendo fluxo de  $3 \text{ L min}^{-1}$ . As Figuras 19, 20 e 21 mostram os difratogramas obtidos do pó de  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$  preparados com concentração de solução a :  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  e  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente, sintetizados em várias temperaturas, com fluxo de ar de  $3 \text{ L min}^{-1}$ .

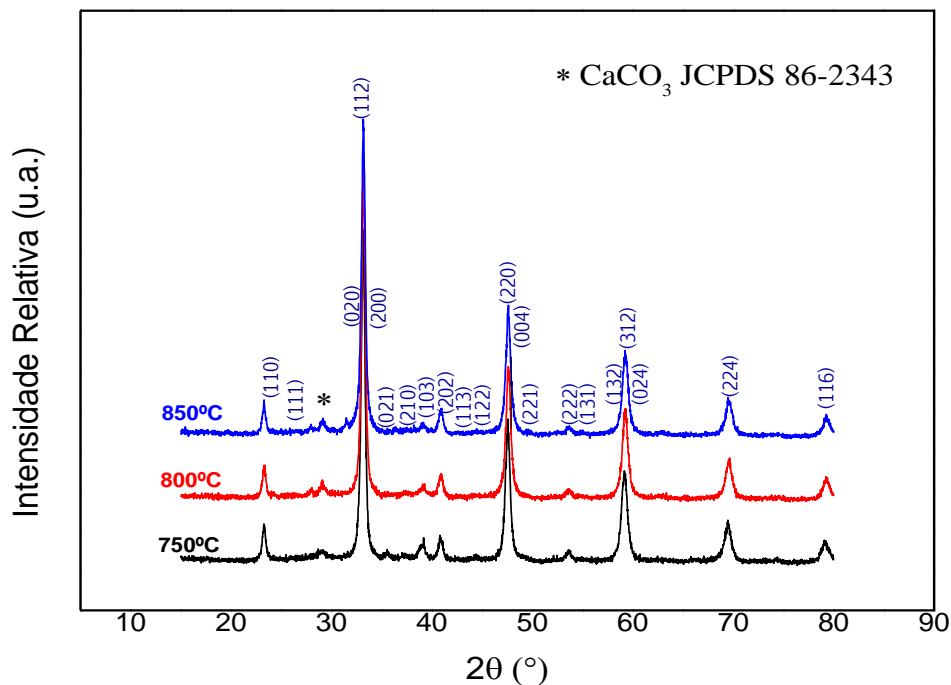
**Figura 19:** Difratomogramas de raios X dos pós de  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$  obtidos com concentração da solução precursora a  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , fluxo de ar de  $3 \text{ L min}^{-1}$ , a diferentes temperaturas.



**Figura 20:** Difratomogramas de raios X dos pós de  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$  obtidos com concentração da solução precursora a  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , fluxo de ar de  $3 \text{ L min}^{-1}$ , a diferentes temperaturas.



**Figura 21:** Difratogramas de raios X dos pós de  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$  obtidos com concentração da solução precursora a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , fluxo de ar de  $3 \text{ L min}^{-1}$ , a diferentes temperaturas.

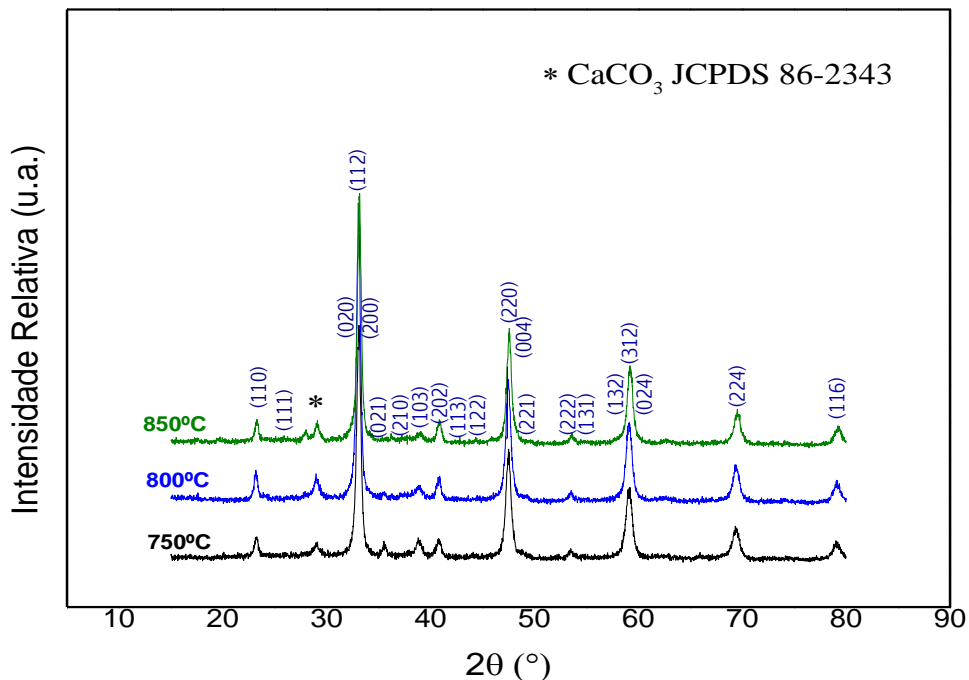


A partir dos difratogramas mostrados nas Figuras 19, 20 e 21 é possível observar, que para a solução sólida  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ , os pós são cristalinos e monofásicos com concentração da solução precursora a  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , fluxo de ar de  $3 \text{ L min}^{-1}$ , a  $850^\circ \text{ C}$ . É possível identificar a presença de uma pequena porcentagem da fase secundária  $\text{CaCO}_3$  em temperatura abaixo de  $850^\circ \text{ C}$ , onde observa-se também uma menor cristalinidade. Esta mesma fase secundária do  $\text{CaCO}_3$  também é observada nos difratogramas de raios X, onde os pós de  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$  foram obtidos em concentração da solução precursora de  $0,05$  e  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

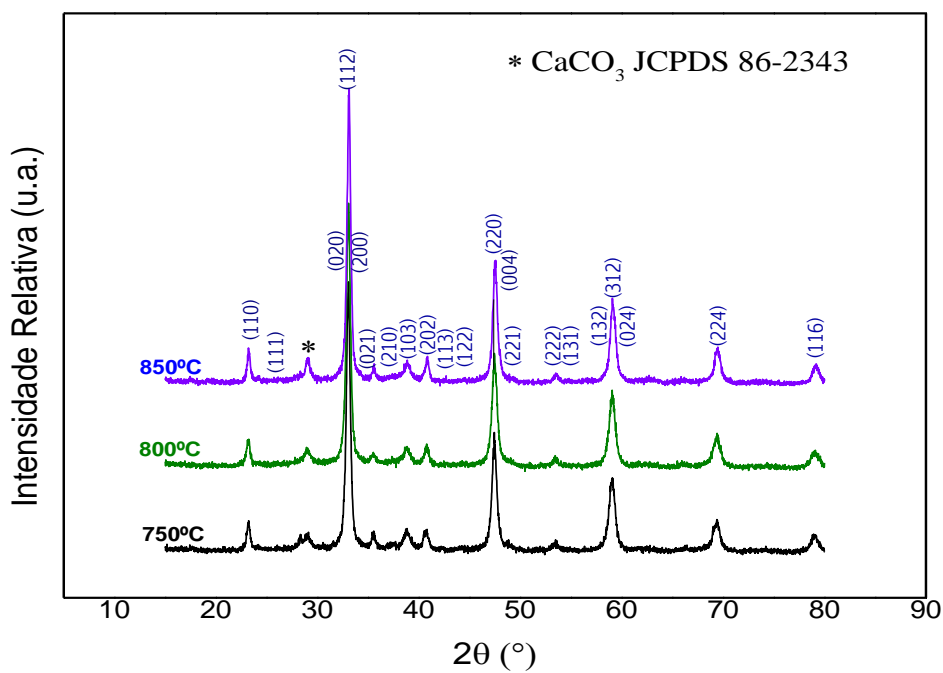
No intuito de observar a evolução da cristalinidade, os pós de  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  e  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ , foram sintetizados nas mesmas condições e caracterizados por difração de raios X.

As Figuras 22, 23 e 24 mostram os difratogramas de raios X dos pós de  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  obtidos com concentração da solução precursora a :  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  e  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente, sintetizados em várias temperatura, com fluxo de  $3 \text{ L min}^{-1}$ .

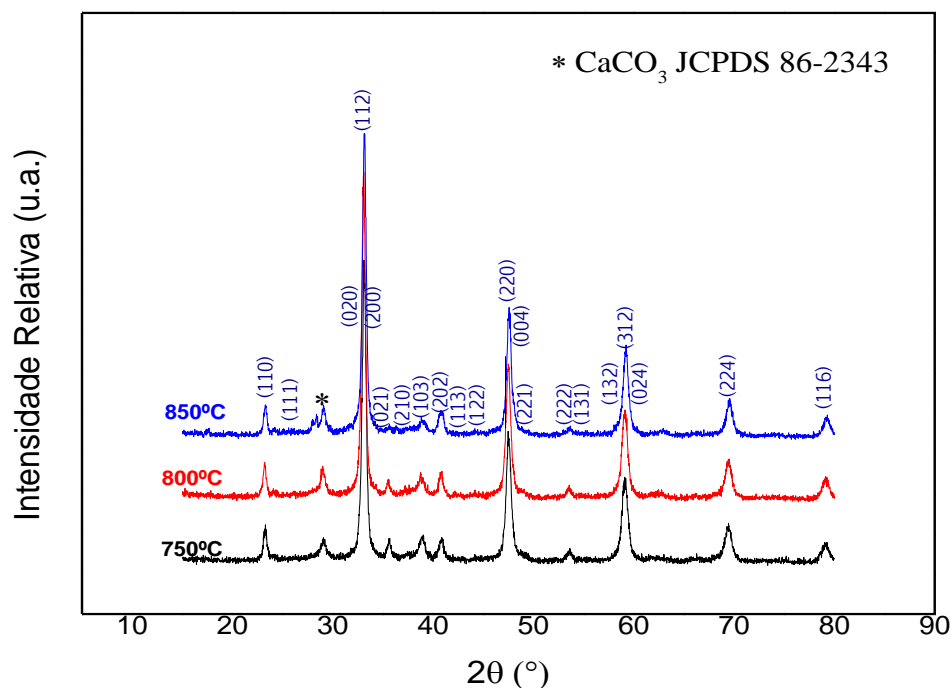
**Figura 22:** Difratogramas de raios X dos pós de  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  obtidos com concentração da solução precursora a  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , fluxo de ar de  $3 \text{ L min}^{-1}$ , a diferentes temperaturas.



**Figura 23:** Difratogramas de raios X dos pós de  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  obtidos com concentração da solução precursora a  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , fluxo de ar de  $3 \text{ L min}^{-1}$ , a diferentes temperaturas.



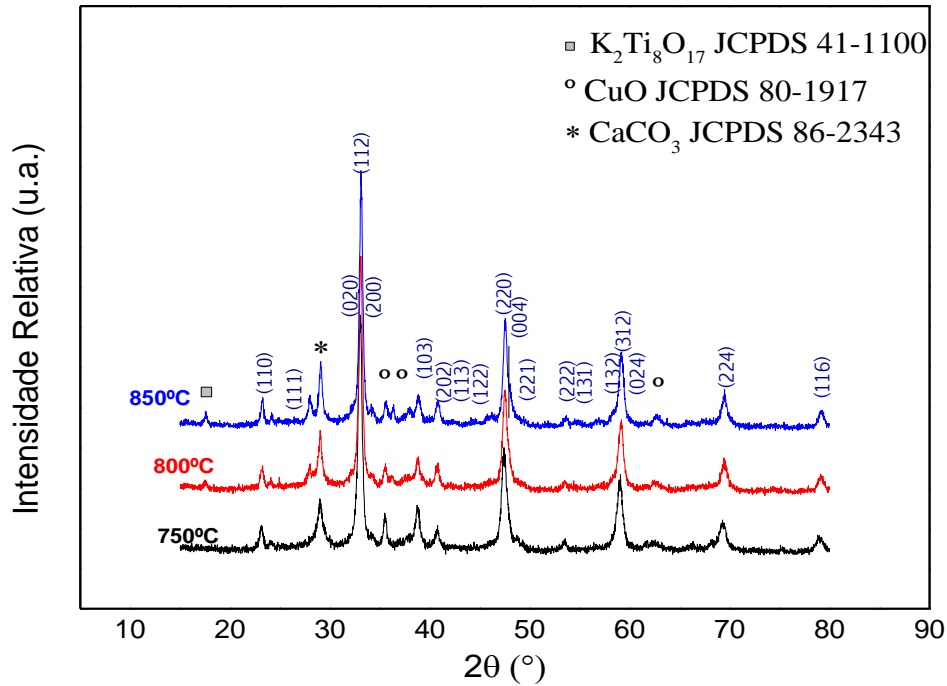
**Figura 24:** Difratogramas de raios X dos pós de  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  obtidos com concentração da solução precursora a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , fluxo de ar de  $3 \text{ L min}^{-1}$ , a diferentes temperaturas.



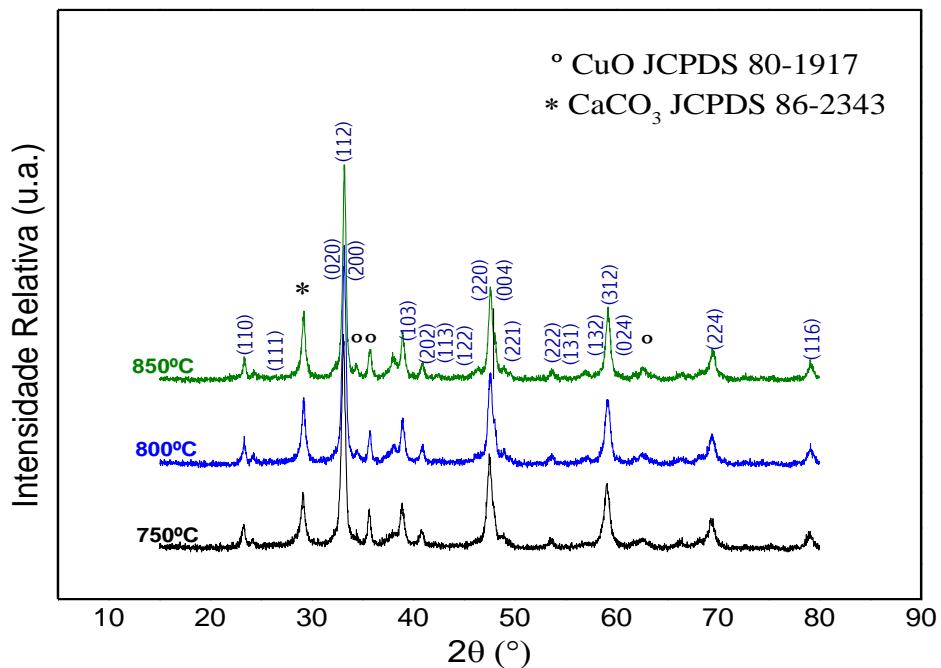
Na caracterização por difração de raios X, para os pós precursores de  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , mostra a formação de fase secundária de  $\text{CaCO}_3$  para a concentração de  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , preparado termicamente a  $850^\circ \text{ C}$ . No entanto, observa-se uma menor cristalinidade para as soluções sólidas de  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , com o aumento da solução precursora em  $0,05$  e  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Também é possível observar, para todos os pós sintetizados a  $750^\circ \text{ C}$ ,  $800^\circ \text{ C}$  e  $850^\circ \text{ C}$ , que não é possível a obtenção de pós monofásico, devido a presença de linhas extras ( $29^\circ$ ), associado à fase  $\text{CaCO}_3$ .

No intuito de investigar o limite de solubilidade dos íons dopantes de cobre e potássio na estrutura do titanato de cálcio, foi realizado neste trabalho a síntese da solução sólida de  $\text{Ca}_{1-x}\text{K}_x\text{TiCu}_{x/2}\text{O}_3$ , para  $x = 0,5$ . As Figuras 25, 26 e 27 mostram os difratogramas de raios X obtidos dos pós de  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ , preparados com concentração de solução precursora a  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  e  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , sintetizados a várias temperaturas, com fluxo de  $3 \text{ L min}^{-1}$ .

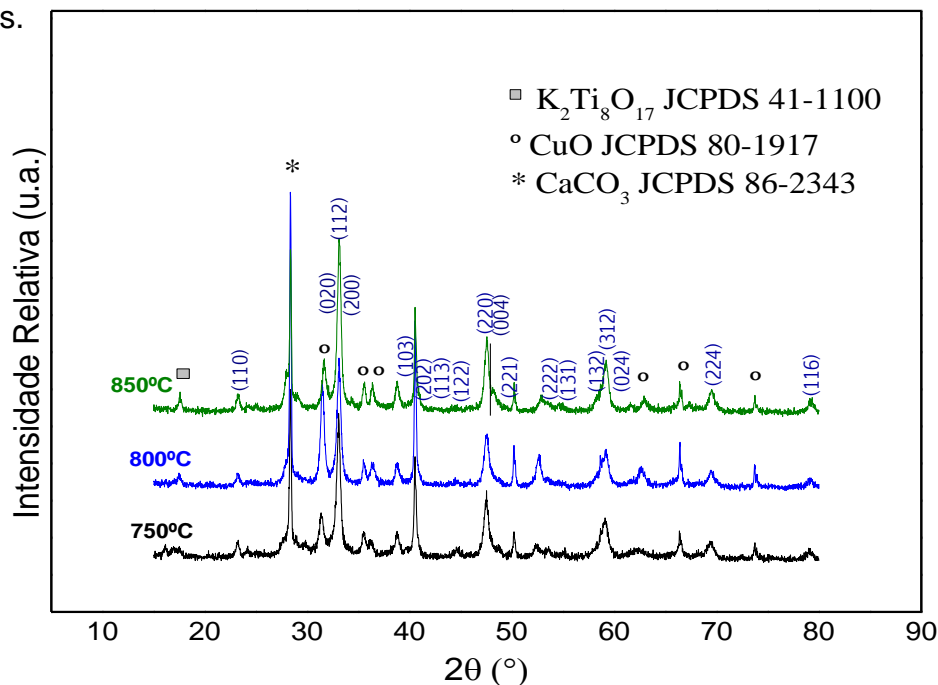
**Figura 25:** Difratogramas de raios X dos pós de  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$  obtidos com concentração da solução precursora a  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , fluxo de ar de  $3 \text{ L min}^{-1}$ , a diferentes temperaturas.



**Figura 26:** Difratogramas de raios X dos pós de  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$  obtidos com concentração da solução precursora a  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , fluxo de ar de  $3 \text{ L min}^{-1}$ , a diferentes temperaturas.



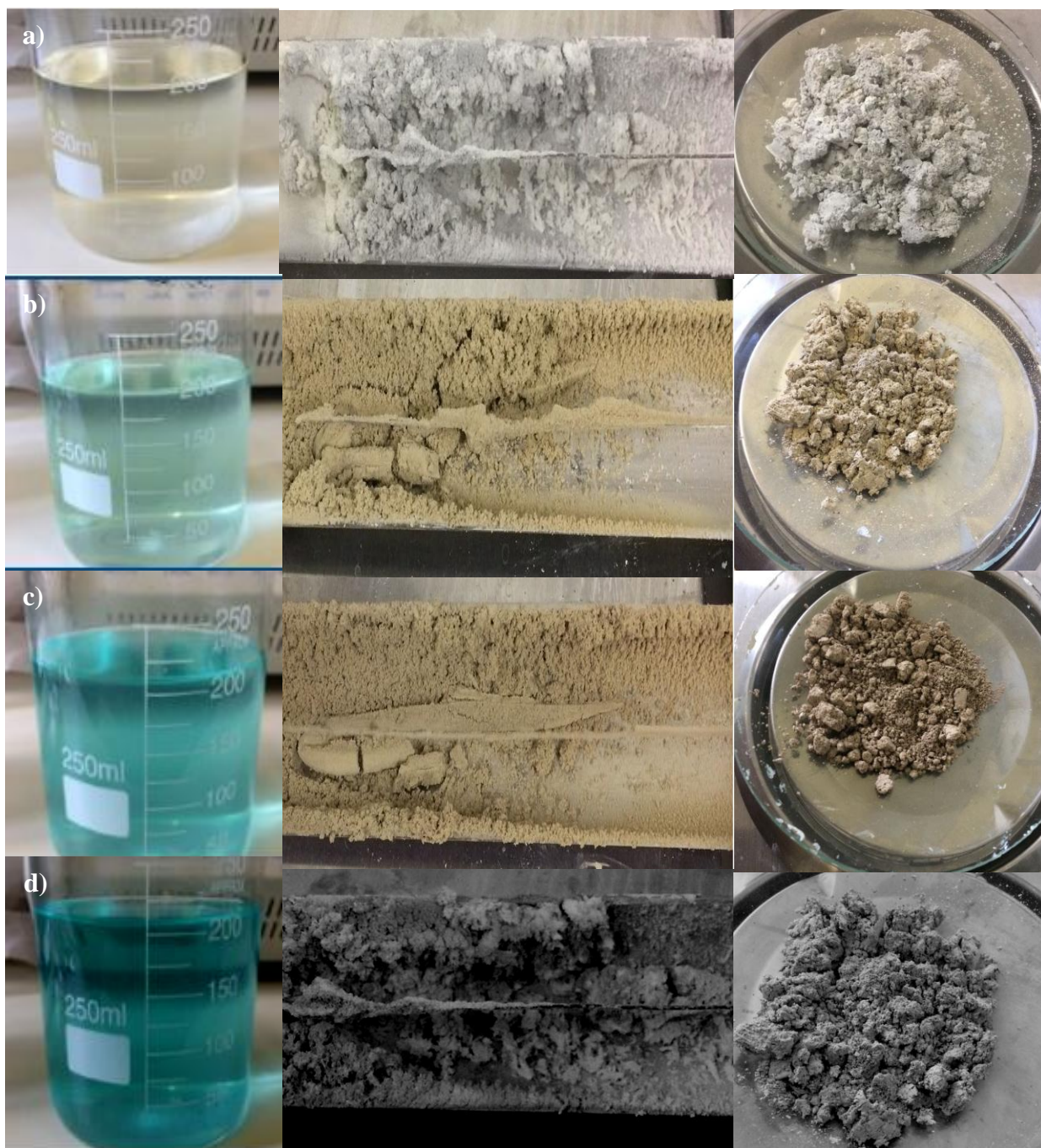
**Figura 27:** Difratogramas de raios X dos pós de  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$  obtidos com concentração da solução precursora a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , fluxo de ar de  $3 \text{ L min}^{-1}$ , a diferentes temperaturas.



Nos perfis de difração para os pós precursores de  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ , sintetizados a  $750^\circ \text{C}$ ,  $800^\circ \text{C}$  e  $850^\circ \text{C}$ , observa-se linhas extras, associadas às fases  $\text{CuO}$ ,  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$  (anexos A). Ainda, para esta solução sólida, de maior concentração de dopantes  $\text{Cu}$  e  $\text{K}$ , pode ser observado uma saturação na estrutura cristalina do  $\text{CaTiO}_3$ , fato este que pode ser observado na Figura 27, com diversas linhas de difração extras de elevada intensidade. Os índices de refinamento ( Tabela 10) evidenciam que o volume da cela unitária aumenta com o aumento da dopagem de cobre e potássio. Neste contexto, nota-se que este aumento nos parâmetros de rede pode estar relacionado ao maior raio iônico do  $\text{K}^+$  ( $1,33 \text{ \AA}$ ), em relação ao raio iônico do  $\text{Ca}^{+2}$  ( $1,06 \text{ \AA}$ ) <sup>[84]</sup>. De acordo com o refinamento, observa-se que o potássio ocupa preferencialmente o sítio do cálcio, uma vez que cátion de maior raio iônico do que o cálcio serão incorporados na estrutura mais facilmente que cátion de menor raio iônico <sup>[85]</sup>. Assim, a competição dos íons  $\text{Cu}^{+2}$  ( $0,96 \text{ \AA}$ ) e  $\text{K}^+$  pelo sítio do cálcio, desestabiliza energeticamente a estrutura hospedeira, formando fases secundárias. A partir da caracterização por difração de raios X, nota-se que para dopagens até de  $x = 0,3$  evidência o limite da solubilidade, ocorrendo uma maior saturação com a dopagem em  $x = 0,5$ .

Estes pós apresentaram coloração de branco a bege escuro, de acordo com a concentração de cátion dopante, exibindo um aspecto fino e homogêneo de baixa densidade, conforme a Figura 28.

**Figura 28:** Soluções precursoras a  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$  e pós sintetizados em temperatura de  $750^\circ \text{ C}$ , com fluxo de ar de  $3 \text{ L min}^{-1}$ . (a)  $\text{CaTiO}_3$ , (b)  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ , (c)  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  e (d)  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ .



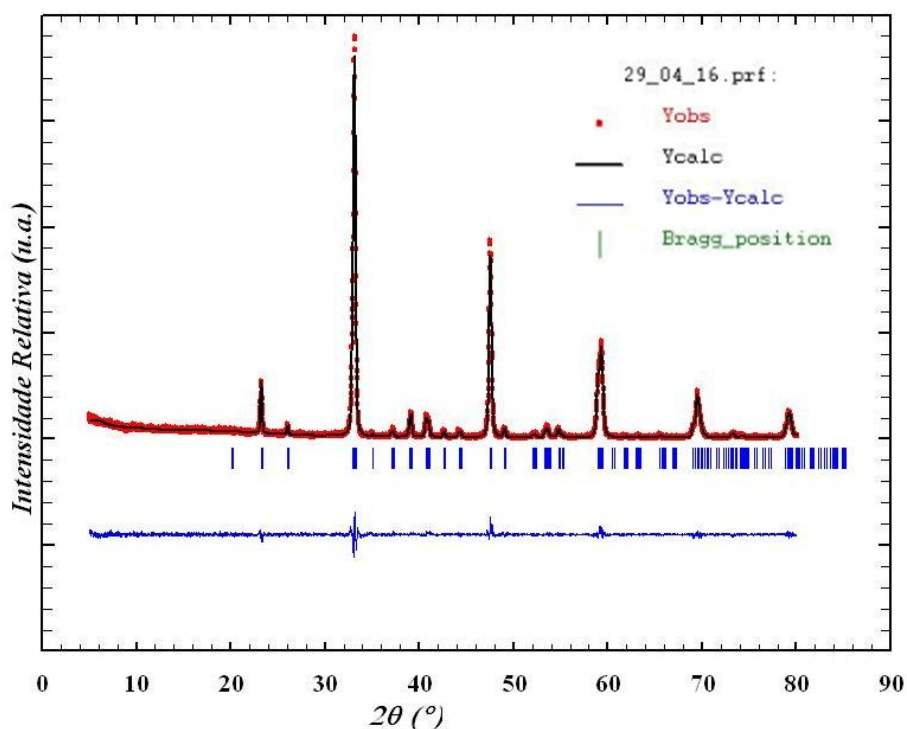


## 5.2 Refinamento Estrutural do $\text{CaTiO}_3$ .

Os parâmetros estruturais dos pós de  $\text{CaTiO}_3$  foram determinados a partir do refinamento pelo método de Rietveld, utilizando a plataforma *WinPlotr* da Suite FullProf. O perfil de difração foi indexado com base na unidade de célula ortorrômbica. O refinamento estrutural foi realizado considerando o grupo espacial Pbnm (62).

A Figura 29 mostra o Gráfico de Rietveld obtido após o refinamento estrutural, utilizando o programa FullProf, para o pó de  $\text{CaTiO}_3$  obtido a partir da concentração da solução igual a  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , fluxo de ar de  $3 \text{ L min}^{-1}$  e a temperatura de  $850^\circ \text{ C}$ .

**Figura 29:** Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó de  $\text{CaTiO}_3$  obtido a partir da concentração da solução precursora a  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , fluxo de ar de  $3 \text{ L min}^{-1}$  e temperatura de  $850^\circ \text{ C}$ .



De acordo com o gráfico de Rietveld, uma boa correlação do ajuste entre a curva teórica e experimental é observada para o pó de  $\text{CaTiO}_3$  obtido a partir da concentração da solução igual a  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , fluxo de ar de  $3 \text{ L min}^{-1}$  e a temperatura

de 850° C. A pequena variação ao longo do ângulo de difração  $2\theta$  confirma a formação do pó de  $\text{CaTiO}_3$ , monofásico e cristalino. Os dados cristalográficos obtidos a partir do refinamento são mostrados na Tabela 8 e 9.

**Tabela 8:** Parâmetros estruturais e índices de refinamento do  $\text{CaTiO}_3$ .

<b>JCPDS</b>	<b>78-1013</b>
<i>Sistema Cristalino</i>	<i>Ortorrômbico</i>
<i>Grupo Espacial</i>	<i>Pbnm (62)</i>
<i>a (Å)</i>	<i>5,39 (6)</i>
<i>b (Å)</i>	<i>5,44 (5)</i>
<i>c (Å)</i>	<i>7,64 (7)</i>
<i>V (Å<sup>3</sup>)</i>	<i>224,11 (4)</i>
<i>Tamanho Médio de Cristalito (nm)</i>	<i>8,33</i>
<i>Massa Molecular (g.mol<sup>-1</sup>)</i>	<i>135,94</i>

<b>Programa</b>	<b>Fullprof</b>
<i>Número de parâmetros independentes</i>	<i>32</i>
<i>Função para nível de fundo</i>	<i>Polinomial-ordem 5</i>
<i>Função para formato de pico (<math>H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W</math>)</i>	<i>Pseudo-Voigt</i>
<i>U</i>	<i>0,30</i>
<i>V</i>	<i>-0,18</i>
<i>W</i>	<i>0,12</i>
<i>R<sub>Bragg</sub> (%)</i>	<i>2,92</i>
<i>R<sub>F</sub> (%)</i>	<i>3,30</i>
<i>cR<sub>p</sub> (%)</i>	<i>12,0</i>
<i>cR<sub>wp</sub> (%)</i>	<i>17,5</i>
<i><math>\chi^2</math></i>	<i>1,66</i>

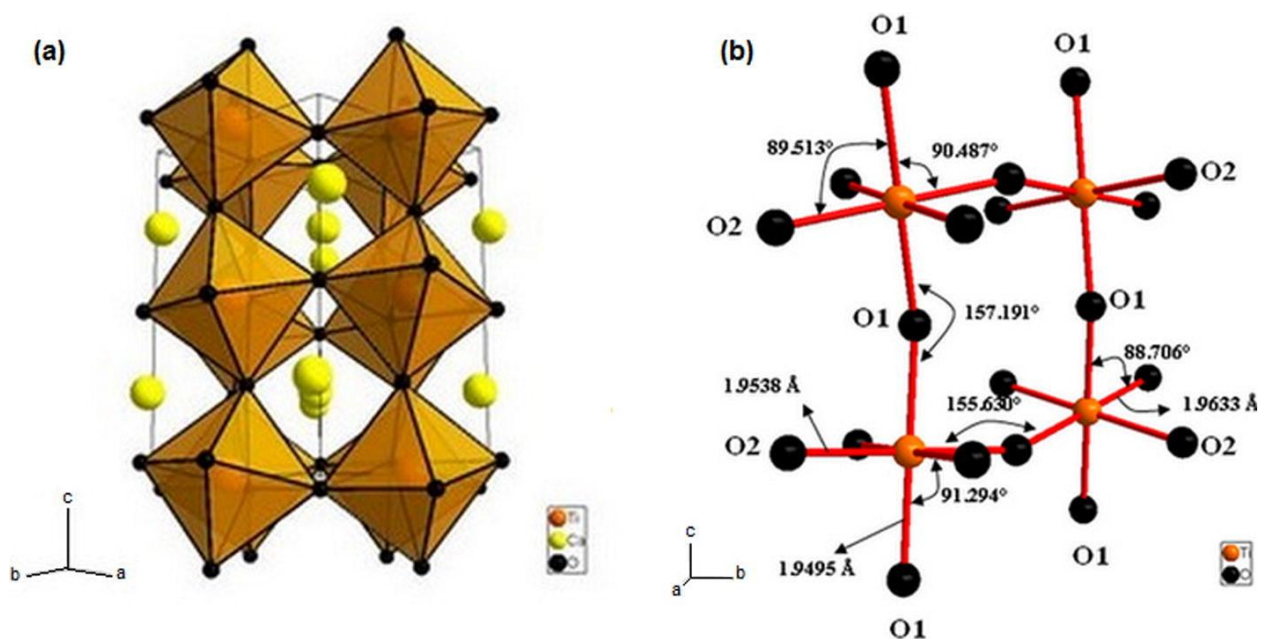
Fonte: Próprio Autor

**Tabela 9:** Posição atômica e parâmetros isotrópicos.

Elemento	Posição de Wyckoff	x	y	Z	U (Å <sup>2</sup> )
<i>Ti</i>	<i>4b (1/2,0,0)</i>	<i>0,00</i>	<i>0,50</i>	<i>0,00</i>	<i>-0,01</i>
<i>Ca</i>	<i>4c (x,y,1/4)</i>	<i>-0,01</i>	<i>0,03</i>	<i>0,25</i>	<i>0,00</i>
<i>O<sub>1</sub></i>	<i>4c (x,y,1/4)</i>	<i>0,07</i>	<i>0,48</i>	<i>0,25</i>	<i>0,02</i>
<i>O<sub>2</sub></i>	<i>8d (x,y,z)</i>	<i>0,71</i>	<i>0,29</i>	<i>0,04</i>	<i>0,01</i>

Na estrutura refinada, os sítios de ocupação designados foram 4c para Ca / O<sub>1</sub>, 4b para Ti e 8d para O<sub>2</sub>. A Figura 30 mostra a representação esquemática da estrutura do  $\text{CaTiO}_3$  ao longo do plano *abc*.

**Figura 30:** Célula unitária do  $\text{CaTiO}_3$  e (b) distância das ligações ao longo do plano  $(0\ 0\ 1)$  <sup>[86]</sup>.



Fonte: Próprio Autor

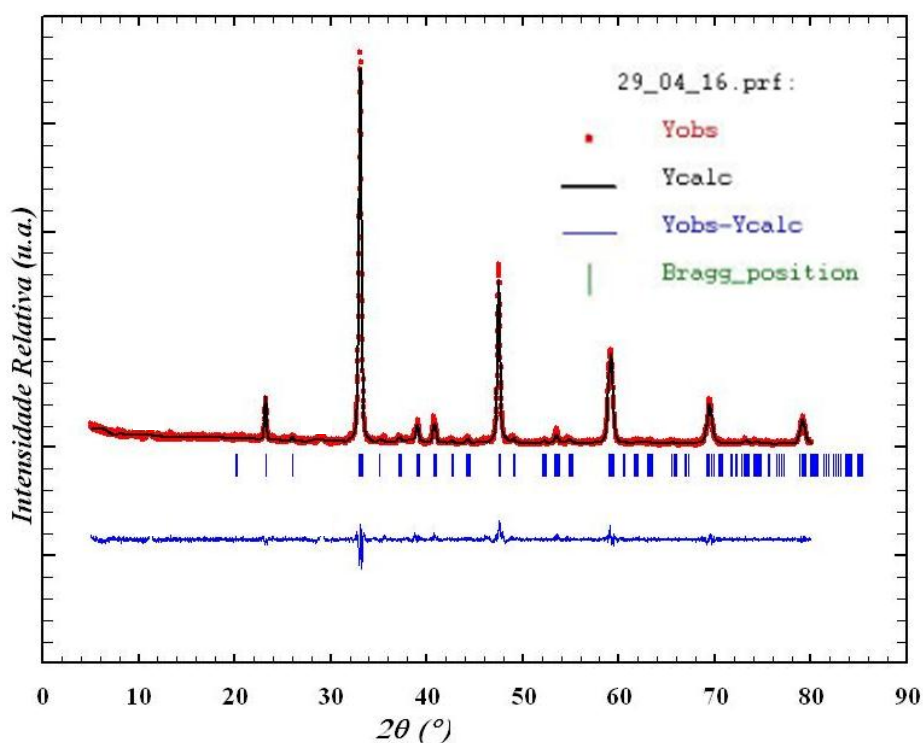
A Figura 30 (a) mostra a representação gráfica da célula unitária do  $\text{CaTiO}_3$  obtido a partir da concentração da solução igual a  $0,025\ \text{mol L}^{-1}$ , fluxo de ar de  $3\ \text{L min}^{-1}$  e a temperatura de  $850^\circ\ \text{C}$ . Os átomos de titânio ocupam sítios coordenados de 6 átomos de oxigênio e os átomos de cálcio ocupam a coordenação cuboctaédrica de 12 átomos. A Figura 30 (b) mostra a visão do octaedro de  $\text{TiO}_6$  ao longo do plano  $(0\ 0\ 1)$ , com os valores de ângulo entre as distâncias de ligação  $\text{Ti-O-Ti}$  e  $\text{Ti-O}$ . O ângulo de rotação ao redor do eixo c ( $\text{Ti-O}_2\text{-Ti}$ ) é de  $155,630^\circ$ , enquanto que o ângulo de inclinação do octaedro relativo ao plano  $(0\ 0\ 1)$  é igual a  $157,191^\circ$ , mostrando uma distorção do octaedro. Os poliedros de  $\text{TiO}_6$  exibem uma distorção semelhante à relatada na literatura <sup>[87]</sup>.

De acordo com a Figura 30, é possível observar que os átomos de titânio na estrutura cristalina são coordenados por átomos de oxigênio na proporção de 1:6, de modo que quatro desses átomos se encontram no mesmo plano em que se encontram os átomos de titânio, e os outros dois acima e abaixo do plano, respectivamente. Esta é a condição favorável para a formação de sítios octaédricos na estrutura <sup>[87]</sup>.

### 5.2.1 Refinamento Estrutural das Soluções Sólidas de $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ e $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ .

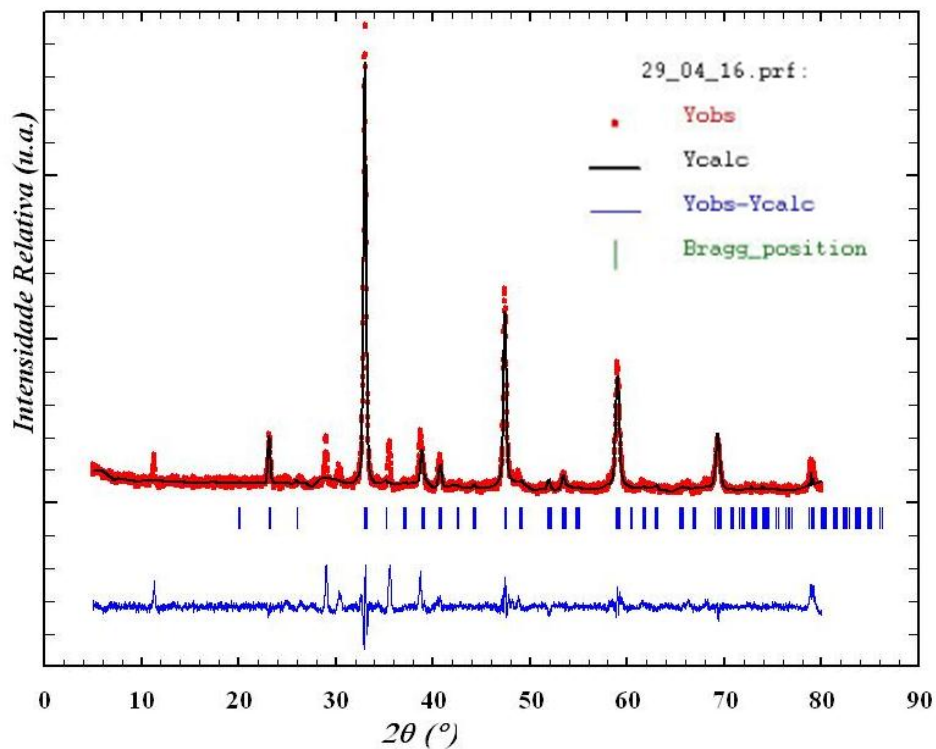
As Figuras 31 e 32 mostram os Gráficos obtidos a partir do refinamento pelo método de Rietveld, das soluções sólidas de  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$  e  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ .

**Figura 31:** Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$  obtido a partir da concentração da solução precursora a  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , fluxo de ar de  $3 \text{ L min}^{-1}$  e a temperatura de  $850^\circ \text{ C}$ .



De acordo com o gráfico de Rietveld, uma boa correlação do ajuste do perfil entre a curva teórica e experimental é obtida para o  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ , sintetizado a partir da concentração da solução igual a  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , fluxo de ar de  $3 \text{ L min}^{-1}$  e a temperatura de  $850^\circ \text{ C}$ . A pequena variação do ajuste teórico ao longo do ângulo de difração confirma a formação da fase  $\text{CaTiO}_3$ .

**Figura 32:** Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  obtido a partir da concentração da solução precursora a  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , fluxo de ar de  $3 \text{ L min}^{-1}$  e a temperatura de  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ .



Para a solução sólida do  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , observa-se uma menor correlação entre a curva teórica e experimental, devido a presença de uma pequena porcentagem de fases secundárias como mostrado a partir da difração de raios X na Figura 27. Neste sentido, pelo fato da solução sólida de  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,7}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ , apresentar várias fases secundárias, não foi realizado o refinamento estrutural para este material.

Os parâmetros cristalográficos calculados a partir dos refinamentos são listados na Tabela 10.

**Tabela 10:** Parâmetros estruturais e índices de refinamento dos pós de  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$  e  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , obtidos a partir da concentração da solução igual a  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , fluxo de ar de  $3 \text{ L min}^{-1}$  e a temperatura de  $850^\circ \text{ C}$ .

<b>Dados Cristalográficos</b>			
<b>Composto</b>	$\text{CaTiO}_3$	$\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$	$\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$
<b>Temperatura de Síntese</b>	850° C	850° C	850° C
<b>Sistema Cristalino</b>	Ortorrômico	Ortorrômico	Ortorrômico
<b>Grupo Espacial</b>	Pbnm (62)	Pbnm (62)	Pbnm (62)
<b>a (Å)</b>	5,39	5,39	5,40
<b>b (Å)</b>	5,44	5,45	5,45
<b>c (Å)</b>	7,64	7,66	7,67
<b>V [Å<sup>3</sup>]</b>	224,11	224,95	225,89
<b>Massa molecular</b>	135,94	142,11	145,19
<b>Índices do Refinamento</b>			
<b>Programa</b>	FullProf	FullProf	FullProf
<b>F. Nivel de fundo</b>	Polinomial-ordem 5	Polinomial-ordem 5	Polinomial-ordem 5
<b>F. Formato de pico</b>	Pseudo-Voigt	Pseudo-Voigt	Pseudo-Voigt
<b>X<sup>2</sup></b>	1,66	1,72	1,78

Fonte: Próprio Autor

A Tabela 10 lista a evolução dos parâmetros de rede com a concentração em mol de cátions de cobre e potássio. De acordo com a Tabela 10 observa-se um aumento dos valores dos parâmetros de rede e o volume da cela unitária das soluções sólidas de  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$  e  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , com o aumento da concentração de cátions cobre e potássio na estrutura hospedeira do  $\text{CaTiO}_3$ .

Considerando uma posição de rede ocupada por um cátion de raio específico, ao introduzir outro cátion de raio maior, é esperado que quanto maior o raio iônico do cátion dopante, maior o volume da cela unitária. Neste caso o  $\text{K}^+$  possui raio iônico, maior que o raio iônico do  $\text{Cu}^{+2}$ , em relação ao do  $\text{Ca}^{+2}$ . Assim, observa-se que além do  $\text{K}^+$  estar em maior quantidade em número de mols em relação ao  $\text{Cu}^{+2}$ , este ocupa preferencialmente os sítios do  $\text{Ca}^{+2}$ , na estrutura hospedeira do  $\text{CaTiO}_3$ , provocando um aumento dos parâmetros de rede e do volume da cela unitária.

### 5.2.2 Evolução do Tamanho Médio de Cristalito dos Pós de $\text{CaTiO}_3$ e das Soluções Sólidas de $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ , $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ .

O tamanho médio de cristalito do  $\text{CaTiO}_3$  e das Soluções Sólidas de  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  e  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ , foi determinado utilizando o programa Jade 8 Plus. Considerou-se o alargamento da largura média a meia altura (FWHM) das linhas de difração do difratograma experimental. O programa Jade 8 Plus calcula o tamanho médio de cristalito aplicando a equação de Scherrer <sup>[88]</sup>. Os fatores instrumentais foram corrigidos utilizando o padrão de Silício (Si). As Tabelas de 11 a 14 listam os valores de tamanho médio de cristalito para os pós do  $\text{CaTiO}_3$  e das soluções sólidas de  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  e  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ , em função da temperatura, concentração da solução precursora e da dopagem de cátions cobre e potássio na estrutura hospedeira do  $\text{CaTiO}_3$ , calculados pela equação (5)

As tabelas 11, 12, 13 e 14 listam as composições das soluções sólidas, as concentrações em  $\text{mol L}^{-1}$  das soluções precursoras, a temperatura de síntese ( $^{\circ}\text{C}$ ) e os tamanhos médios de cristalito (nm), com fluxo de ar de  $3 \text{ L min}^{-1}$ .

**Tabela 11:** Tamanho médio de cristalito para os pós de  $\text{CaTiO}_3$ , obtido com concentração da solução precursora a  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  e  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e temperatura de síntese entre  $750^\circ \text{ C}$  a  $850^\circ \text{ C}$ , com fluxo de ar de  $3 \text{ L min}^{-1}$ .

<b>Composição</b>	<b>Concentração (<math>\text{mol L}^{-1}</math>)</b>	<b>Temperatura (<math>^\circ\text{C}</math>)</b>	<b>Tamanho de Cristalito (nm)</b>
$\text{CaTiO}_3$	0,025	750	5,75
$\text{CaTiO}_3$	0,025	800	8,10
$\text{CaTiO}_3$	0,025	850	8,33
<b>Composição</b>	<b>Concentração (<math>\text{mol L}^{-1}</math>)</b>	<b>Temperatura (<math>^\circ\text{C}</math>)</b>	<b>Tamanho de Cristalito (nm)</b>
$\text{CaTiO}_3$	0,05	750	8,50
$\text{CaTiO}_3$	0,05	800	8,69
$\text{CaTiO}_3$	0,05	850	9,10
<b>Composição</b>	<b>Concentração (<math>\text{mol L}^{-1}</math>)</b>	<b>Temperatura (<math>^\circ\text{C}</math>)</b>	<b>Tamanho de Cristalito (nm)</b>
$\text{CaTiO}_3$	0,1	750	8,67
$\text{CaTiO}_3$	0,1	800	9,00
$\text{CaTiO}_3$	0,1	850	9,33

Fonte: Próprio Autor

**Tabela 12:** Tamanho médio de cristalito para os pós de  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$ , obtido com concentração da solução precursora a  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  e  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  e temperatura de síntese entre  $750^\circ \text{ C}$  a  $850^\circ \text{ C}$ , com fluxo de ar de  $3 \text{ L min}^{-1}$ .

<b>Composição</b>	<b>Concentração (<math>\text{mol L}^{-1}</math>)</b>	<b>Temp. (<math>^\circ\text{C}</math>)</b>	<b>Tamanho de Cristalito (nm)</b>
$\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$	0,025	750	7,75
$\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$	0,025	800	8,00
$\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$	0,025	850	9,00
<b>Composição</b>	<b>Concentração (<math>\text{mol L}^{-1}</math>)</b>	<b>Temp. (<math>^\circ\text{C}</math>)</b>	<b>Tamanho de Cristalito (nm)</b>
$\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$	0,05	750	7,85
$\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$	0,05	800	8,33
$\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$	0,05	850	9,22
<b>Composição</b>	<b>Concentração (<math>\text{mol L}^{-1}</math>)</b>	<b>Temp. (<math>^\circ\text{C}</math>)</b>	<b>Tamanho de Cristalito (nm)</b>
$\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$	0,1	750	7,94
$\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$	0,1	800	8,59
$\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$	0,1	850	9,47

Fonte: Próprio Autor



**Tabela 13:** Tamanho médio de cristalito para os pós de  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , obtido com concentração da solução precursora a  $0,025\text{mol L}^{-1}$ ,  $0,05\text{mol L}^{-1}$  e  $0,01\text{mol L}^{-1}$  e temperatura de síntese entre  $750^\circ\text{C}$  a  $850^\circ\text{C}$ , com fluxo de ar de  $3\text{L min}^{-1}$ .

<b>Composição</b>	<b>Concentração (mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Temp. (C°)</b>	<b>Tamanho de Cristalito (nm)</b>
$\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$	0,025	750	8,00
$\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$	0,025	800	8,33
$\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$	0,025	850	9,00
<b>Composição</b>	<b>Concentração (mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Temp. (C°)</b>	<b>Tamanho de Cristalito (nm)</b>
$\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$	0,05	750	8,30
$\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$	0,05	800	9,00
$\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$	0,05	850	9,30
<b>Composição</b>	<b>Concentração (mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Temp. (C°)</b>	<b>Tamanho de Cristalito (nm)</b>
$\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$	0,1	750	8,33
$\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$	0,1	800	8,50
$\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$	0,1	850	9,33

Fonte: Próprio Autor

**Tabela 14:** Tamanho médio de cristalito para os pós de  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ , obtido com concentração da solução precursora a  $0,025\text{mol L}^{-1}$ ,  $0,05\text{mol L}^{-1}$  e  $0,01\text{mol L}^{-1}$  e temperatura de síntese entre  $750^\circ\text{C}$  a  $850^\circ\text{C}$ , com fluxo de ar de  $3\text{L min}^{-1}$ .

<b>Composição</b>	<b>Concentração (mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Temp. (C°)</b>	<b>Tamanho de Cristalito (nm)</b>
$\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$	0,025	750	6,80
$\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$	0,025	800	8,25
$\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$	0,025	850	10,17
<b>Composição</b>	<b>Concentração (mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Temp. (C°)</b>	<b>Tamanho de Cristalito (nm)</b>
$\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$	0,05	750	7,14
$\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$	0,05	800	8,95
$\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$	0,05	850	11,57
<b>Composição</b>	<b>Concentração (mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Temp. (C°)</b>	<b>Tamanho de Cristalito (nm)</b>
$\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$	0,1	750	11,40
$\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$	0,1	800	13,20
$\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$	0,1	850	17,30

Fonte: Próprio Autor

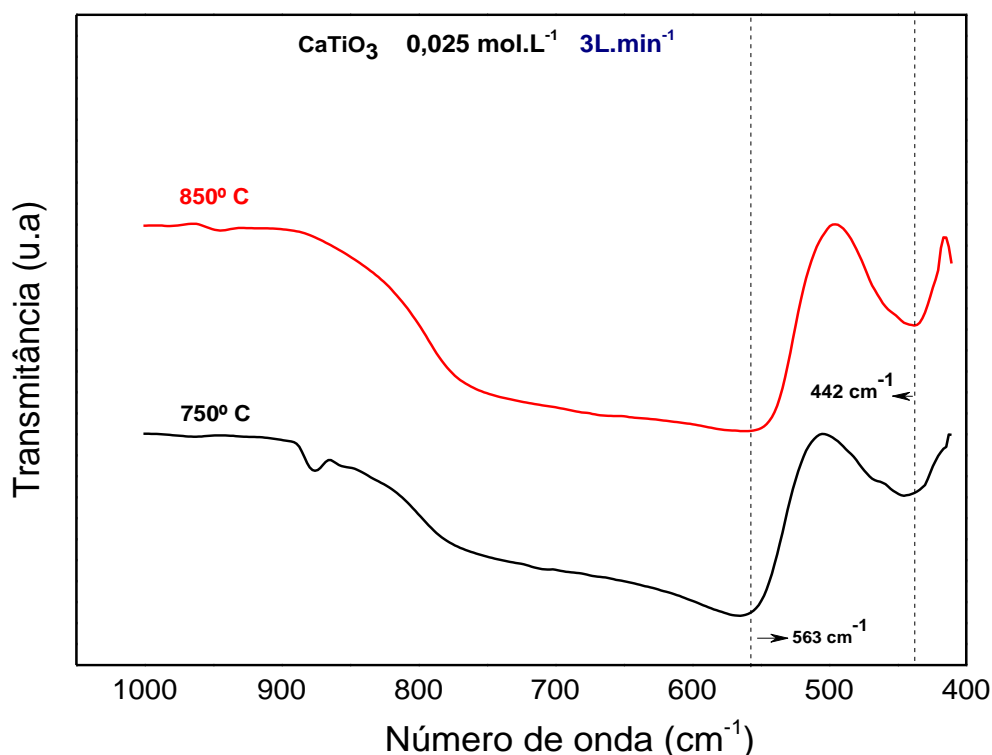
A partir da caracterização estrutural por difração de raios X dos pós de  $\text{CaTiO}_3$  e de suas soluções sólidas de  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  e  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ , sintetizados em várias temperaturas e concentrações das soluções precursoras, pode-se determinar o tamanho médio de cristalito. Os valores listados nas tabelas de 11 a 14 permitem observar que há uma tendência de aumento do tamanho médio de cristalito, com o aumento da temperatura de síntese para todas as soluções sólidas.

O maior tamanho médio de cristalito foi observado para as soluções sólidas de  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ . O aumento do tamanho médio de cristalito, com a adição de íons  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{K}^+$  na estrutura hospedeira, promove um aumento da anisotropia estrutural, bem como processos relacionados a difusão, nucleação dos cristais e crescimento epitaxial [89,90]. Outra explicação se deve ao fato da ocorrência da deformação podendo ocorrer uma rotação cooperativa dos octaedros unidos pelos vértices para otimizar os comprimentos de ligação A-O o que aumenta a célula unitária. Observa-se também o mecanismo “tilting”, que são distorções da estrutura ideal dentro dos octaedros, este por sua vez apresenta maior efeito sobre os parâmetros de rede [28,91,92,93,94,95,96,97].

### **5.3 Caracterização estrutural do $\text{CaTiO}_3$ , $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ , $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ por Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do Infravermelho.**

A Figura 33 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho dos pós de  $\text{CaTiO}_3$ , sintetizados em temperaturas entre  $750^\circ\text{C}$  a  $850^\circ\text{C}$ , com concentração da solução precursora a  $0,025\text{ mol L}^{-1}$  e fluxo de ar de  $3\text{ L min}^{-1}$ , no intervalo de número de onda de  $400$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$ .

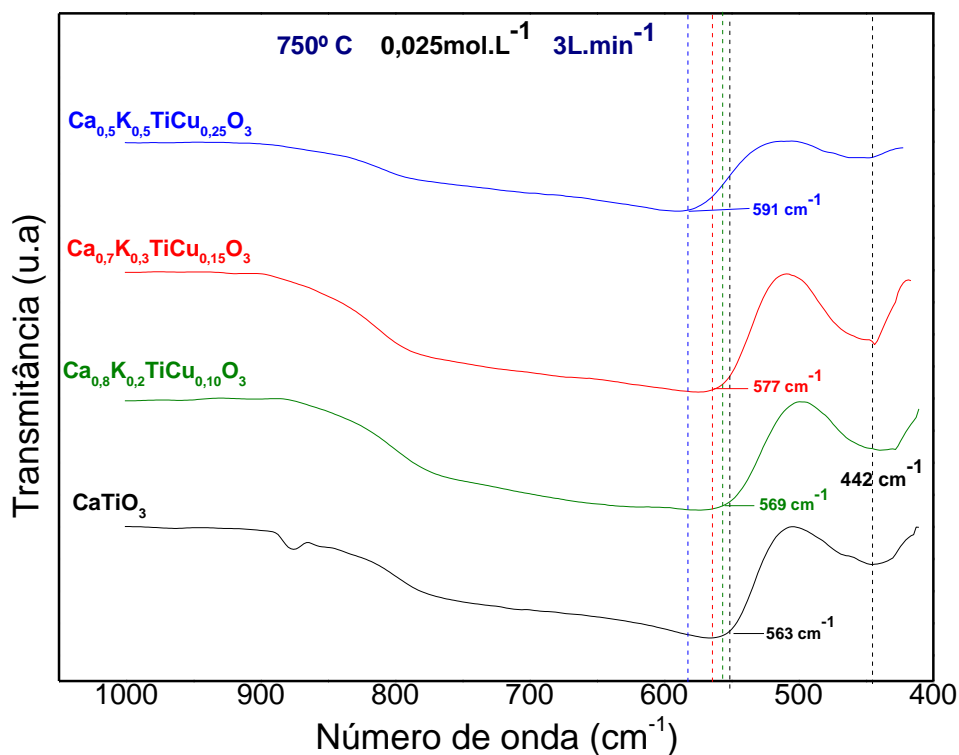
**Figura 33:** Espectros de absorção na região do infravermelho dos pós de  $\text{CaTiO}_3$ , sintetizados em temperaturas de  $750^\circ\text{C}$  e  $850^\circ\text{C}$ , com concentração de solução precursora a  $0,025\text{ mol L}^{-1}$  e fluxo de ar de  $3\text{L min}^{-1}$ .



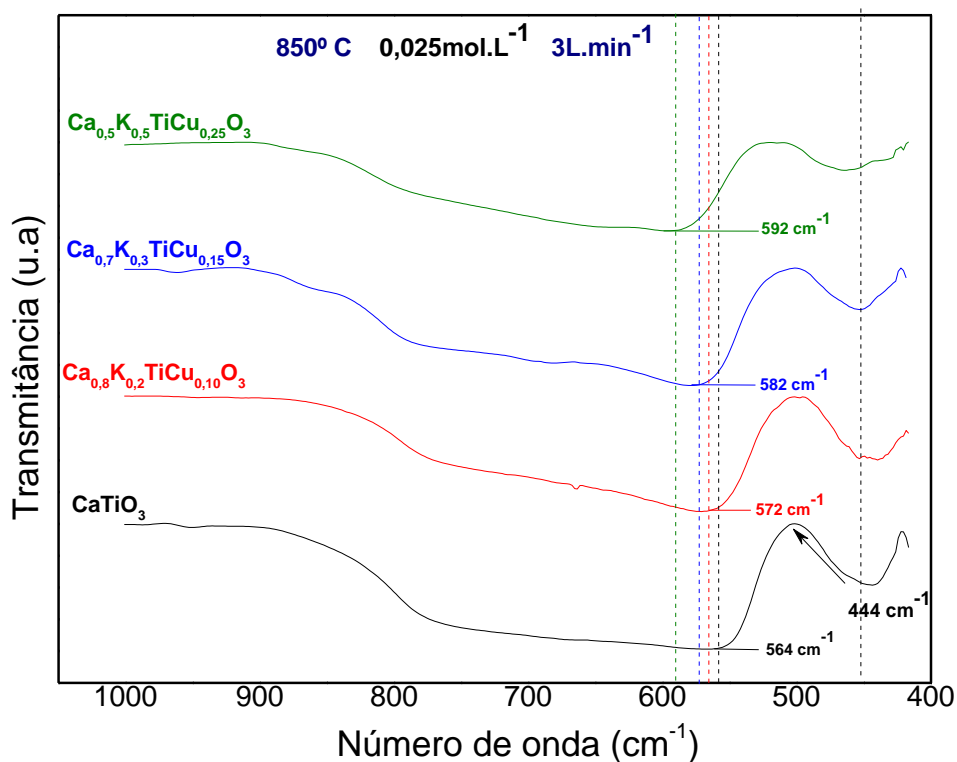
Na Figura 33 observam-se bandas abaixo de  $1000\text{ cm}^{-1}$ , característica de estiramento metal-oxigênio (Ti-O). No intervalo entre  $400$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$  pode ser observado bandas de absorção correspondente à formação do grupo dos titanato, ou seja, a da fase desejada. As bandas em  $563\text{ cm}^{-1}$  correspondem a sobreposição das bandas esperadas às atribuições da vibração de estiramento da ligação Ti-O, enquanto que as bandas em  $442\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas as distorções do  $\text{Ti-O}_3$  [98, 99,100,101,103,104].

As Figuras 34 e 35 mostram os espectros de absorção na região do infravermelho do pó de  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , e  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ , sintetizados em  $750^\circ\text{C}$  e  $850^\circ\text{C}$ , respectivamente, com concentração da solução precursora a  $0,025\text{ mol L}^{-1}$  em fluxo de arraste de  $3\text{ L min}^{-1}$ , no intervalo de número de onda de  $400$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$ .

**Figura 34:** Espectros de absorção na região do infravermelho dos pós de  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  e  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ , sintetizados a  $750^\circ\text{C}$ , com concentração da solução precursora de  $0,025\text{ mol L}^{-1}$  e fluxo de ar de  $3\text{ L min}^{-1}$ .



**Figura 35:** Espectros de absorção na região do infravermelho dos pós de  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  e  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ , sintetizados a  $850^\circ\text{C}$ , com concentração da solução precursora a  $0,025\text{ mol L}^{-1}$  e fluxo de ar de  $3\text{ L min}^{-1}$ .



Os espectros de absorção na região do infravermelho dos pós de  $\text{CaTiO}_3$  e das soluções sólidas do  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  e  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$  sintetizados em temperatura de  $750^\circ\text{C}$ , figura 34 e a  $850^\circ\text{C}$ , Figura 35, mostram bandas abaixo de  $1000\text{ cm}^{-1}$  são características da ligação metal-oxigênio <sup>[102,103]</sup>.

Nota-se que as bandas vibracionais em  $563\text{ cm}^{-1}$ , relacionadas às ligações Ti-O, são deslocadas para maiores números de onda em  $569$ ,  $577$  e  $591\text{ cm}^{-1}$ , (Figura 34) com o aumento da substituição do  $\text{Ca}^{+2}$  pelo  $\text{K}^+$  e  $\text{Cu}^{+2}$ . Este resultado está de acordo com os resultados obtidos por DRX, isto é, o aumento da substituição do  $\text{Ca}^{+2}$  pelo  $\text{K}^+$  (preferencial) e  $\text{Cu}^{+2}$ , na estrutura hospedeira provoca um aumento do tamanho da célula unitária, devido ao raio iônico do  $\text{K}^+$  ( $1,33\text{ \AA}$ ) ser maior em relação ao raio iônico

do  $\text{Ca}^{+2}$  (1,06 Å), conduzindo assim a um aumento do volume da célula unitária e, conseqüentemente, a um relaxamento nas tensões dos octaedros de oxigênio da estrutura e aumento da distância de ligação O-Ti-O. Isto leva a um aumento do período de vibração, ou seja, diminuição da frequência de oscilação das ligações e/ou dos octaedros  $\text{TiO}_6$  na estrutura cristalina, o que desloca os espectros para maiores números de onda.

Estes resultados corroboram com os dados obtidos por DRX, mostrando que as novas fases cristalinas formadas, com a adição de cobre e potássio, mantiveram a mesma estrutura cristalina do tipo perovskita, uma vez que apresentam os mesmo módulos de vibração da fase  $\text{CaTiO}_3$ , apenas deslocados para maiores números de onda, com o aumento do parâmetro de rede.

Atribuição tentativa das bandas de absorção na região do infravermelho para o  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  e  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ , está listada na tabela 15.

**Tabela 15:** Atribuição tentativa das bandas de absorção na região do infravermelho para o  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  e  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ .

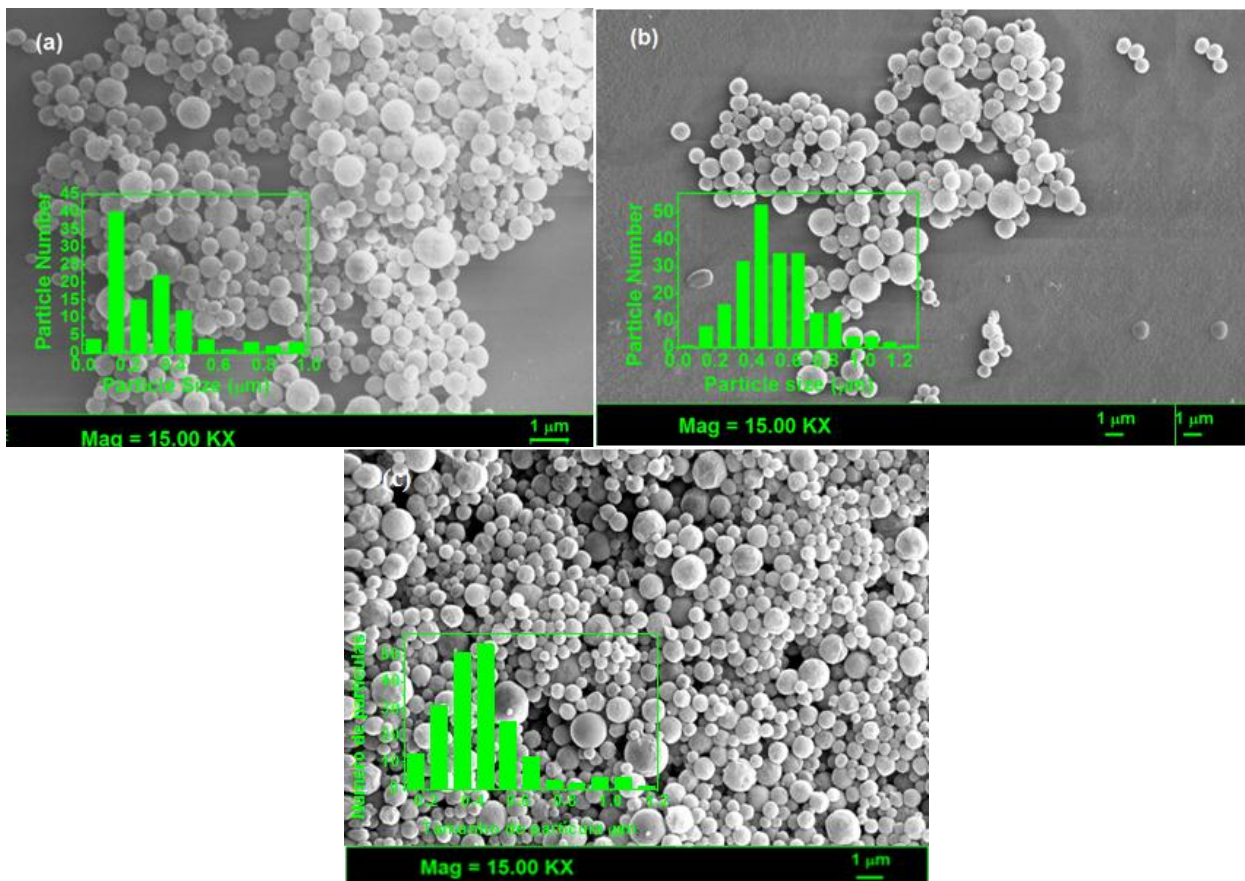
<b>Bandas de absorção (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Atribuição</b>
504-876	$\nu_s$ Ti-O-Ca e / ou Ti-O-Ti

\*  $\nu_s$  indica estiramento simétrico,  $\nu_{as}$  estiramento antissimétrico.

#### **5.4 Caracterização morfológica dos pós de $\text{CaTiO}_3$ , $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ , $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ por Microscopia eletrônica de Varredura.**

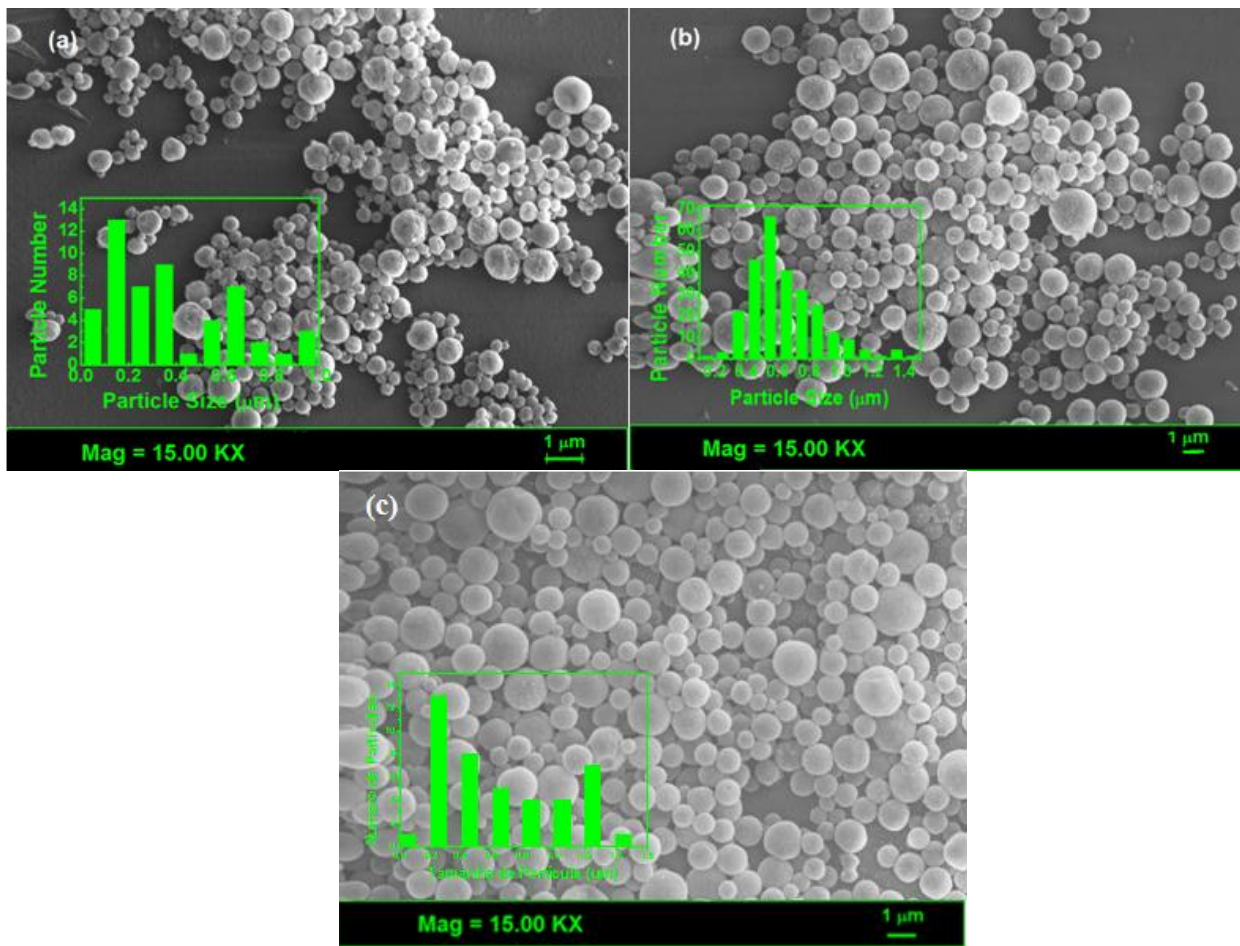
A análise da morfologia dos pós de  $\text{CaTiO}_3$  e de suas soluções sólidas de  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  e  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ , sintetizados em várias temperaturas e concentrações, foi feita utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV), como mostrado nas Figuras 36, 37, 38 e 39, respectivamente. A figura 36 mostra as imagens dos pós de  $\text{CaTiO}_3$  obtidos com concentração da solução precursora a (a)  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , (b)  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , (c)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , sintetizados a  $750^\circ \text{ C}$ , com fluxo de ar de  $3 \text{ L min}^{-1}$ .

**Figura 36:** Imagens obtidas por MEV dos pós de  $\text{CaTiO}_3$ , com concentração da solução precursora (a)  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , (b)  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , (c)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , sintetizados a  $750^\circ \text{ C}$ , com fluxo de ar de  $3 \text{ L min}^{-1}$  e ampliação de  $15.00\text{KX}$ .

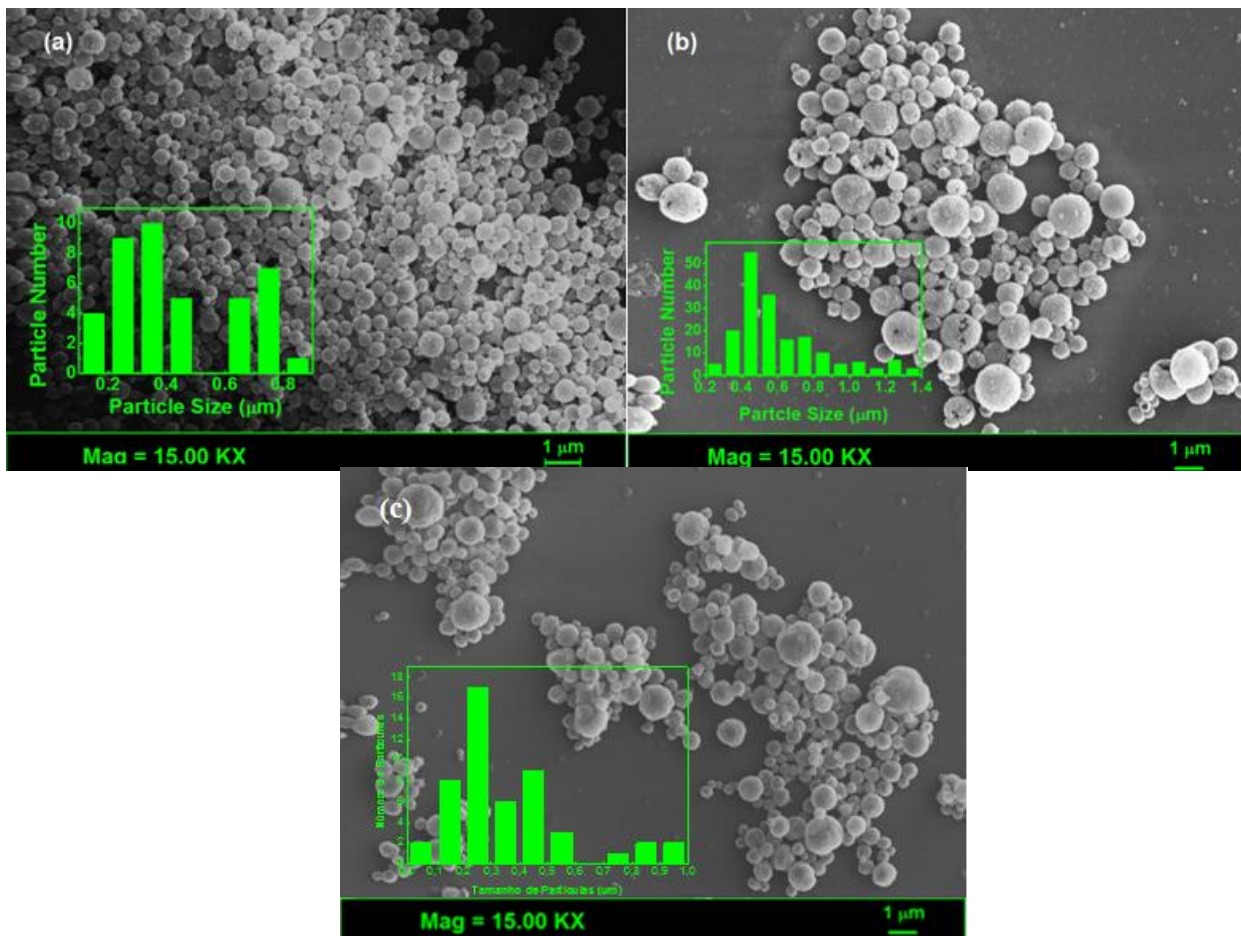




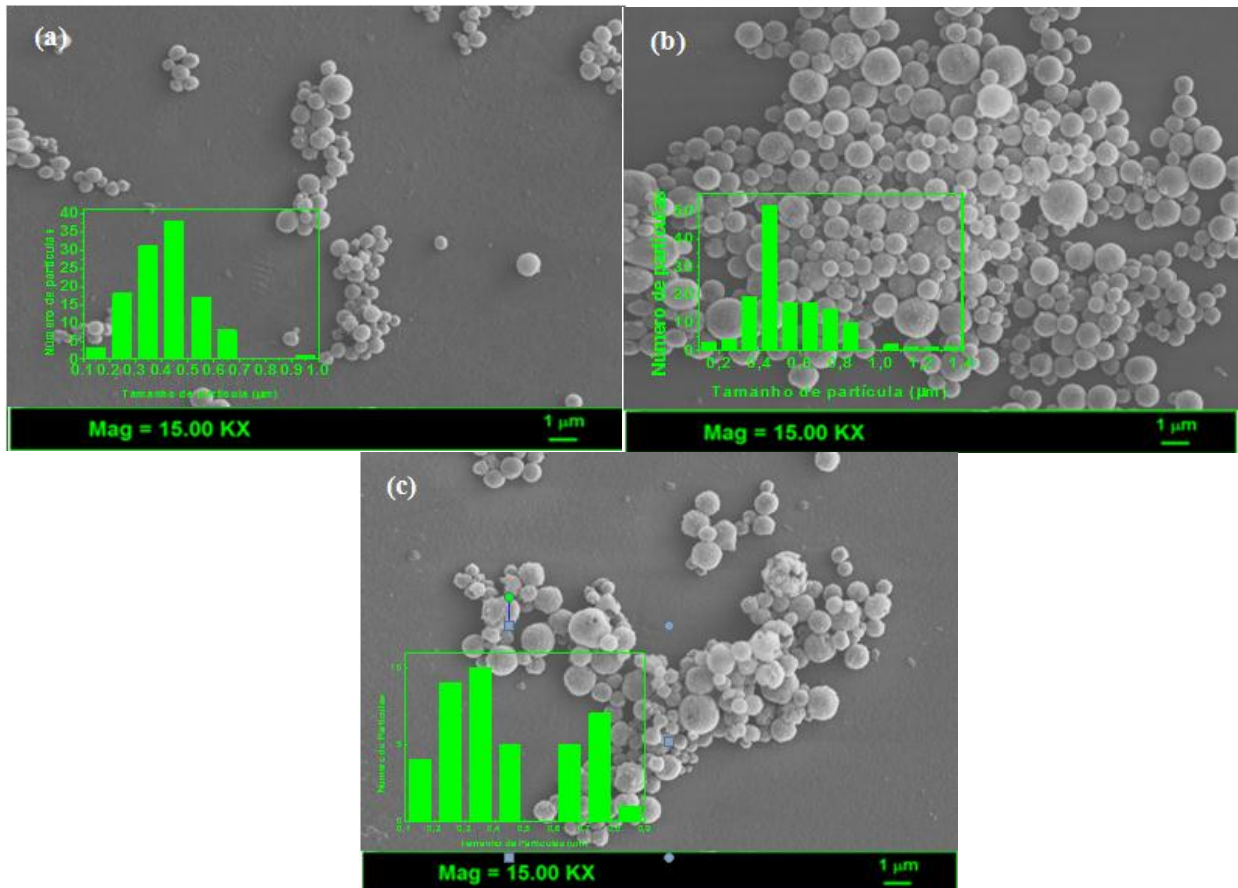
**Figura 37:** Imagens obtidas por MEV dos pós de  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ , com concentração da solução precursora (a)  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , (b)  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , (c)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , sintetizados a  $750^\circ \text{ C}$ , com fluxo de ar de  $3 \text{ L min}^{-1}$  e ampliação de  $15.00\text{KX}$ .



**Figura 38:** Imagens obtidas por MEV dos pós de  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , com concentração da solução precursora (a)  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , (b)  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , (c)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , sintetizados a  $750^\circ \text{ C}$ , com fluxo de ar de  $3 \text{ L min}^{-1}$  e ampliação de  $15.00\text{KX}$ .



**Figura 39:** Imagens obtidas por MEV dos pós de  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ , com concentração da solução precursora (a)  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , (b)  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , (c)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , sintetizados a  $750^\circ \text{ C}$ , com fluxo de ar de  $3 \text{ L min}^{-1}$  e ampliação de  $15.00\text{KX}$ .



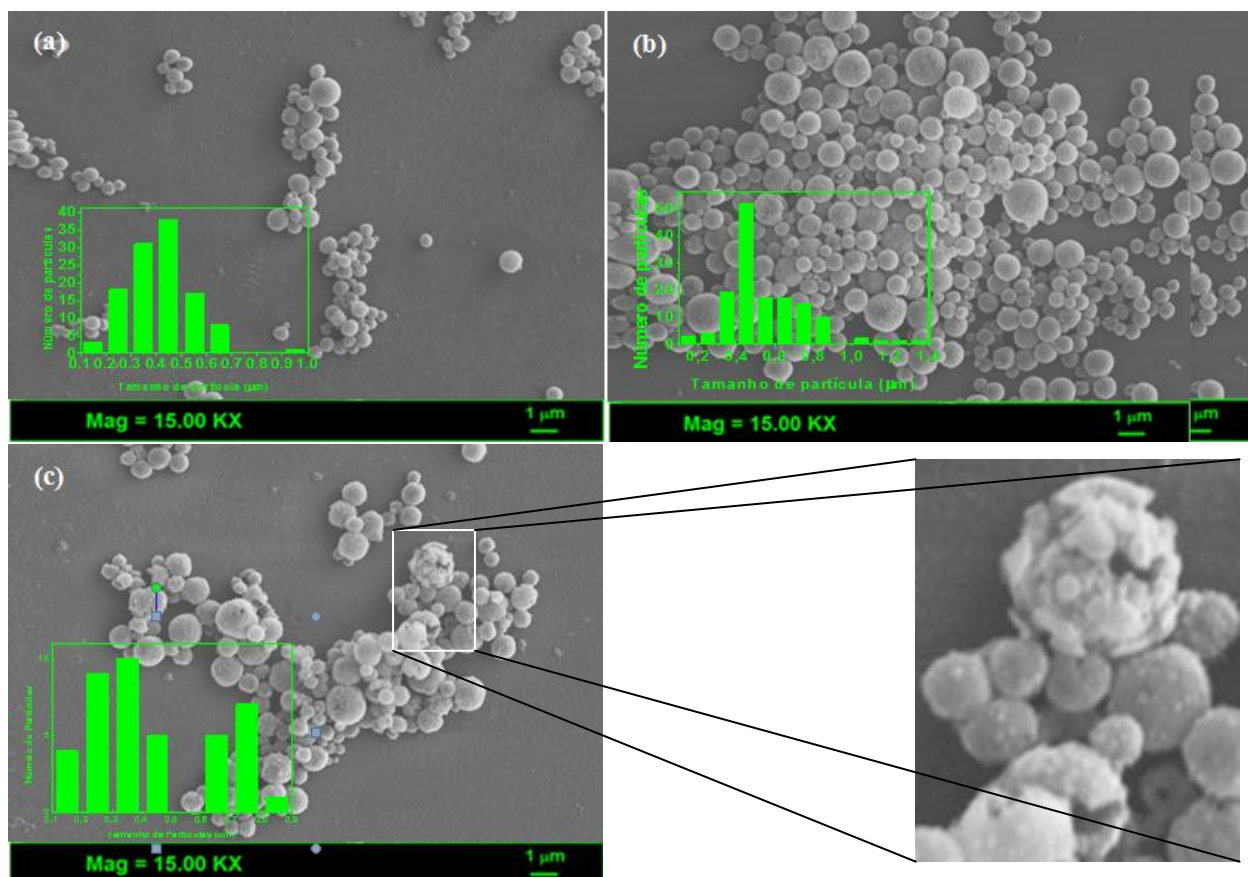
A partir das imagens de MEV foi estimado o tamanho médio de diâmetro de partícula representada nos histogramas, determinados pelo programa Image J'. Para todas as soluções sólidas, verifica-se um aumento proporcional do número de partículas entre 0,2 e 0,8  $\mu\text{m}$  com o aumento da concentração de 0,025  $\text{mol L}^{-1}$  para 0,1  $\text{mol L}^{-1}$ . Nota-se também que as partículas obtidas apresentam forma esférica e superfície lisa em baixa concentração de solução 0,025  $\text{mol L}^{-1}$ . Este resultado evidencia, que este método de síntese por spray pirólise além de garantir ótima reprodutibilidade, permite a elaboração de pós nanoestruturados e homogêneos.

Para concentrações maiores há uma modificação na superfície da partícula, onde grande parte delas apresenta um aspecto rugoso para concentrações 0,05 e a 0,1  $\text{mol L}^{-1}$ . Este fenômeno pode estar relacionado com a taxa de evaporação do solvente <sup>[104]</sup>, onde o estágio de evaporação pode ser associado como uma série de fenômenos físicos e químicos ocorrendo simultaneamente.

Assim, observa-se que as partículas formadas, com maior concentração da solução precursora, apresentam alta heterogeneidade na distribuição do tamanho das partículas e mais aglomerados. A alta concentração da solução inicial aumenta a densidade de gotículas, que é submetida a um alto estresse interno durante a formação de partículas. A evaporação rápida do solvente, a partir da superfície da gota, pode levar à formação de uma crosta de sais ao redor das partículas <sup>[87]</sup>, como mostrado na imagem por MEV (Figura 39c) para a concentração da solução precursora de 0,1  $\text{mol L}^{-1}$ .

Das três concentrações investigadas, a solução de menor concentração (0,025  $\text{mol L}^{-1}$ ) apresenta maior quantidade de partículas de menor diâmetro, em torno de 0,4  $\mu\text{m}$ . No entanto, para alta concentração das soluções precursoras (0,05  $\text{mol L}^{-1}$  e 0,1  $\text{mol L}^{-1}$ ), o tamanho de partícula varia entre 0,6  $\mu\text{m}$  e 0,8  $\mu\text{m}$ . A Figura 40 mostra, como exemplo, a influência da temperatura na síntese pó de  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ . Este estudo, sobre a influência da temperatura, foi realizado apenas para esta estequiometria, pelo fato deste material ter apresentado melhores resultados, como listado na Tabela 18.

**Figura 40:** Imagens obtidas por MEV dos pós de  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , com concentração da solução precursora a  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , sintetizados a (a)  $750^\circ\text{C}$ , (b)  $800^\circ\text{C}$  e (c)  $850^\circ\text{C}$ , com fluxo de ar de  $3 \text{ L min}^{-1}$  e ampliação de  $15.00\text{KX}$ .



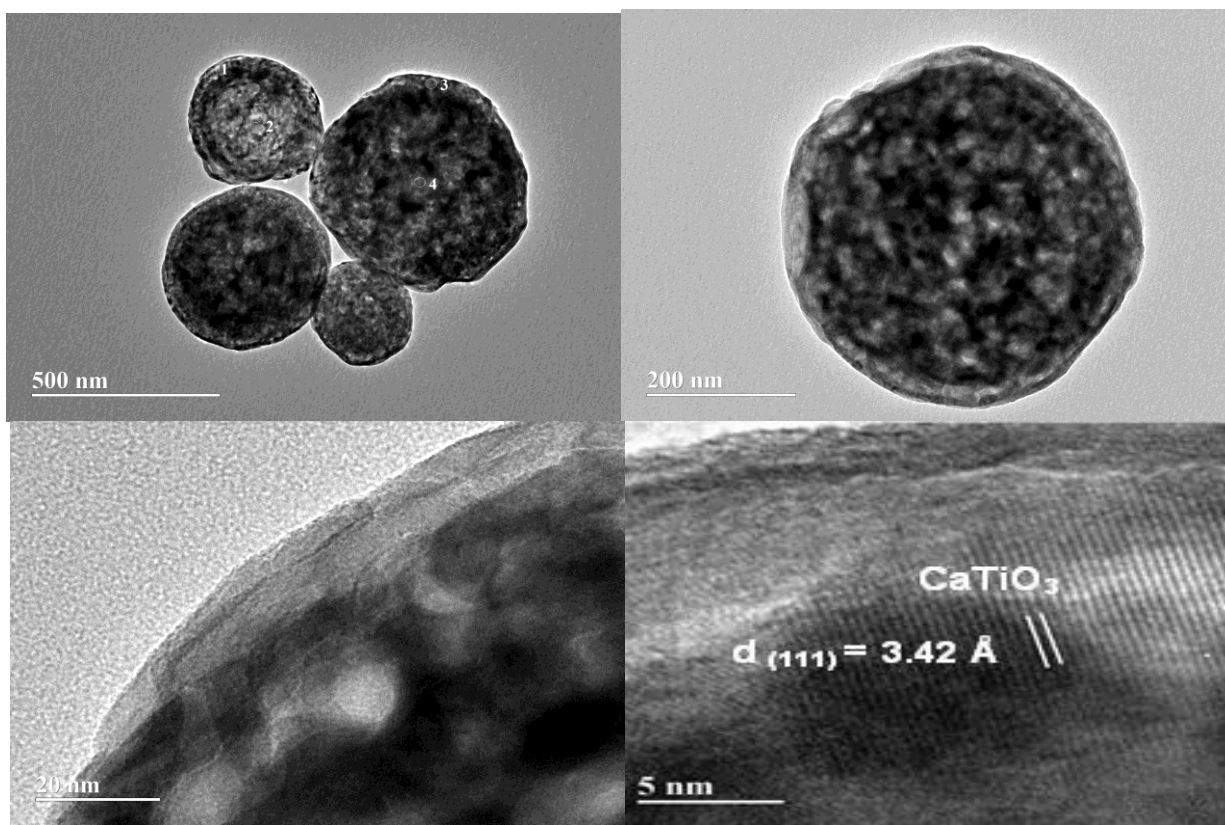
A partir da análise de microscopia eletrônica de varredura, mantendo a estequiometria e a concentração da solução, variando-se a temperatura entre  $750^\circ\text{C}$  a  $850^\circ\text{C}$ , é possível observar que o aumento da temperatura faz com que as partículas apresentem algum grau de deformação, além de ocasionar o surgimento de partículas ocas devido ao rápido processo de pirólise [104,105].

O efeito da dopagem de Cu e K ocasiona uma mudança morfológica considerável em relação às partículas sem a dopagem. As partículas começam a apresentar uma estrutura formada por partículas irregulares e porosas, como pode ser observado pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão (Figura 44) e técnica de BET (Tabela 16).

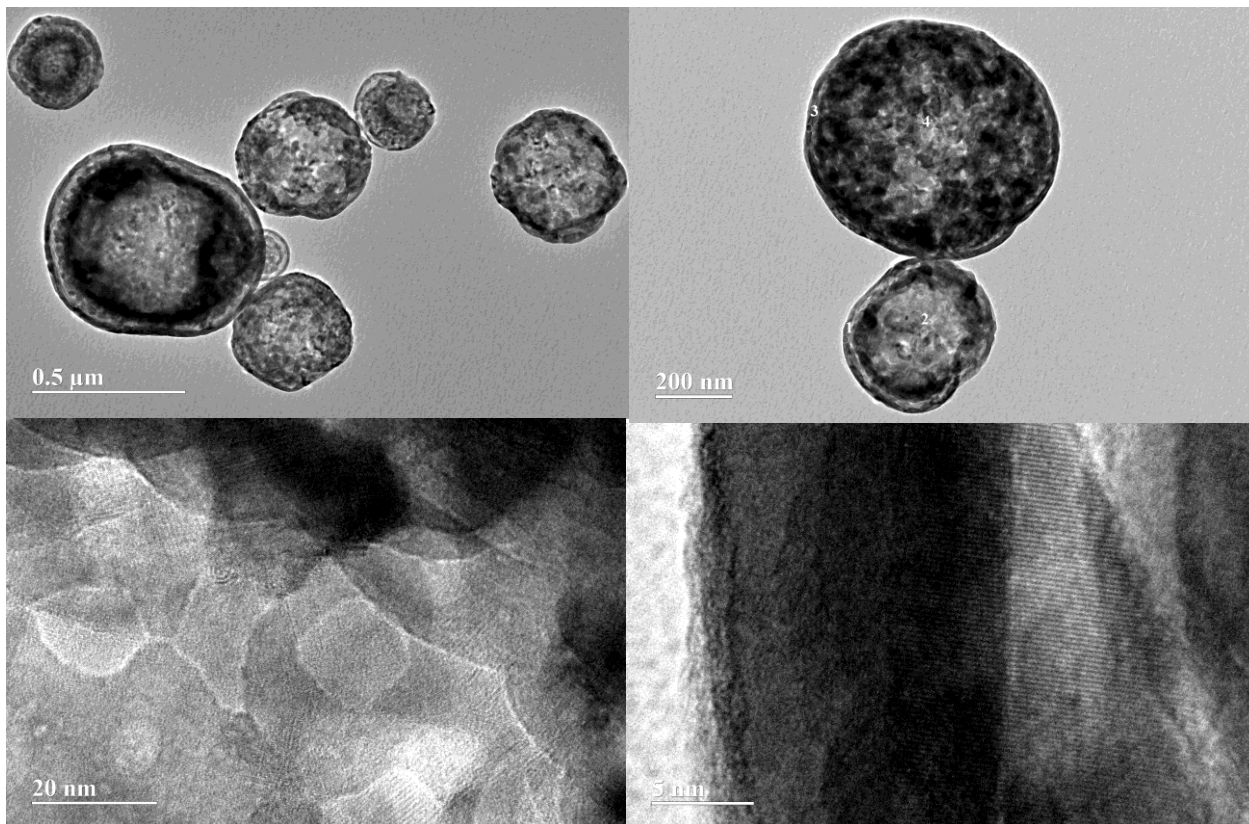
### 5.5. Caracterização da morfologia dos pós de $\text{CaTiO}_3$ , $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ , $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ por Microscopia eletrônica de Transmissão.

A análise morfológica dos pós de  $\text{CaTiO}_3$  e de suas soluções sólidas de  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  e  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ , obtidos pelo Método de Spray Pirólise, foi realizada por microscopia eletrônica de transmissão. Os pós foram sintetizados em temperatura de  $750^\circ\text{C}$  e com concentração da solução precursora de  $0,025\text{ mol L}^{-1}$ . As Figuras 41, 42, 43 e 44, mostram as imagens obtidas por MET do  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  e  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ , respectivamente, sintetizados a  $750^\circ\text{C}$ , com fluxo de ar de  $3\text{ L min}^{-1}$ .

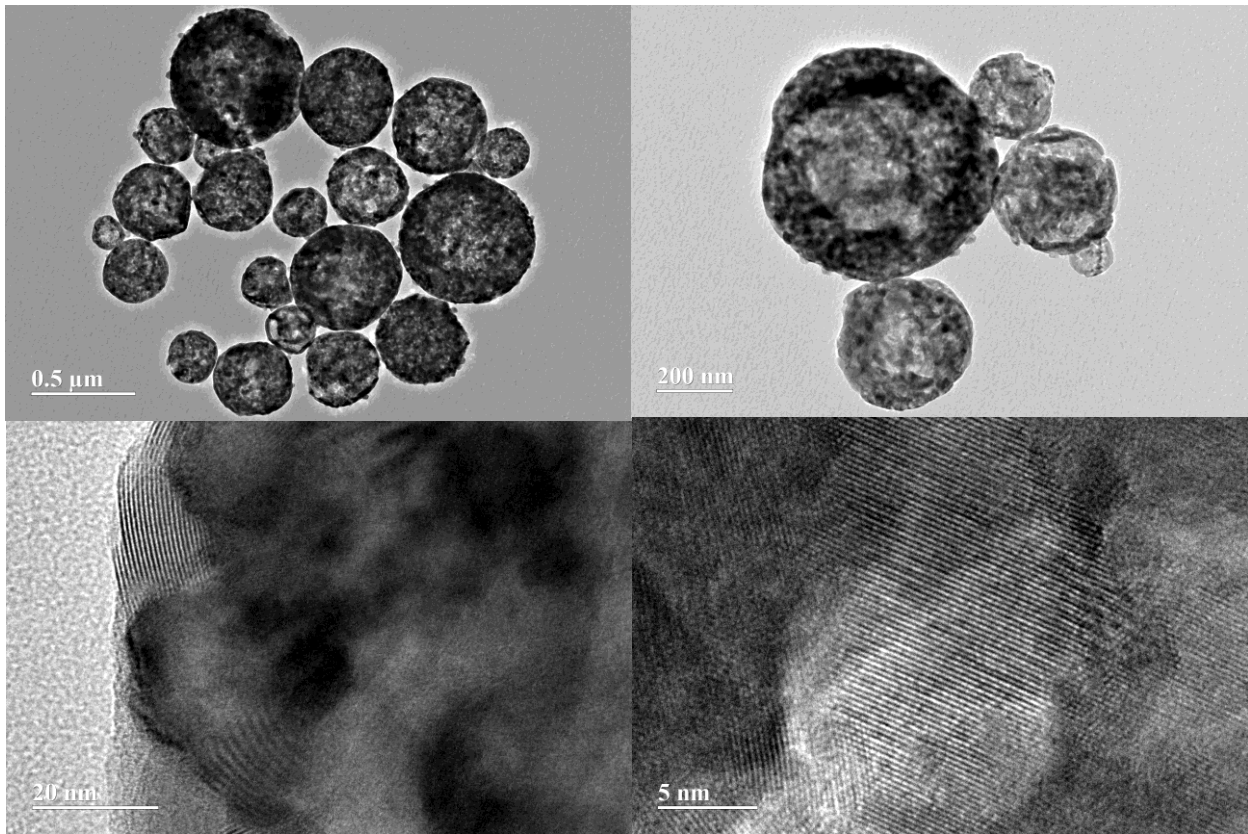
**Figura 41:** Imagens obtidas por MET dos pós de  $\text{CaTiO}_3$ , com concentração da solução precursora a  $0,025\text{ mol L}^{-1}$ , sintetizados a  $750^\circ\text{C}$  e fluxo de ar de  $3\text{ L min}^{-1}$ .



**Figura 42:** Imagens obtidas por MET dos pós de  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ , com concentração da solução precursora a  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , sintetizados a  $750^\circ \text{ C}$  e fluxo de ar de  $3 \text{ L min}^{-1}$ .

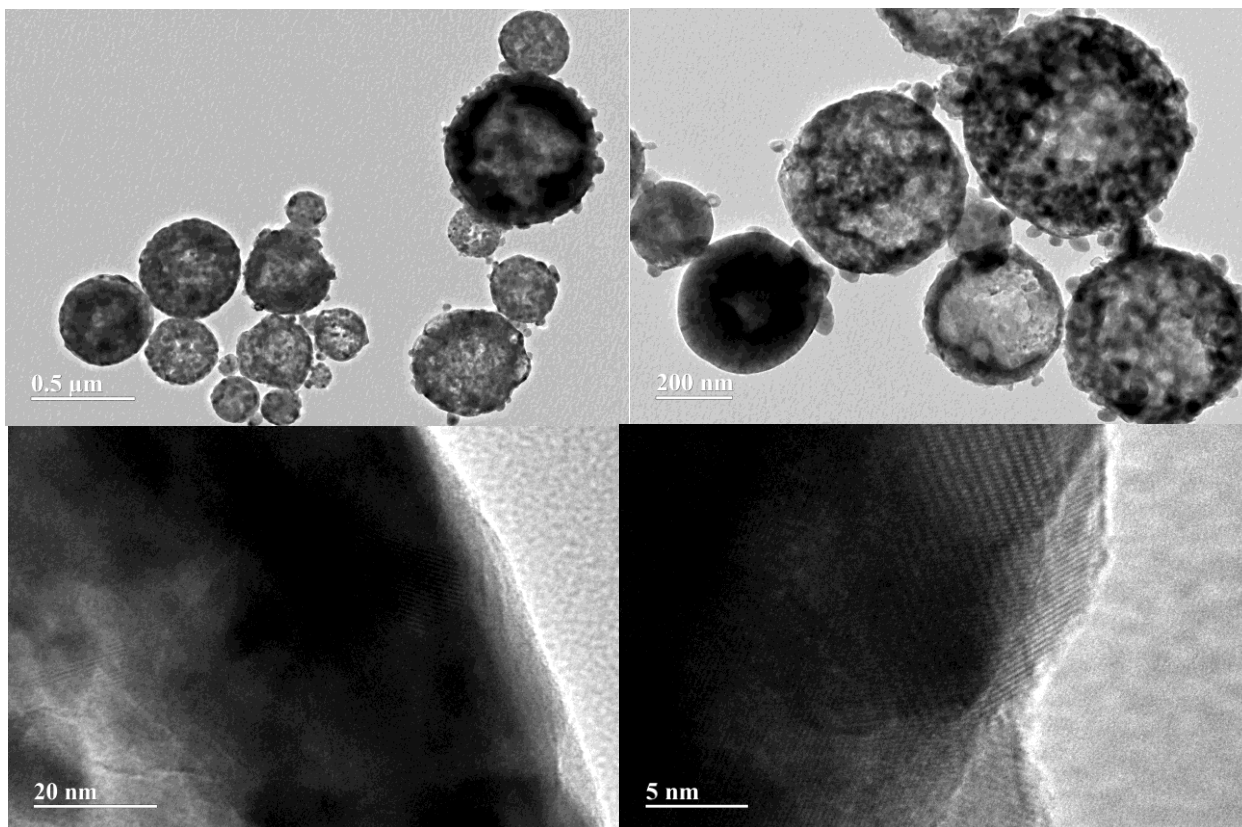


**Figura 43:** Imagens obtidas por MET dos pós de  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , com concentração da solução precursora a  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , sintetizados em temperatura a  $750^\circ \text{ C}$ , com fluxo de ar de  $3 \text{ L min}^{-1}$ .





**Figura 44:** Imagens obtidas por MET dos pós de  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ , com concentração da solução precursora a  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , sintetizados a  $750^\circ \text{ C}$  e fluxo de ar de  $3 \text{ L min}^{-1}$ .

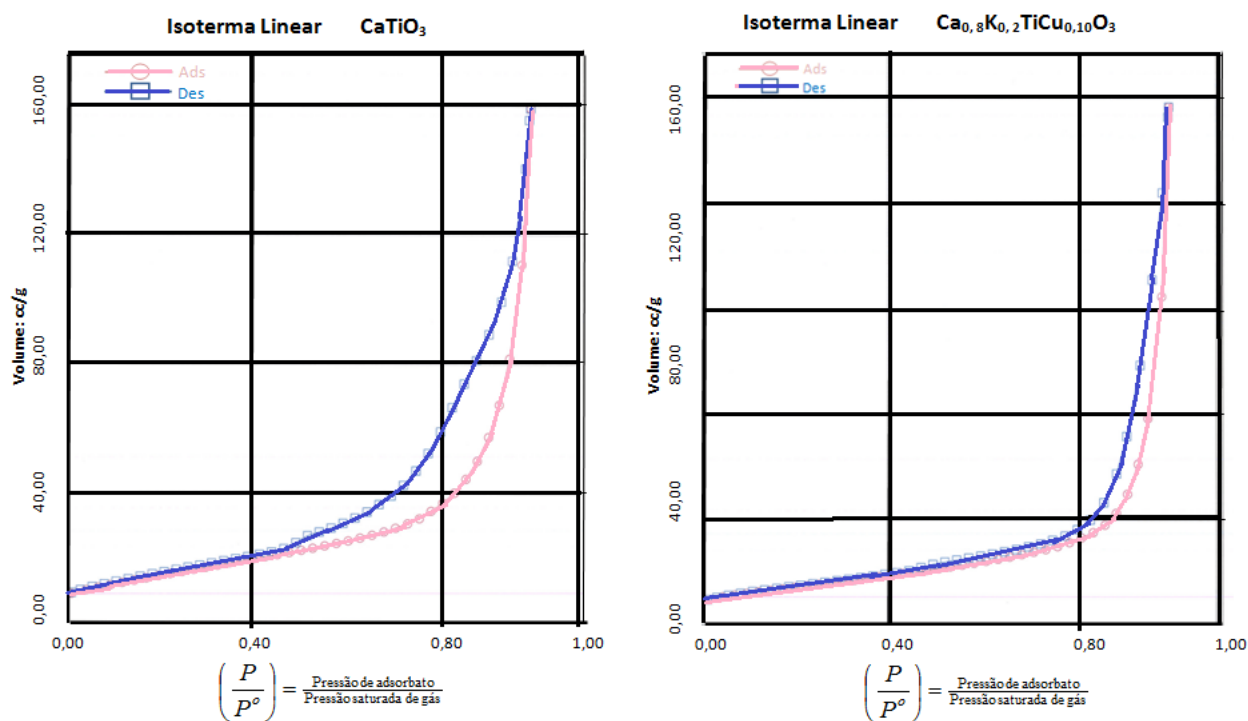


As imagens de MET (Figuras 41- 44) evidenciaram a presença de partículas esféricas, nano estruturadas de diversos tamanhos entre (0,1 e 0,7  $\mu\text{m}$ ) e com diâmetro médio de aproximadamente de 170 nm para  $\text{CaTiO}_3$  e de 200 nm para as soluções sólidas. Dessa forma pode-se correlacionar que partículas de maior tamanho médio, devido ao efeito da dopagem, também apresentaram maior tamanho médio de cristalito, (Tabelas 11-14). É possível observar a existência de partículas não uniformes e domínio de um caráter rugoso em dopagens maiores. Este fato, como evidenciado no MEV, (Figura 39) pode estar relacionado com a taxa de evaporação do solvente <sup>[104]</sup>, onde o estágio de evaporação, em decorrência da diferença da densidade da solução, pode ser associado como uma série de fenômenos físicos e químicos ocorrendo simultaneamente. A partir das imagens, obtidas pela microscopia eletrônica de transmissão, é possível observar, nas regiões mais claras, a presença de poros bem definida com diâmetros médios nano e micrométricos. As imagens de alta resolução evidenciam os planos interatômicos, o que é característicos de materiais com alta cristalinidade.

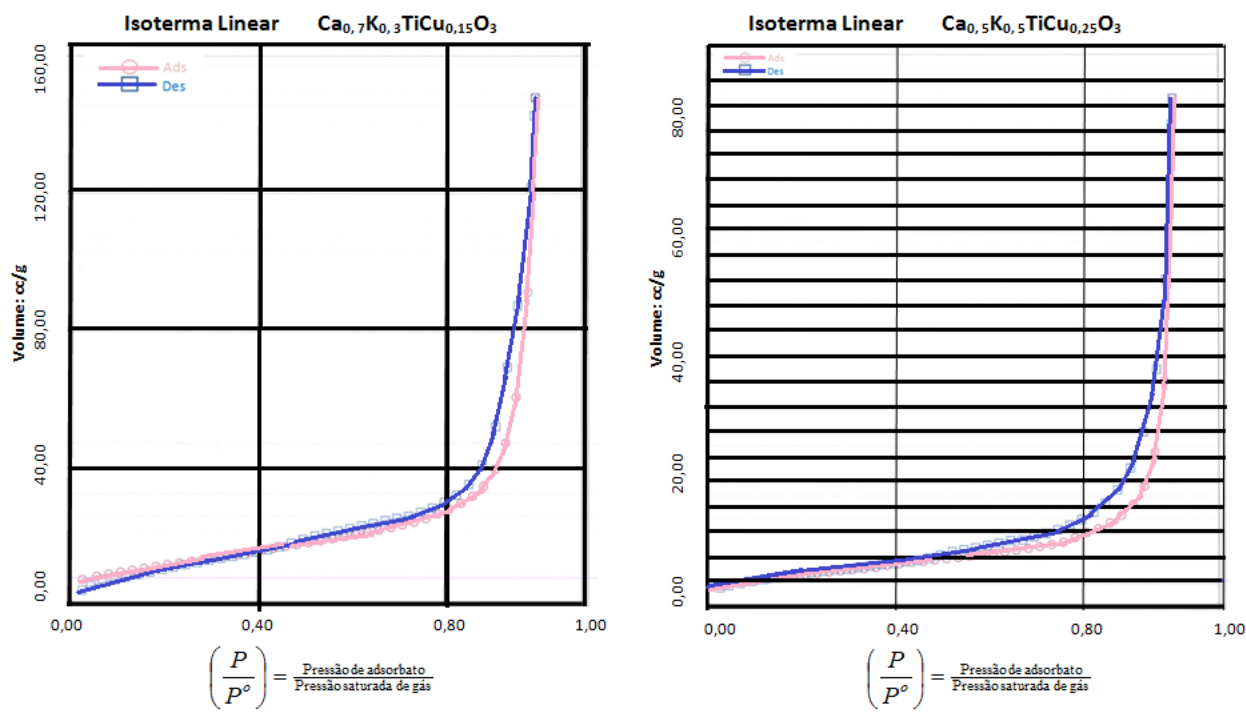
## 5.6 Caracterização morfológica dos pós de $\text{CaTiO}_3$ , $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ , $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ por BET.

A análise textural (BET) apresenta grande importância para avaliar a morfologia dos materiais. Esta caracterização visa determinar a área específica, o volume do poro e diâmetro do poro. As Figuras 45 e 46 mostram as isotermas de adsorção e desorção, da pressão relativa e volume de poro, dos 4 catalisadores obtidos neste trabalho, sintetizados em temperatura de  $750^\circ\text{C}$ . Esta temperatura promoveu, como relatado nas tabelas de 11 a 14, menores tamanhos de cristalito o que favorece uma maior área superficial. As condições experimentais com concentração da solução precursora de  $0.025\text{ mol L}^{-1}$  e com fluxo de ar de  $3\text{ L min}^{-1}$  foram escolhidas, por apresentarem a forma de pós monofásicos e partículas com morfologia mais uniforme das obtidas, de acordo com as análises de MEV e MET.

**Figura 45:** Isotermas de adsorção e desorção dos sistemas (a)  $\text{CaTiO}_3$  e (b)  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ , sintetizado em temperatura de  $750^\circ\text{C}$ , com concentração da solução precursora a  $0,025\text{ mol L}^{-1}$  e fluxo de ar de  $3\text{ L min}^{-1}$ .



**Figura 46:** Isotermas de adsorção e desorção dos sistemas (a)  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  e (b)  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ , sintetizado em temperatura de  $750^\circ\text{C}$ , com concentração da solução precursora a  $0,025\text{ mol L}^{-1}$  e fluxo de ar de  $3\text{ L min}^{-1}$ .



A análise do volume de gases sorvido aplicado, tanto ao ramo da adsorção como da dessorção, (Figuras 45 e 46), revelam que as quantidades são equivalentes (há uma pequena quantidade de gás dessorvida superior à adsorvida devido, provavelmente, à geometria cônica dos poros, que dificulta a injeção de gás ao interior deles, mas facilita sua retirada). Este resultado indica que o material pode ser empregado como sensor de gases por apresentar característica de fraca interação com o adsorbato, cuja importância reside no fato de facilitar o processo de desgaseificação do sólido <sup>[106]</sup>. As Figuras 45 e 46 apresentam as isotermas de fisissorção de  $\text{N}_2$  nos pós de titanatos indicando a presença de isotermas do tipo IV, com mesoporos com tamanho médio de poros entre  $2\text{ nm} < \text{tamanho de poros} < 50\text{ nm}$ , de acordo com a IUPAC. As amostras mostram a presença de mesoporos, porém com geometria bastante diferenciada, provocando uma histerese característica de poros com formato cônico ou fendas de extremidades abertas, que conferem ao menisco uma forma cilíndrica na adsorção e hemisférica quando da dessorção.

A Tabela 16 apresenta os resultados obtidos pela análise textural dos quatro catalisadores.

**Tabela 16:** Parâmetros texturais (BET).

<b>Sistemas</b>	<b>Tamanho médio dos poros (Å)</b>	<b>Área superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Volume dos poros (cm<sup>3</sup>/g)</b>
CaTiO <sub>3</sub>	91,09	54,09	0,25
Ca <sub>0,8</sub> K <sub>0,2</sub> TiCu <sub>0,1</sub> O <sub>3</sub>	118,07	51,51	0,30
Ca <sub>0,7</sub> K <sub>0,3</sub> TiCu <sub>0,15</sub> O <sub>3</sub>	104,24	43,89	0,23
Ca <sub>0,5</sub> K <sub>0,5</sub> TiCu <sub>0,25</sub> O <sub>3</sub>	101,91	19,01	0,16

Fonte: Próprio Autor

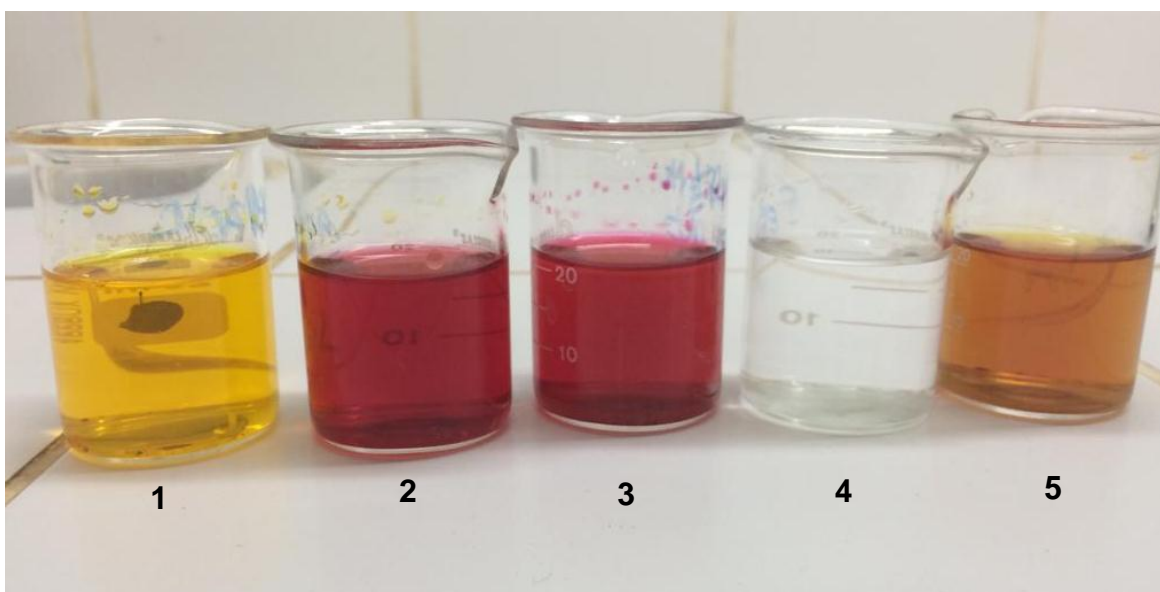
A partir da Tabela 16 pode se observar que as partículas sintetizadas mostram-se mesoporosas, apresentando diâmetros de poros de 9 a 12 nm. A análise da área superficial (BET) variou de 54,092 m<sup>2</sup>/g para o pó de CaTiO<sub>3</sub>, para 19,014 m<sup>2</sup>/g para o pó de Ca<sub>0,5</sub>K<sub>0,5</sub>TiCu<sub>0,25</sub>O<sub>3</sub>. Esta diminuição da área superficial está em concordância com os resultados do parâmetro estrutural do tamanho de cristalito, listados nas tabelas de 11 a 14, no qual se observa o aumento do tamanho de cristalito com o aumento da concentração de Cu e K. Igualmente, também se relaciona com o aumento do tamanho médio de partícula, observado nas imagens de microscopia eletrônica de varredura, Figura 39. A Análise dos dados de área específica (BET) permite concluir que a adição de cobre e potássio resultou, de forma geral, na formação de sólidos com menor área superficial. Ainda, com o aumento de Cu e K ocorre uma diminuição no volume de poros. Por outro lado, com o aumento dos cátions de Cu e K observa-se um aumento do tamanho médio dos poros. Este comportamento mostra que as características texturais dos pós são favoráveis a reação de fase heterogênea líquido-sólido, proporcionando suficiente área superficial real para a conversão de moléculas de triglicerídeos.

### 5.7 Determinação da acidez/basicidade dos catalisadores de $\text{CaTiO}_3$ , $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ , $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ .

A técnica de titulação de Hammett foi utilizada para determinar quantitativamente o número de sítios ácidos ou básicos presentes nos catalisadores. A partir dos resultados de cada amostra  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  e  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ , sintetizadas em temperatura de  $750^\circ\text{C}$ , com concentração da solução precursora a  $0,025\text{ mol L}^{-1}$  e fluxo de ar de  $3\text{ L min}^{-1}$ , identificou-se a basicidade e a quantidade de sítios básicos totais. Os resultados se encontram na Tabela 17, onde os indicadores de Hammett utilizados estão representados pelos intervalos de  $\text{pK}_{\text{BH}}$ . Os indicadores utilizados foram alaranjado de metil ( $\text{pK}_a=3,3$ ), vermelho neutro ( $\text{pK}_a=6,8$ ), azul de brotimol ( $\text{pK}_a=8,8$ ), fenolftaleína ( $\text{pK}_a=9,8$ ), amarelo de alizarina ( $\text{pK}_a=11,1$ ).

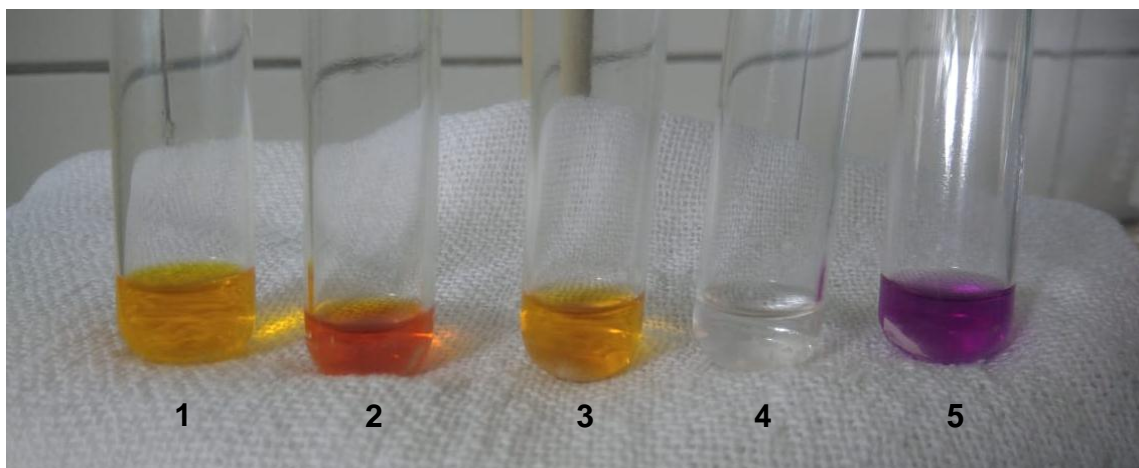
A análise foi realizada com a solução metanólica do indicador e os padrões que são constituídos de solução indicadora. Na Figura 47 é possível observar a coloração das soluções dos padrões utilizados.

**Figura 47:** Indicadores padrão utilizados na análise quantitativa de basicidade na ordem: 1 alaranjado de metil; 2 vermelho neutro; 3 azul de brotimol; 4 fenolftaleína e 5 alizarina.



A Figura 48 representa os indicadores utilizados, após a adição do catalisador de  $\text{CaTiO}_3$ , nas soluções indicadoras padrão de 1 alaranjado de metil, 2 vermelho neutro, 3 azul de brotimol, 4 fenolftaleína e 5 amarelo de alizarina, respectivamente.

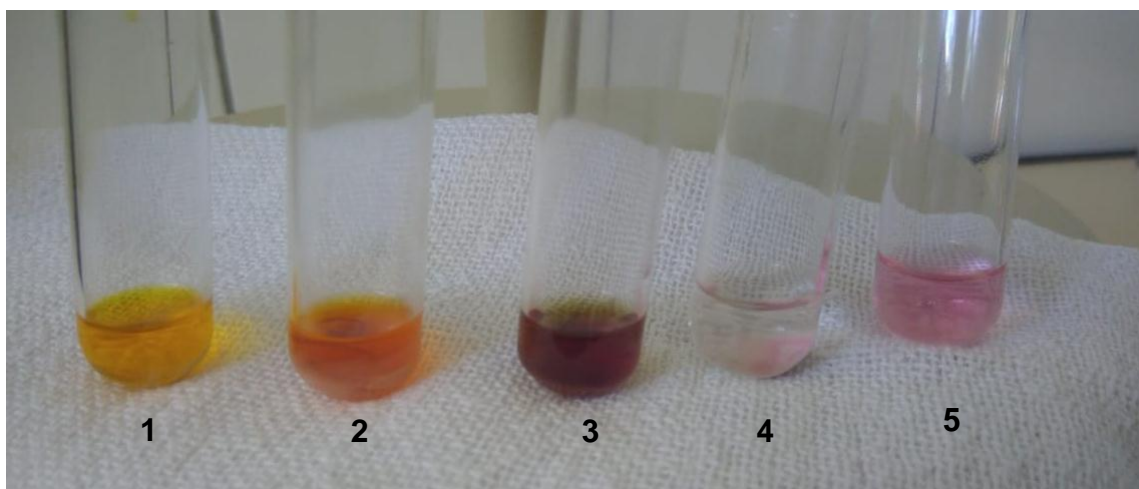
**Figura 48:** Análise quantitativa da basicidade das amostras do  $\text{CaTiO}_3$ .



No teste com o catalisador  $\text{CaTiO}_3$  (Figura 48) não há variação da cor no primeiro indicador (alaranjado de metil). Assim acredita-se que devido ao valor de  $\text{pK}_{\text{BH}}$  ser baixo, alterações de cor entre a solução metanólica, antes e após a adição da amostra, não foram perceptíveis. Para o segundo indicador (Vermelho neutro) e o terceiro indicador (azul de brotimol) há uma tendência à cor laranja. Para o quarto indicador (fenolftaleína) não há variação da cor. Para o quinto indicador (Alizarina) há uma alteração para coloração roxa escura, o que evidencia a alteração do pH.

A Figura 49 representa os indicadores utilizados, após a adição do catalisador de  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ , nas soluções indicadoras padrão de 1 alaranjado de metil, 2 vermelho neutro, 3 azul de brotimol, 4 fenolftaleína e 5 amarelo de alizarina, respectivamente.

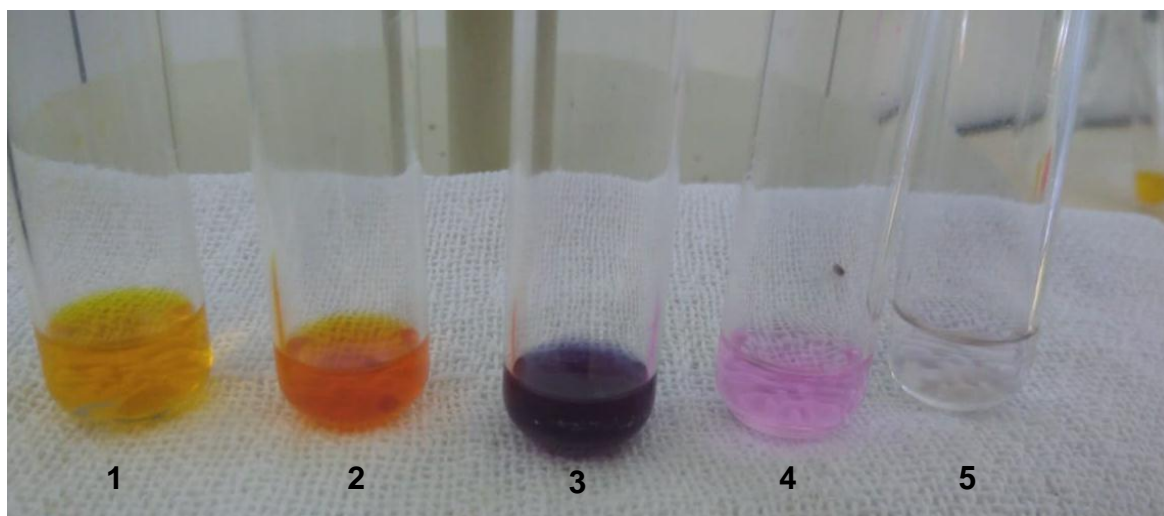
**Figura 49:** Análise quantitativa da basicidade das amostras do  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$ .



No teste com o catalisador  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$  (Figura 49) não há variação da cor no primeiro indicador (alaranjado de metil). Para o segundo indicador (Vermelho neutro) há uma tendência à cor laranja. Para o terceiro indicador (azul de brotimol) a coloração da solução muda para roxo escuro com traços para o azul. Para o quarto indicador (fenolftaleína) há uma pequena variação da cor para rosa claro. Esta mudança na coloração evidencia uma pequena mudança, aumento de pH, na presença do catalisador dopado com cobre e potássio. Para o quinto indicador (Alizarina) há uma alteração para coloração rosa.

A Figura 50 representa os indicadores utilizados, após a adição do catalisador de  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , nas soluções indicadoras padrão de 1 alaranjado de metil, 2 vermelho neutro, 3 azul de brotimol, 4 fenolftaleína e 5 amarelo de alizarina, respectivamente.

**Figura 50:** Análise quantitativa da basicidade das amostras do  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ .

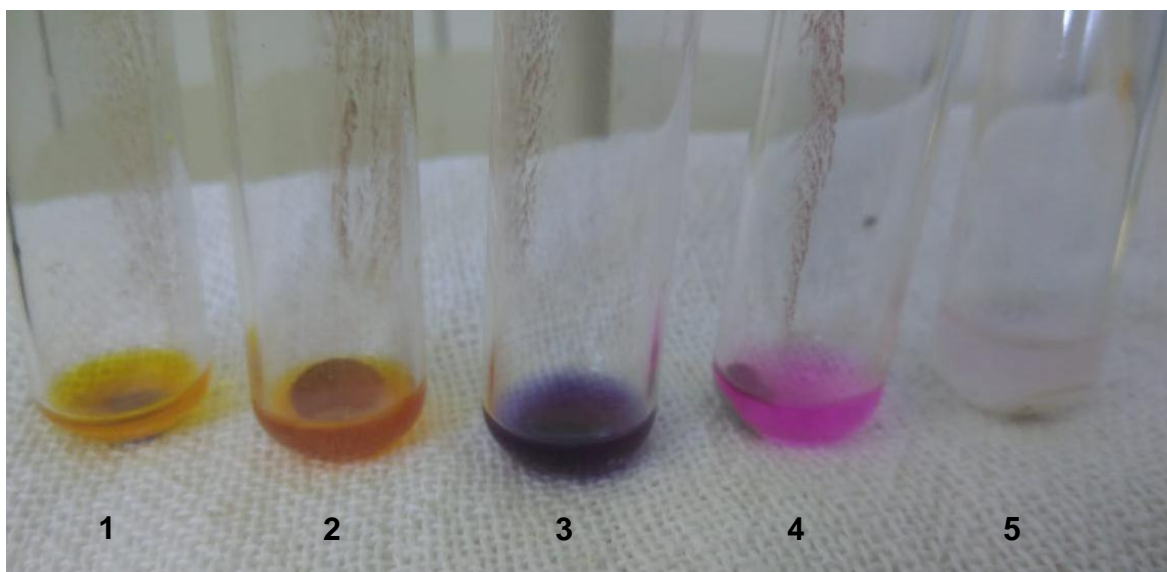


No teste com o catalisador  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  (Figura 50) há pequena variação da cor no primeiro indicador (alaranjado de metil) para amarelo escuro. Para o segundo indicador (Vermelho neutro) há mudança de coloração. Este catalisador teve resultado positivo na análise sobre a presença de sítios básicos, pois o padrão apresentava coloração vermelha escura e, após adição deste catalisador, a solução apresentou coloração laranja. Esse resultado indica que as amostras analisadas possuem sítios básicos em valores de  $\text{pK}_a = 6,8$ . Analisando a atividade da amostra na presença de indicador azul de brotimol, percebe-se que o catalisador revela a presença de sítios básicos em  $\text{pK}_a=8,8$ , apresentando coloração azul escuro. Para o quarto indicador (fenolftaleína) há variação da cor para carmim. Dessa forma, pode-se considerar a presença de sítios básicos do catalisador entre  $\text{pK}_a = 8,8$  e  $\text{pK}_a = 9,8$ . Para o quinto indicador (Alizarina) há uma alteração para ausência da cor. Portanto, com os resultados percebe-se que as amostras não possuem sítios básicos em  $\text{pK}_a = 11,1$ .



A Figura 51 representa os indicadores utilizados, após a adição do catalisador de  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ , nas soluções indicadoras padrão de 1 alaranjado de metil, 2 vermelho neutro, 3 azul de brotimol, 4 fenolftaleína e 5 amarelo de alizarina, respectivamente.

**Figura 51:** Análise quantitativa da basicidade das amostras do  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ .



No teste com o catalisador  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$  (Figura 51) há pequena variação da cor no primeiro indicador (alaranjado de metil) para amarelo escuro. Para o segundo indicador (Vermelho neutro) há mudança de coloração. A amostra deste catalisador teve resultado positivo na análise sobre a presença de sítios básicos, pois o padrão apresentava coloração vermelha escura e, após adição do catalisador, a solução apresenta coloração laranja, possuindo sítios básicos em valores de  $\text{pK}_a=6,8$ . Para o indicador azul de brotimol, percebe-se que a solução revelou a presença de sítios básicos em  $\text{pK}_a = 8,8$ , apresentando coloração azul escuro. Para o quarto indicador (fenolftaleína) há variação da cor para pink. Dessa forma, pode-se considerar a presença de sítios básicos do catalisador entre  $\text{pK}_a = 8,8$  e  $\text{pK}_a = 9,8$ . Para o quinto indicador (Alizarina) há uma alteração para ausência da cor. Portanto, com os resultados percebe-se que esta amostra não possui sítios básicos em  $\text{pK}_a = 11,1$ .

A Tabela 17 lista as basicidades das amostras de  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  e  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$  de acordo com as equações descritas em (8) e (9).

**Tabela 17:** Basicidade e sítios básicos totais das amostras  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  e  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ .

Indicadores	Alaranjado de Metil pKa=3,3	Vermelho Neutro pKa=6,8	Azul de Brotimol pKa=8,8	Fenolftaleína pKa=9,8	Amarelo de Alizarina pKa=11,1	Total
Basicidade	(mmol g <sup>-1</sup> )	(mmol g <sup>-1</sup> )	(mmol g <sup>-1</sup> )	(mmol g <sup>-1</sup> )	(mmol g <sup>-1</sup> )	(mmol g <sup>-1</sup> )
$\text{CaTiO}_3$	-----	-----	0,033	0,066	-----	0,100
$\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$	-----	-----	0,006	0,013	-----	0,020
$\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$	-----	0,333	0,026	0,006	-----	0,365
$\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$	-----	0,383	0,121	0,008	-----	0,512

Fonte: Próprio Autor

Não foram detectados sítios básicos, a partir da titulação, em pKa 3,3 e em pKa 11,1. Em pKa muito baixo a adição do catalisador aumenta levemente o pH da solução e ao se titular com solução de ácido benzoico não é possível de se determinar a viragem da coloração devido ao fato de que o pH da solução titulante ser maior do que o pH da solução titulada. Em pKa muito alto a adição do catalisador diminui levemente o pH da solução e ao se titular com solução de ácido benzoico não é possível de se determinar a viragem da coloração devido ao fato de que o pH da solução titulante ser menor do que o pH da solução titulada. O catalisador  $\text{CaTiO}_3$  apresenta um maior número de sítios básicos, em relação ao catalisador  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ . No entanto, este possui basicidade com força muito elevada em relação ao catalisador  $\text{CaTiO}_3$ , evidenciados na mudança da coloração da solução padrão. O catalisador  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  indicou sítios ativos básicos em três pKa, (6,8, 8,8 e 9,8). O catalisador  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ , possui um maior número total de sítios básicos, apresentando um aumento de sítios básicos de aproximadamente 5 vezes maior que a de  $\text{CaTiO}_3$ , além de seus sítios ativos presentes possuírem maior força básica, em

relação aos outros 3 catalisadores estudados. Fato este que também pode ser observado na mudança da coloração da solução padrão, mediante a adição do catalisador. Os resultados sugeriram que dopar estruturas de  $\text{CaTiO}_3$  com cobre e potássio, promove as forças básicas e basicidade dos catalisadores.

Deste modo, conclui-se também, para o catalisador  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , que o aumento da atividade catalítica dos óxidos metálicos de estrutura perovskita, para a transesterificação, pode estar relacionado com o aumento da sua alcalinidade, como pode ser comprovado com os resultados obtidos na síntese do biodiesel reportado na Tabela 18.

### **5.8 Determinação e Quantificação de Ésteres no Biodiesel de Soja por Cromatografia Gasosa.**

A reação de transesterificação para obtenção de biodiesel foi realizada usando os catalisadores  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$  e  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , sintetizado em temperatura de  $750^\circ\text{C}$ , com concentração da solução precursora a  $0,025\text{ mol L}^{-1}$  e fluxo de ar de  $3\text{ L min}^{-1}$ , variando a temperatura do meio reacional entre  $60$  e  $120^\circ\text{C}$ , em pressão atmosférica,  $20\text{ bar}$  e  $40\text{ bar}$ .

Após a reação de transesterificação, o produto reacional foi caracterizado por cromatografia gasosa, acoplada a espectrometria de massa e por espectroscopia de absorção na região do infravermelho <sup>[107]</sup>.

Para a solução sólida de  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ , não foi realizado os ensaios catalíticos e conseqüentemente a determinação e quantificação em ésteres, uma vez que a mesma não foi aplicada na reação de transesterificação, como discutido em difração de raios X, Figura 28.

Utilizou-se, primeiramente, a Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa (GC-MS) para quantificação de biodiesel. Esta técnica caracteriza a formação e conversão dos ácidos graxos em ésteres (metílicos e/ou etílicos). Dessa forma, os compostos denominados biodiesel, sendo analisados, interagem com as paredes da coluna, a qual é revestida com diferentes fases estacionárias. Isto faz com que cada composto elua há um tempo diferente, conhecido como tempo de

retenção do composto. A comparação de tempos de retenção é que dá à Cromatografia Gasosa a sua eficiência analítica.

A Tabela 18 lista os tempos reacionais, rendimento, pressão e temperatura dos diferentes biodiesel obtidos a partir da reação de transesterificação do óleo de soja comercial com etanol utilizando  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$  e  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , como catalisadores respectivamente, sintetizado em temperatura de  $750^\circ\text{C}$ , com concentração da solução precursora a  $0,025\text{ mol L}^{-1}$  e em fluxo de ar de  $3\text{L min}^{-1}$ .

**Tabela 18:** Tempos reacionais, rendimento, pressão e temperatura dos diferentes biodieseis obtidos utilizando  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$  e  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , como catalisador.

<b><math>\text{CaTiO}_3</math> como catalisador (15% em massa)</b>				
<i>Tempo reacional (hs)</i>	<i>Percentual médio de oleoato de etila</i>	<i>Rendimento (%)</i>	<i>Pressão <math>\text{N}_2</math> (bar)</i>	<i>Temperatura (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</i>
8	35	6,5	40	120
12	32	7,6	40	120
24	32	16,5	40	120
24	32	8,2	Sem pressão	120
<b><math>\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3</math> como catalisador (15% em massa)</b>				
<i>Tempo reacional (hs)</i>	<i>Percentual médio de oleoato de etila</i>	<i>Rendimento (%)</i>	<i>Pressão <math>\text{N}_2</math> (bar)</i>	<i>Temperatura (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</i>
8	30	24,2	40	120
12	32	45,1	40	120
24	32	53,0	40	120
24	24	9,8	Sem pressão	120
<b><math>\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3</math> como catalisador (15% em massa)</b>				
<i>Tempo reacional (hs)</i>	<i>Percentual médio de oleoato de etila</i>	<i>Rendimento (%)</i>	<i>Pressão <math>\text{N}_2</math> (bar)</i>	<i>Temperatura (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</i>
8	33	71,4	40	120
12	35	77,5	40	120
24	39	89,0	40	120
24	31	59,9	Sem pressão	120
24	28	6,9	40	60
24	35	4,6	Sem pressão	60
24	28	41,5	40	80
24	49	78,7	40	100
24	36	79,5	20	120
<b><math>\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3</math> como catalisador (10% em massa)</b>				
<i>Tempo reacional (hs)</i>	<i>Percentual médio de oleoato de etila</i>	<i>Rendimento (%)</i>	<i>Pressão <math>\text{N}_2</math> (bar)</i>	<i>Temperatura (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</i>
24	37	81,1	40	120
<b><math>\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3</math> como catalisador (5% em massa)</b>				
<i>Tempo reacional (hs)</i>	<i>Percentual médio de oleoato de etila</i>	<i>Rendimento (%)</i>	<i>Pressão <math>\text{N}_2</math> (bar)</i>	<i>Temperatura (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</i>
24	43	36,9	40	120
<b><math>\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3</math> como catalisador (15% em massa) Reutilizado</b>				
<i>Tempo reacional (hs)</i>	<i>Percentual médio de oleoato de etila</i>	<i>Rendimento (%)</i>	<i>Pressão <math>\text{N}_2</math> (bar)</i>	<i>Temperatura (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</i>
1º Ciclo 24	38	83,2	40	120
2º Ciclo 24	35	75,9	40	120
3º Ciclo 24	46	71,2	40	120

Fonte: Próprio Autor

Observa-se, a partir da Tabela 18 que os melhores rendimentos são observados para catalisador  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  em tempo reacional de 24 horas, a  $120^\circ\text{C}$  e sob condições de alta pressão (40 bar de  $\text{N}_2$ ).

A temperatura é um fator determinante na reação, pois se compararmos os rendimentos das reações realizadas a  $120^\circ\text{C}$ , com pressão de 40 bar e em pressão atmosférica, com as reações a  $60^\circ\text{C}$ , com pressão de 40 bar e em pressão atmosférica, observa-se que os rendimentos a  $60^\circ\text{C}$  são muito inferiores que os realizados a  $120^\circ\text{C}$ . A pressão atua como um cofator, que coopera para a compactação do sistema reacional. Assim, com a diminuição da concentração da fase de vapor do componente mais volátil, ocorre, o aumento da interação do reagente na superfície do catalisador. Ao compararmos as amostras de biodiesel obtidas, com os diferentes tipos de dopagem do catalisador, podemos observar que o rendimento foi maior onde a dopagem de K e Cu foram maiores (maior número de sítios básicos).

Nota-se também que na variação de proporção de massa do catalisador  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , as porcentagens de 15% e 10% se mantiveram com rendimentos próximos um do outro, sendo eles 89% e 81,1% respectivamente. Já a proporção com 5% de catalisador, se mostra bem inferior às demais, com 36,9 % de rendimento. Dessa forma observa-se que ao diminuir a densidade de sítios catalíticos, mantendo a massa reacional, pode esperar-se uma diminuição nos rendimentos para o mesmo tempo reacional.

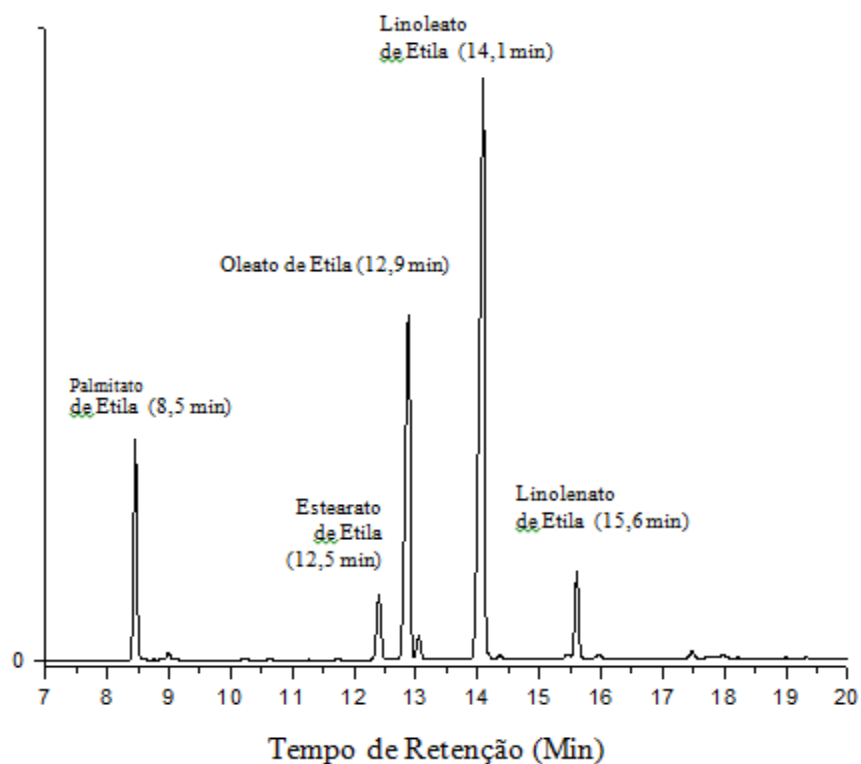
Os cromatogramas do biodiesel etílico, obtidos na presença dos catalisadores de  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$  e  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , variando-se os parâmetros reacionais como tempo, temperatura e pressão do meio reacional, são mostrados no anexo B.

Entre os catalisadores analisados, o  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , mostra a maior taxa de conversão em biodiesel, obtendo-se maior rendimento ( Tabela 18). Assim, de acordo com esses resultados, realizou-se a reação de transesterificação variando a massa desse catalisador para 10% e 5%.

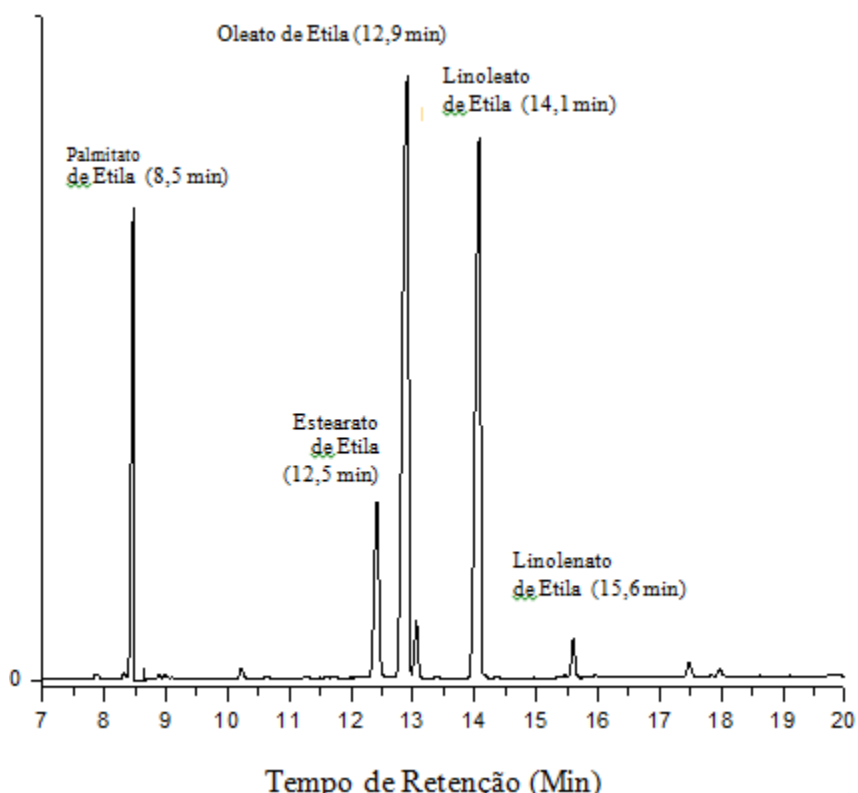
As Figuras 52 e 53 apresentam os cromatogramas do biodiesel etílico, obtidos na presença do catalisador de  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  sintetizado em temperatura de  $750^\circ\text{C}$ , concentração da solução precursora a  $0,025\text{ mol L}^{-1}$  e em fluxo de ar de  $3\text{L min}^{-1}$ . A reação de transesterificação foi realizada com massa 10 e 5 %, do catalisador em

relação a massa do óleo, pressão de 40 bar, tempo reacional de 24 horas e em temperatura de 120 ° C, respectivamente.

**Figura 52:** Cromatograma do biodiesel obtido na presença do catalisador de  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , com 10% em massa em relação a massa do óleo, com tempo reacional de 24 horas em temperatura de 120° C e 40 bar.



**Figura 53:** Cromatograma do biodiesel obtido na presença do catalisador de  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , com 5 % em massa em relação a massa do óleo, com tempo reacional de 24 horas em temperatura de  $120^\circ\text{C}$  e 40 bar.



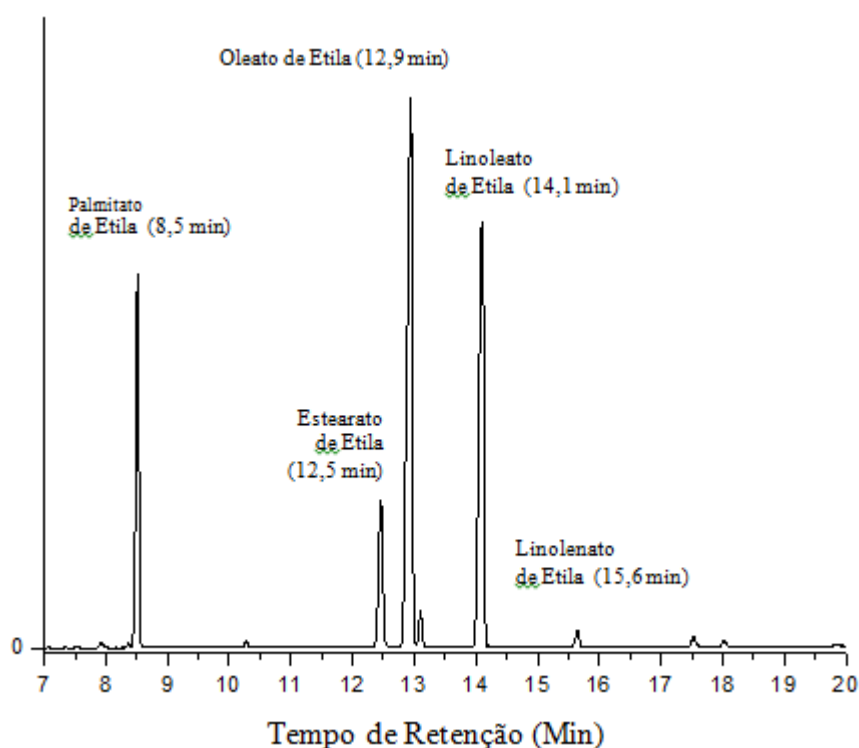
Assim, adotou-se nesse trabalho que o melhor catalisador para síntese de biodiesel foi  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , obtido a  $750^\circ\text{C}$ , em concentração da solução precursora de  $0,025\text{ mol L}^{-1}$ , em fluxo de ar de arraste de  $3\text{ L min}^{-1}$  e as melhores condições reacionais foram: pressão de 40 bar, temperatura reacional de  $120^\circ\text{C}$ , tempo de 24 hs e 15 % de massa de catalisador em relação a massa de óleo, como mostrado na Tabela 18.

Para o catalisador de  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  foi investigado também a reutilização em 3 ciclos de reação. A Figura 54 apresenta o cromatograma do biodiesel etílico, obtidos na presença do catalisador de  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  sintetizado em temperatura de  $750^\circ\text{C}$ , concentração da solução precursora a  $0,025\text{ mol L}^{-1}$  e em fluxo de ar de  $3\text{ L min}^{-1}$ . Este catalisador, após ter sido lavado em hexano e regenerado termicamente a



600° C por 3 horas foi reutilizado. A reação de transesterificação foi realizada com massa 15 %, do catalisador em relação a massa do óleo, pressão atm e pressão de 40 bar, tempo reacional de 24 horas e em temperatura de 120 ° C. O rendimento percentual foi de 83,2 % após o primeiro ciclo, 75,9 % após o segundo ciclo e 71,2 % após o terceiro ciclo.

**Figura 54:** Cromatograma do biodiesel obtido na presença do catalisador de  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , regenerado, com 15 % em massa em relação a massa do óleo, com tempo reacional de 24 horas em temperatura de 120° C e 40 bar.



Os cromatogramas de 52 a 54 mostram os picos relacionados aos ésteres etílicos obtidos, a partir da reação de transesterificação do óleo de soja na presença do  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  como catalisador. A análise cromatográfica destes ésteres, após a transesterificação, levou a determinação de cinco regiões de maiores eluição específica. A primeira região de eluição, com intensidade moderada, pode ser observada a partir de 8,5 minutos, representa o éster Palmitato de Etila (C16:0), de

menor massa molecular. A segunda região de eluição, de baixa intensidade, pode ser observada a partir de 12,5 minutos, representa o éster Estearato de Etila (18:0), a terceira e quarta região de forte intensidade, em torno de 12,9 minutos e 14,1 minutos, corresponde à região de eluição de dois ésteres de massa moleculares muito próximas, sendo identificadas como: Oleato de Etila (18:1) e Linoleato de Etila (18:2), respectivamente. A última região de eluição, de média intensidade, em torno de 15,6 minutos, representa o éster Linolenato de Etila (18:3).

De acordo com a literatura, <sup>[108,109,110]</sup>, cerca de 99 % dos triglicerídeos presentes no óleo de soja comercial tem uma composição média centrada em cinco ácidos graxos principais: palmítico (16:0), esteárico (18:0), oléico (18:1), linoléico (18:2) e linolênico (18:3) (Tabela 3). Pode-se dizer neste trabalho, que praticamente todos estes ácidos graxos foram transesterificados em ésteres de álcool de cadeia primária.

A partir da técnica de cromatografia gasosa, acoplada à espectrometria de massa, foi possível identificar e determinar as massas moleculares dos ésteres constituintes do biodiesel. As Figuras 55 a), b), c), d) e e), representam a espectrometria de massa dos seguintes ésteres: a) Palmitato de Etila (C16:0), b) Linoleato de Etila (C18:2), c) Oleato de Etila (C18:1), d) Estearato de Etila (C18:0) e e) Linolenato de Etila (C18:3), respectivamente.

**Figura 55 a):** Espectrometria de massa do Palmitato de Etila (16:0).

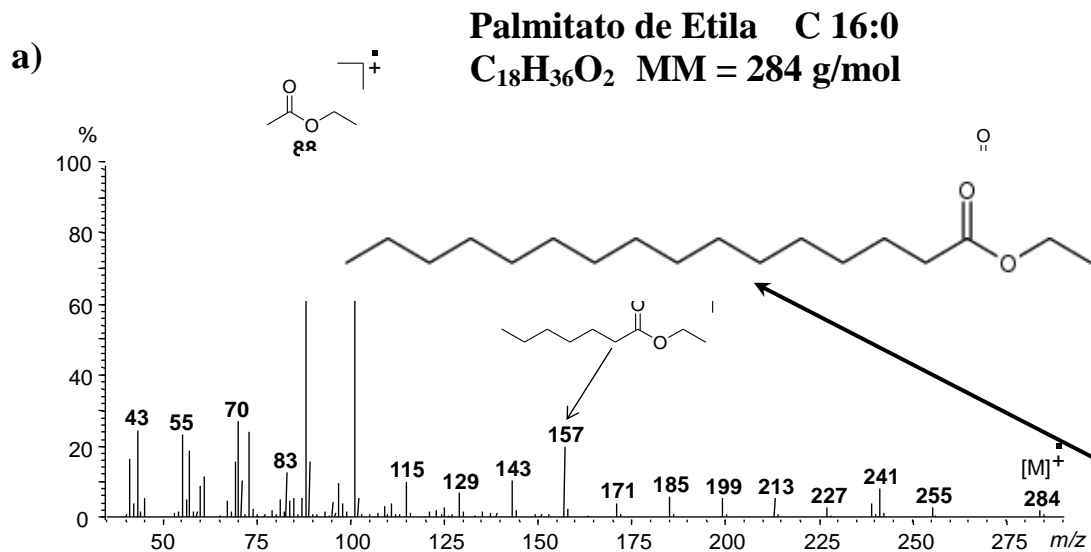


Figura 55 b): Espectometria de massa do Linoleato de Etila (18:2).

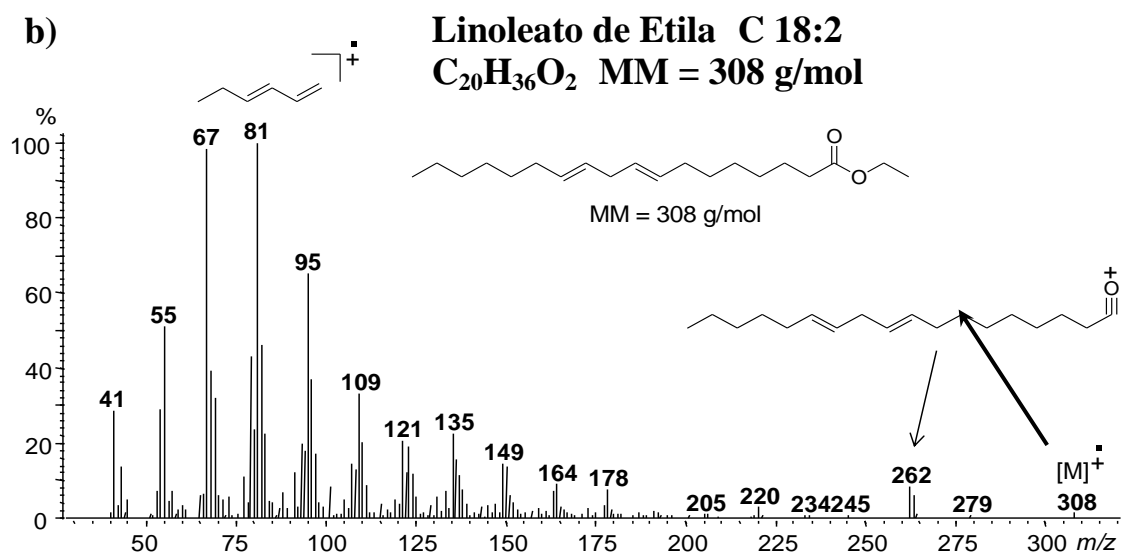


Figura 55 c): Espectometria de massa do Oleato de Etila (18:1).

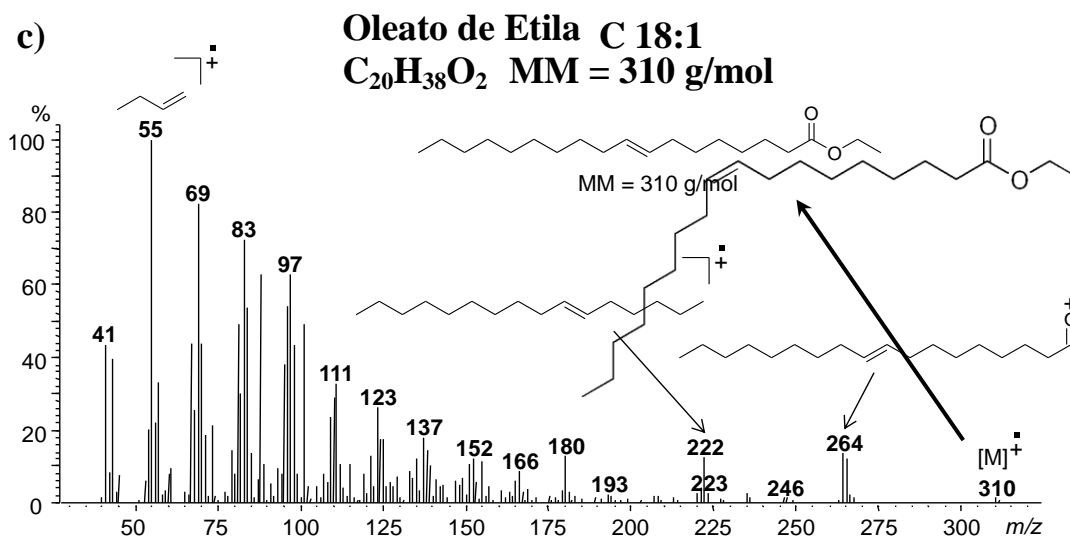


Figura 55 d): Espectometria de massa do Estearato de Etila (18:0).

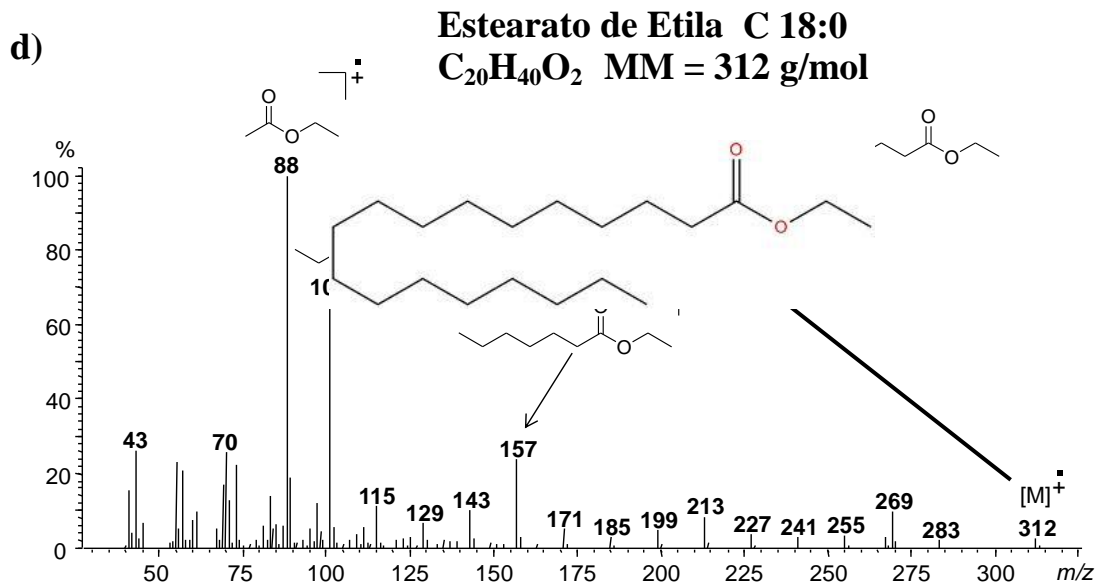
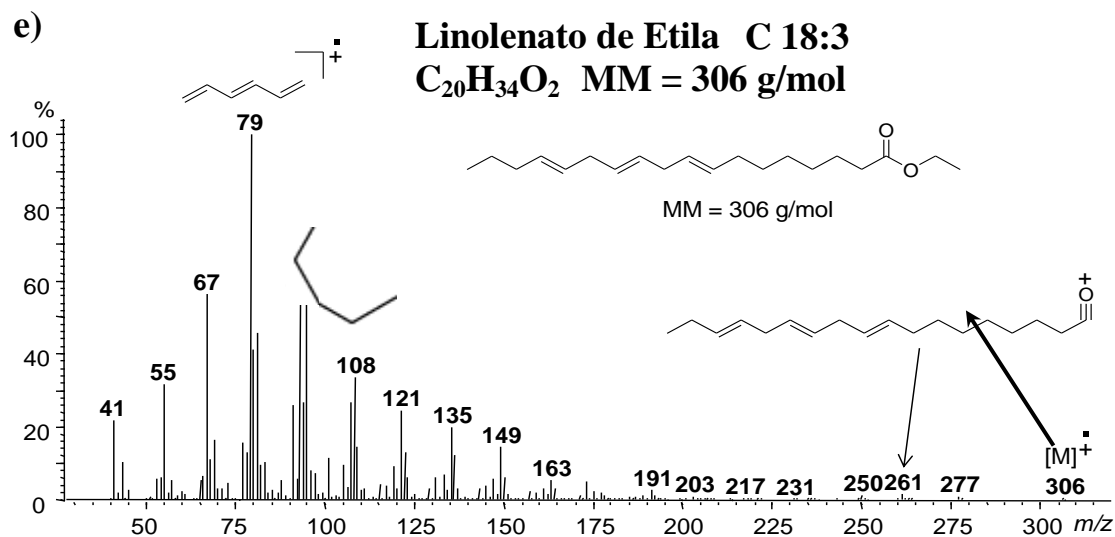


Figura 55 e): Espectometria de massa do Linolenato de Etila (18:3).



A Tabela 19 lista o nome, a fórmula e a massa molecular dos principais ésteres encontrados no biodiesel caracterizado por cromatografia gasosa.

**Tabela 19:** Fórmulas e massas moleculares dos ésteres no biodiesel.

Nome do Éster	Fórmula Química	Massa Molar (g/mol)
Palmitato de Etila (C16:0)	$C_{18}H_{36}O_2$	284
Linoleato de Etila (C18:2)	$C_{20}H_{36}O_2$	308
Oleato de Etila (C18:1)	$C_{20}H_{38}O_2$	310
Estearato de Etila (C18:0)	$C_{20}H_{40}O_2$	312
Linolenato de Etila (C18:3)	$C_{20}H_{34}O_2$	306

Fonte: Próprio Autor

### 5.9 Caracterização por Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho para os Biodieseis obtidos na presença dos catalisadores de $CaTiO_3$ , $Ca_{0,8}K_{0,2}TiCu_{0,1}O_3$ e $Ca_{0,7}K_{0,3}TiCu_{0,15}O_3$ .

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma técnica adequada para identificação de biodiesel, pois a função carbonila dos ésteres etílicos do biodiesel é uma banda única, fina e absorve em região distinta do espectro no infravermelho de óleos vegetais e diesel [111]. Por essas características, a espectroscopia na região do I.V. também tem sido uma técnica escolhida para quantificação de biodiesel.

Para identificação de das bandas relacionadas as ligações moleculares de ésteres etílicos, obtidos a partir da reação de transesterificação, também foi realizado a caracterização por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, utilizando os catalisadores  $CaTiO_3$ , sintetizados em temperatura de  $750^\circ C$ , obtidos na concentração de solução precursora de  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , e fluxo de ar de  $3 \text{ L min}^{-1}$ . Neste trabalho os pós preparados com concentração da solução precursora de  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$  apresentaram mais homogêneos e uniformes com descritos no MEV e MET. Dessa forma, adotou-se para todas as seguintes reações de síntese de biodiesel esta concentração da solução precursora.

A reação de transesterificação para o catalisador com a estequiometria  $Ca_{0,5}K_{0,5}TiCu_{0,25}O_3$  não foi realizada neste trabalho, pelo fato de que o mesmo apresentou saturação de dopantes na estrutura, mostrando diversas linhas extras

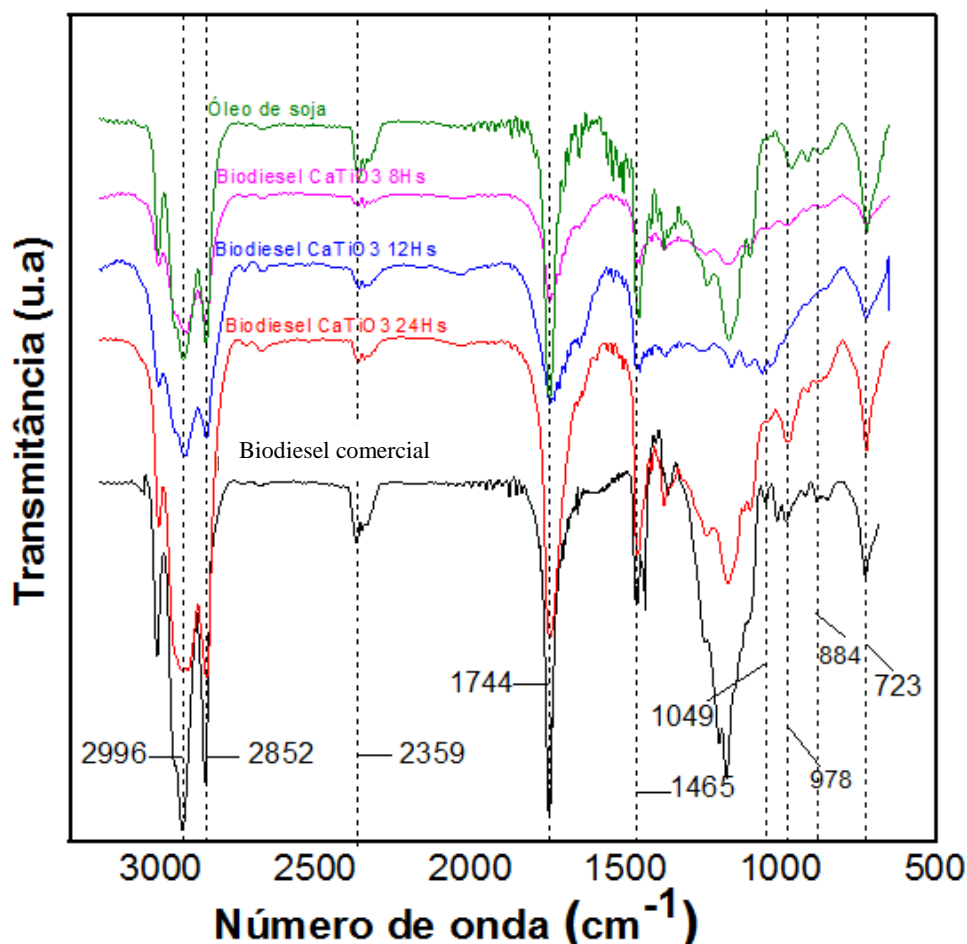
relacionadas a fases secundárias, como evidenciadas pela caracterização por difração de raios X, Figura 27.

Para efeitos comparativos, nas figuras contendo os espectros no infravermelho também está incluído o espectro de óleo de soja comercial, utilizado na reação de transesterificação, e o biodiesel comercial puro da *Small*.

O teste por I.V. dos biodieseis obtidos foram realizados variando-se a temperatura do meio reacional entre 60 e 120° C, tempo entre 8 e 24 horas, com pressão atmosférica até 40 bar e concentração do catalisador entre 5 e 15%.

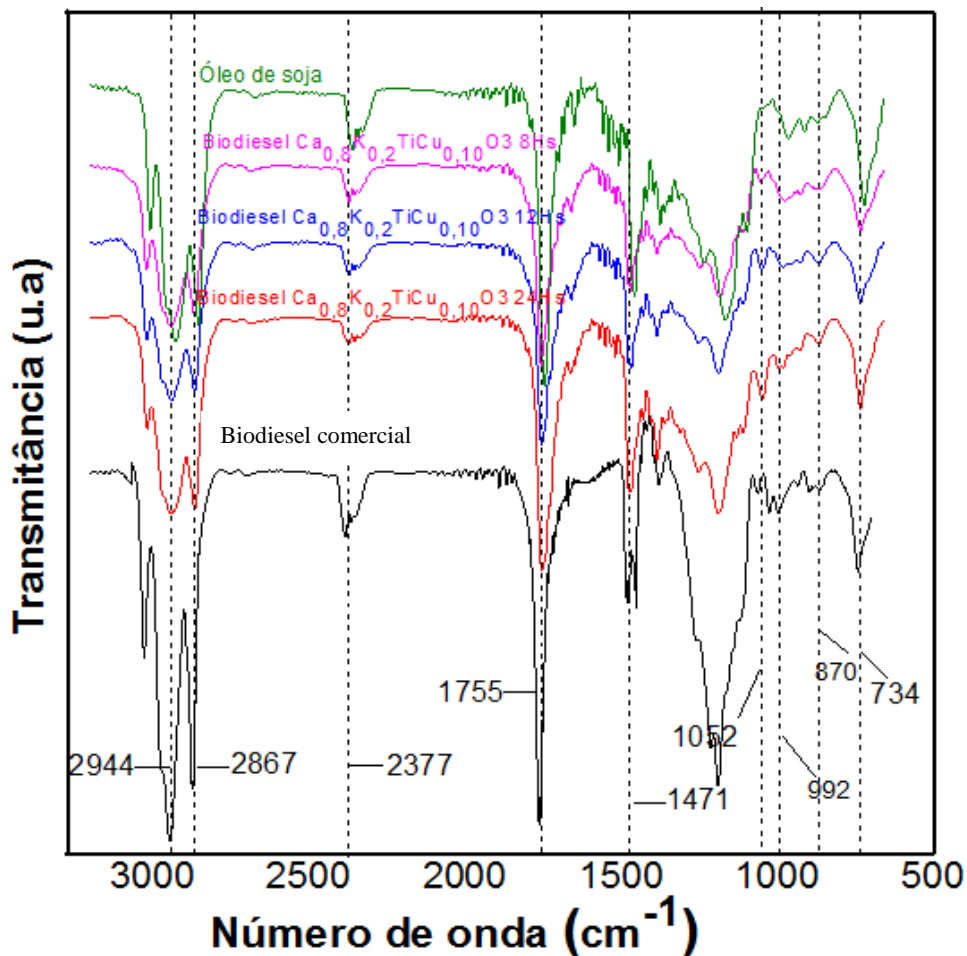
A Figura 56 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho, no intervalo de número de onda de 500 a 3200  $\text{cm}^{-1}$ , do biodiesel comercial (puro), do óleo de soja e dos biodieseis obtidos com intervalos de tempos reacionais entre 8 e 24 horas, pressão de 40 bar e 120° C, na presença do catalisador de  $\text{CaTiO}_3$  com 15% em massa em relação a massa de óleo.

**Figura 56:** Espectros de absorção na região do infravermelho do biodiesel comercial (puro) do óleo de soja com intervalos de tempos reacionais entre 8 e 24 horas, pressão de 40 bar e 120°C, na presença do catalisador  $\text{CaTiO}_3$ , com 15% em massa em relação a massa de óleo.



A Figura 57 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho, no intervalo de número de onda de 500 a 3200  $\text{cm}^{-1}$ , do biodiesel comercial (puro), do óleo de soja e dos biodieseis obtidos com intervalos de tempos reacionais entre 8 e 24 horas, pressão de 40 bar e 120° C, obtido a partir do  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$ , com 15% em massa em relação a massa de óleo.

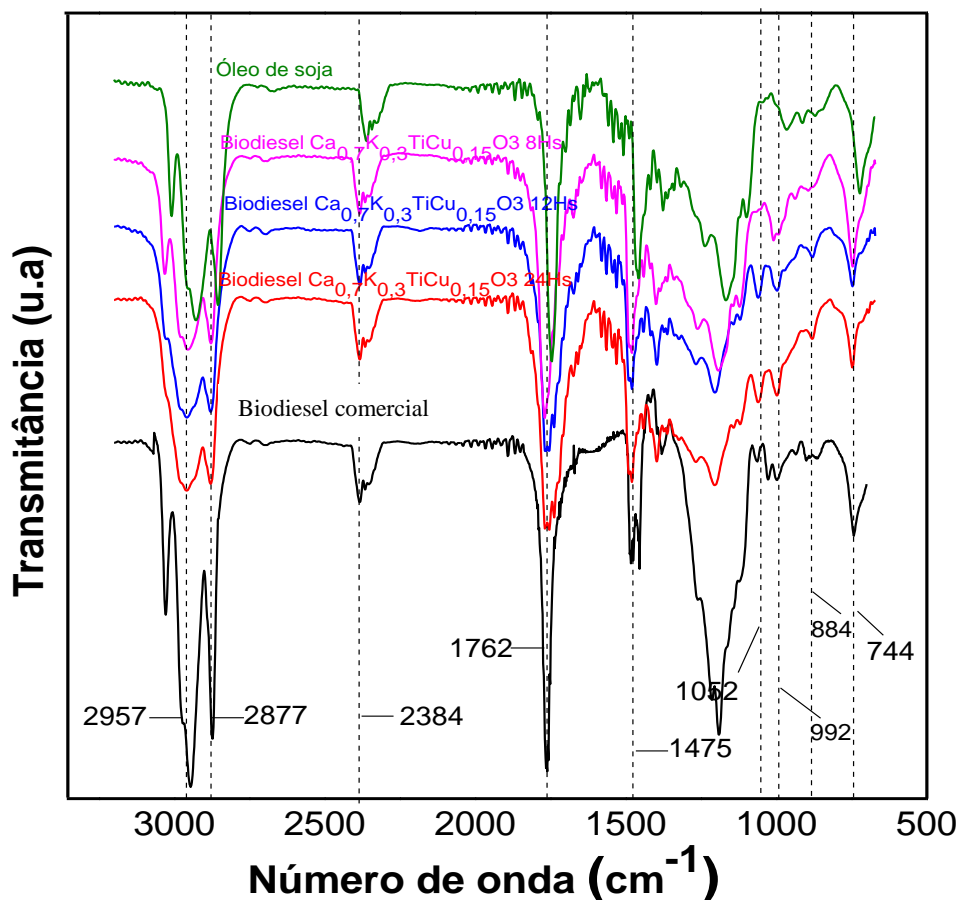
**Figura 57:** Espectros de absorção na região do infravermelho do biodiesel comercial (puro), do óleo de soja e dos biodieseis obtidos com intervalos de tempos reacionais entre 8 e 24 horas, pressão de 40 bar e 120° C, obtido a partir do  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$ , com 15% em massa em relação a massa de óleo.



A Figura 58 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho, no intervalo de número de onda de 500 a 3200  $\text{cm}^{-1}$ , do biodiesel comercial (puro), do óleo de soja e dos biodieseis obtidos com intervalos de tempos reacionais entre 8 e 24 horas, pressão de 40 bar e 120° C, obtido a partir do  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , com 15% em massa em relação a massa de óleo.



**Figura 58:** Espectros de absorção na região do infravermelho do biodiesel comercial (puro), do óleo de soja e dos biodieseis obtidos com intervalos de tempos reacionais entre 8 e 24 horas, pressão de 40 bar e 120° C, obtido a partir do  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , com 15% em massa em relação a massa de óleo.

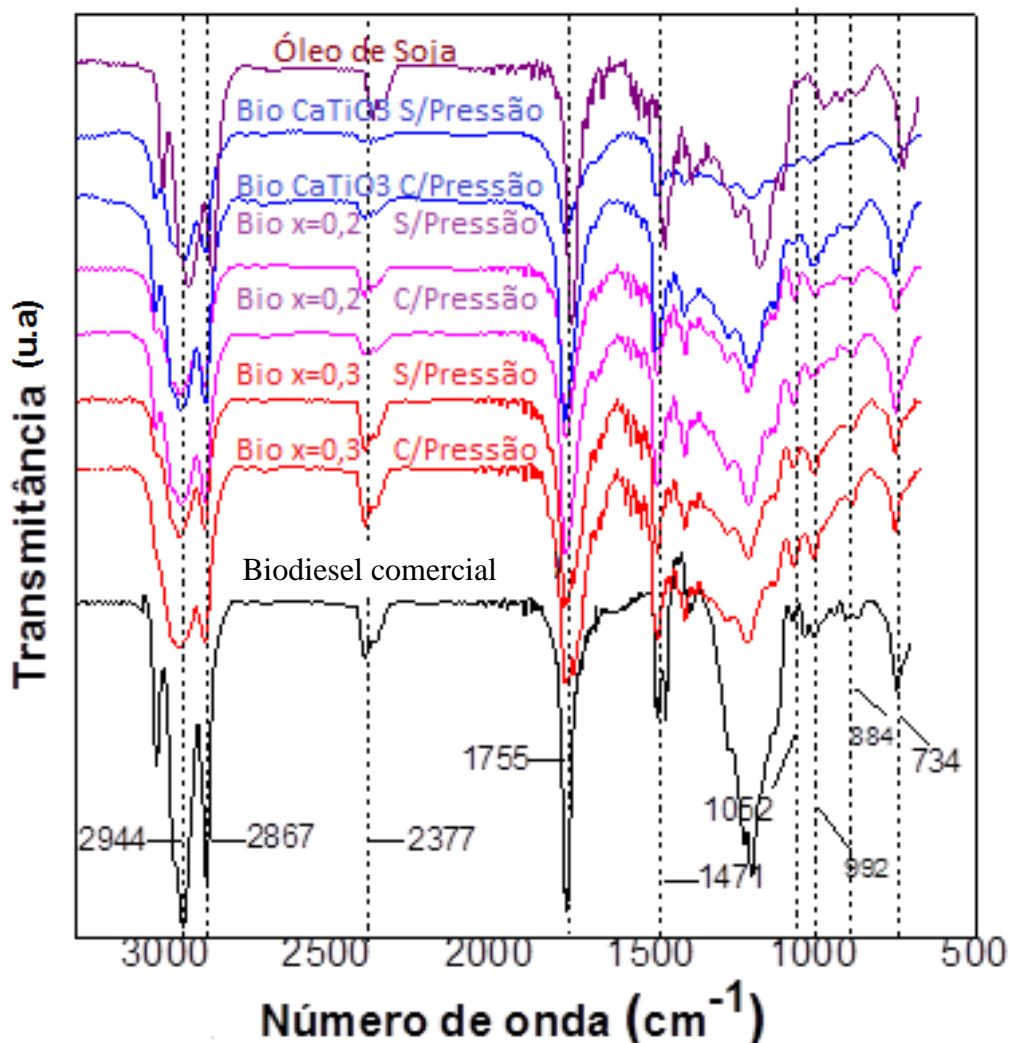


As Figuras 56, 57 e 58 evidenciam, para os três catalisadores,  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$  e  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , a evolução das bandas relacionadas aos ésteres com diferentes tempos reacionais. A partir dos espectros de absorção na região do infravermelho, pode-se observar a semelhança química existente entre os triglicerídeos constituintes do óleo de soja e do produto reacional, composto de ésteres etílicos. As bandas em 884, 992 e 1052  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 58), são características de ésteres de cadeia primária. Estas bandas apresentam intensidades mais elevadas na presença do catalisador  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  e em tempo reacional de 24 hs.

Os resultados obtidos por cromatografia gasosa listados na Tabela 18 evidenciam que o catalisador mais eficiente como sendo  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  e em tempo reacional de 24 hs.

No intuito de otimizar a reação de transesterificação, foram realizadas neste trabalho, sínteses à pressão atmosférica e com pressão de 40 bar. A Figura 59 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho, no intervalo de número de onda de 500 a  $3200\text{ cm}^{-1}$ , do biodiesel (puro) do óleo de soja e dos biodieseis obtidos em tempo reacionais de 24 horas, conduzidos em pressão atmosférica e em pressão de 40 bar e temperatura reacional de  $120^\circ\text{ C}$ , obtido a partir dos catalisadores  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$  e  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , com 15% em massa em relação a massa de óleo.

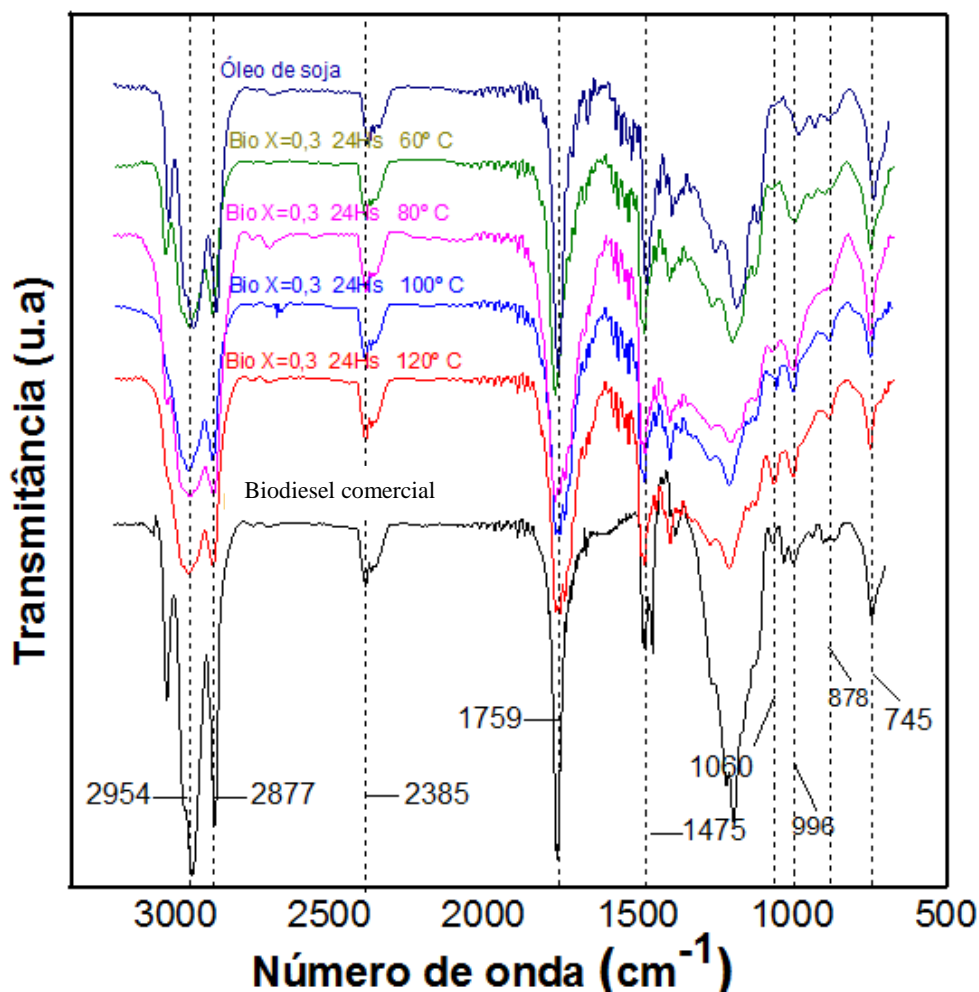
**Figura 59** Espectros de absorção na região do infravermelho do biodiesel comercial (puro), do óleo de soja e dos biodieseis obtidos em tempo reacionais de 24 horas, conduzidos em pressão atmosférica e em pressão de 40 bar e temperatura reacional de 120° C, obtido a partir dos catalisadores  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$  e  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , com 15% em massa em relação a massa de óleo.



A Figura 59 mostra os espectros dos biodieseis obtidos para todos os catalisadores investigado neste trabalho, variando-se a pressão em meio reacional. A pressão de 40 bar de  $\text{N}_2$  apresentou ser mais eficaz, quando comparado em pressão atmosférica. Este fato pode ser bem observado na evolução das três principais bandas relacionadas aos ésteres de cadeia primaria, a saber, 1052, 992 e 884  $\text{cm}^{-1}$ .

Igualmente, no intuito de criar condições mais favoráveis, para a reação de transesterificação, foi realizado neste trabalho o estudo da temperatura no processo reacional. Como o catalisador com estequiometria  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , apresentou maior rendimento como observado por cromatografia gasosa (Tabela18), realizou-se também a caracterização por espectroscopia no I.V. do biodiesel obtido em função da temperatura da reação de transesterificação, utilizando este catalisador. A Figura 60 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho, no intervalo de número de onda de 500 a 3200  $\text{cm}^{-1}$  do biodiesel comercial (puro), do óleo de soja e dos biodieseis obtidos em 24 horas, pressão de 40 bar e intervalos de temperatura reacional entre 60° C e 120° C, obtido a partir do catalisador  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , com 15% em massa em relação a massa de óleo.

**Figura 60:** Espectros de absorção na região do infravermelho do biodiesel comercial (puro), do óleo de soja e dos biodieseis obtidos em 24 horas, pressão de 40 bar e intervalos de temperatura reacional entre 60° C e 120° C, obtido a partir do catalisador  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , com 15% em massa em relação a massa de óleo.

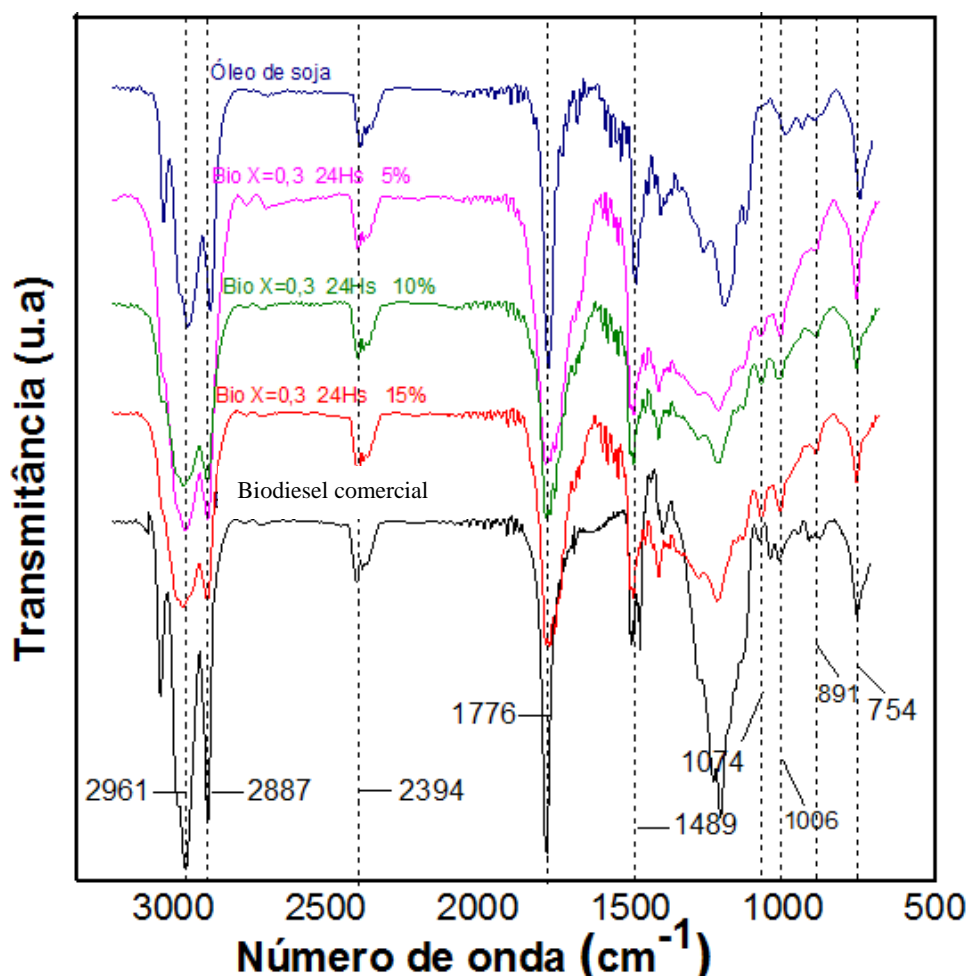


Nota-se na Figura 60 que o aumento da temperatura reacional para 120° C, na síntese de biodiesel, intensificou há uma intensificação das bandas relacionadas aos ésteres de cadeia primária, evidenciados nas bandas 1060, 996 e 878  $\text{cm}^{-1}$ . Dessa forma, pode-se confirmar que a melhor temperatura reacional de síntese de biodiesel é a de 120° C, como evidenciado na caracterização por cromatografia gasosa, Tabela 18.

De outra forma, com intento de avaliar a eficiência deste catalisador, foi estudado neste trabalho a variação da concentração do mesmo no meio reacional. A

Figura 61 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho, no intervalo de número de onda de 500 a 3200  $\text{cm}^{-1}$ , do biodiesel comercial (puro), do óleo de soja e dos biodieseis obtidos em 24 horas, pressão de 40 bar, temperatura reacional de 120° C, obtido a partir do catalisador  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , com massa de catalisador entre 5% e 15% em relação a massa de óleo.

**Figura 61:** Espectros de absorção na região do infravermelho do biodiesel comercial (puro), do óleo de soja e dos biodieseis obtidos em 24 horas, pressão de 40 bar, temperatura reacional de 120° C, obtido a partir do catalisador  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , com massa de catalisador entre 5% e 15% em relação a massa de óleo.



Na Figura 61 pode ser observado, nos espectros referenciados com concentração de catalisadores em 5, 10 e 15 %, uma evolução das bandas relacionadas aos ésteres de cadeia primária em (1074, 1006 e 891 $\text{cm}^{-1}$ ). Assim, de

acordo com as análises por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, bem como por cromatografia gasosa, é comprovada a formação de ésteres, como produto da reação de transesterificação usando os catalisadores  $\text{CaTiO}_3$  e  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$  e  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,7}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ . Ainda, de acordo com os dados obtidos na caracterização por cromatografia gasosa, os melhores rendimentos foram obtidos com a temperatura do meio reacional a  $120^\circ\text{C}$  e pressão de 40 bar, com tempo de 24 horas. A Tabela 20 faz referência as atribuições das bandas de absorção na região do infravermelho em ( $\text{cm}^{-1}$ ), do óleo de soja, biodiesel puro da *Small* e dos biodieseis obtidos na presença dos catalisadores de  $\text{CaTiO}_3$  e  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$  e  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,7}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  preparado termicamente a  $750^\circ\text{C}$ , concentração de solução de  $0,025\text{ mol L}^{-1}$  e fluxo de ar de  $3\text{ L min}^{-1}$ .

A atribuição tentativa das bandas de absorção na região do infravermelho para os biodieseis obtidos a partir dos catalisadores de  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$  e  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,7}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , foi listada na Tabela 19. Para melhor visualização das bandas os espectros do óleo de soja e biodiesel puro da *Small*, se encontram no anexo C.

A partir dos espectros de absorção na região do infravermelho, apresentados nas Figuras de 56 a 61, pode-se observar a semelhança química existente entre os triglicerídeos constituintes do óleo de soja e do produto reacional, composto de ésteres etílicos. A banda com elevada intensidade na região de  $2961\text{ cm}^{-1}$  (Figura 61), referem-se respectivamente, aos modos de vibrações de estiramentos antissimétricos ( $V_{as}\text{ CH}_2$ ) e simétricos ( $V_s\text{ CH}_2$ ), de grupos metileno. A banda de moderada intensidade próximo a região de  $2394\text{ cm}^{-1}$  aparece em todas as amostras e está associada às vibrações de estiramentos simétrico do dióxido de carbono ( $V_s\text{ C=O}$ ), presente na atmosfera de medida. A banda com forte intensidade em  $1776\text{ cm}^{-1}$ , pode ser associada às vibrações de estiramentos antissimétricos do grupamento funcional de ésteres ( $V_{as}[\text{CH}_2(\text{C=O})\text{OCH}_3]$ )<sup>[112,113]</sup>. Ainda, pequenos deslocamentos dessas bandas, para regiões de menor número de onda (Tabela 19), foram observados para os espectros referentes ao *biodiesel*. Esse fenômeno é observado quando há a substituição do glicerol por radicais etila, podendo ser considerado um indicativo da formação de biodiesel<sup>[114,115]</sup>. A banda de intensidade moderada, que apareceu em  $1489\text{ cm}^{-1}$ , foi atribuída às deformações angulares simétricas no plano de grupos metileno ( $\delta_s\text{ CH}_2$ )<sup>[116,117]</sup>.

Nos espectros do *biodiesel* pode-se observar, além das bandas também existentes nos espectros do óleo de soja, o surgimento de uma nova banda de intensidade moderada na região de 1074, 1006 e 891  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 61). Estas bandas de absorção não aparecem nos espectros do óleo de soja e estão relacionadas às vibrações de estiramentos antissimétricos da ligação acoplada ( $V_{as}$  C-O-C) e ( $V_s$  C-O-C) da ligação carbono-oxigênio-carbono de ésteres de alcoóis primários, indicando que ocorreu a transesterificação do óleo de soja em *biodiesel* [118]. A banda de moderada intensidade em 754  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuída a deformações angulares antissimétricas fora do plano ( $\delta_{as}$  CH<sub>2</sub>), na qual todos os grupos metilenos se deformaram em fase.

**Tabela 20:** Atribuições das bandas de absorção na região do infravermelho em ( $\text{cm}^{-1}$ ), do óleo de soja (anexo c), biodiesel puro comercial da *Small* (anexo c) e dos biodieseis obtidos na presença dos catalisadores de  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$  e  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,7}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , sintetizado a 750° C, com concentração da solução precursora a 0,025 mol L<sup>-1</sup> e fluxo de ar de 3L min<sup>-1</sup>.

Óleo de soja	Biodiesel $\text{CaTiO}_3$	Biodiesel $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$	Biodiesel $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,7}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$	Biodiesel <i>comercial</i>	Intensidade	Atribuição
2953	2996	2944	2957	2961	Muito forte	$V_{as}$ CH <sub>2</sub>
2880	2852	2867	2877	2880	Muito forte	$V_s$ CH <sub>2</sub>
2387	2359	2377	2384	2400	Moderada	$V_s$ C=O
1772	1744	1755	1762	1765	Forte	$V_{as}$ (C=O)O}
1482	1465	1471	1475	1495	Moderada	$\delta_s$ CH <sub>2</sub>
1069	1049	1052	1052	1080	Moderada	$V_{as}$ C-O-C
992	978	992	992	1012	Fraca	$V_s$ C-O-C
891	884	870	884	896	Fraca	$V_s$ C-O-C
748	723	734	744	757	Moderada	$\delta_{as}$ CH <sub>2</sub>

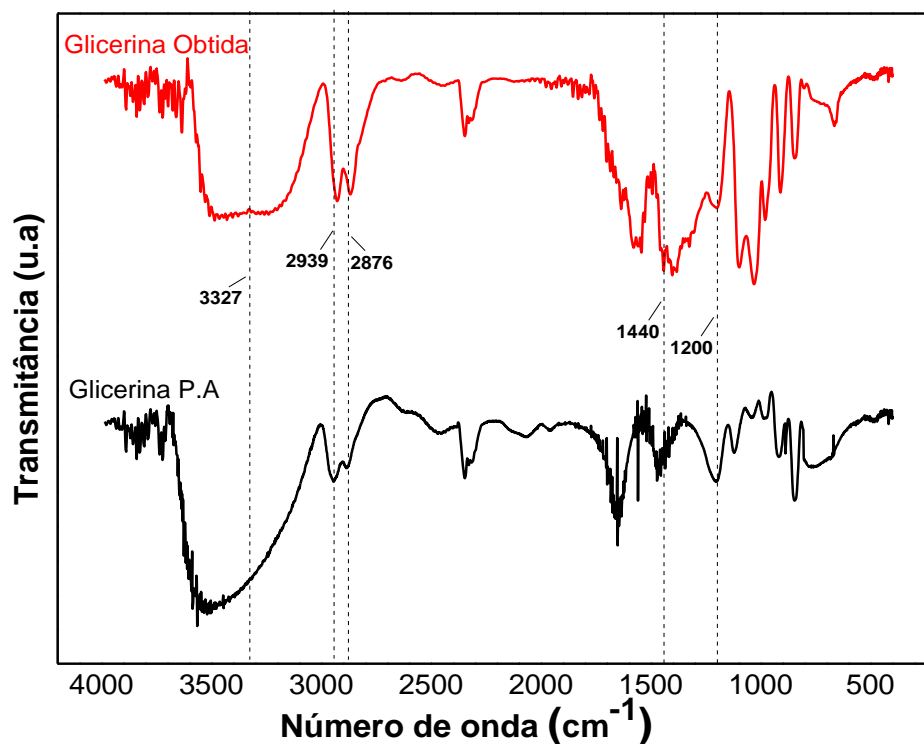
$V_s$  Estiramentos simétricos,  $V_{as}$  Estiramentos antissimétrico,  $\delta_s$  Deformações angulares simétricas no plano e  $\delta_{as}$  Deformações angulares antissimétricas fora do plano.



## 5.10 Caracterização das amostras de glicerina por Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho.

Para efeito comparativo foi caracterizado por espectroscopia de absorção no infravermelho, a glicerina produzida na reação de transesterificação a partir do pó de  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  obtido a  $750^\circ\text{C}$  em concentração da solução precursora a  $0,025\text{ mol L}^{-1}$ , fluxo de ar de  $3\text{L min}^{-1}$  e glicerina P.A (99,5% - Merck), como mostrado na Figura 62.

**Figura 62:** Espectros de absorção na região do Infravermelho da glicerina obtida a partir da reação de transesterificação com o catalisador  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  e a glicerina P.A.



A partir da análise dos espectros é possível evidenciar a semelhança entre eles, apresentando bandas nas mesmas regiões. Podem-se observar nos dois espectros, bandas intensas em  $3327\text{ cm}^{-1}$ , relativas às vibrações de estiramentos simétricos ( $V_s$  O-H) dos grupos hidroxila do glicerol. As bandas com elevada intensidade na região de  $2939\text{ cm}^{-1}$  e  $2876\text{ cm}^{-1}$  referem-se, respectivamente, aos modos de vibrações de estiramentos antissimétricos ( $V_{as}$   $\text{CH}_2$ ) e simétricos ( $V_s$   $\text{CH}_2$ ), de grupos metileno. Em torno de  $1440\text{ cm}^{-1}$ , encontram-se bandas moderadas, relativa às vibrações de deformação angulares simétricas ( $\delta_s$   $\text{CH}_2$ ), de grupos metileno. As bandas em  $1200\text{ cm}^{-1}$  são relacionas às vibrações de estiramentos antissimétricos da ligação (O-H) das hidroxilas do glicerol <sup>[119]</sup>. Em todas as reações de síntese de biodiesel, investigados neste trabalho, na presença de óxidos de estrutura perovskitas, foi possível observar a semelhança química em todos os espectros de glicerina, constatando elevada pureza.

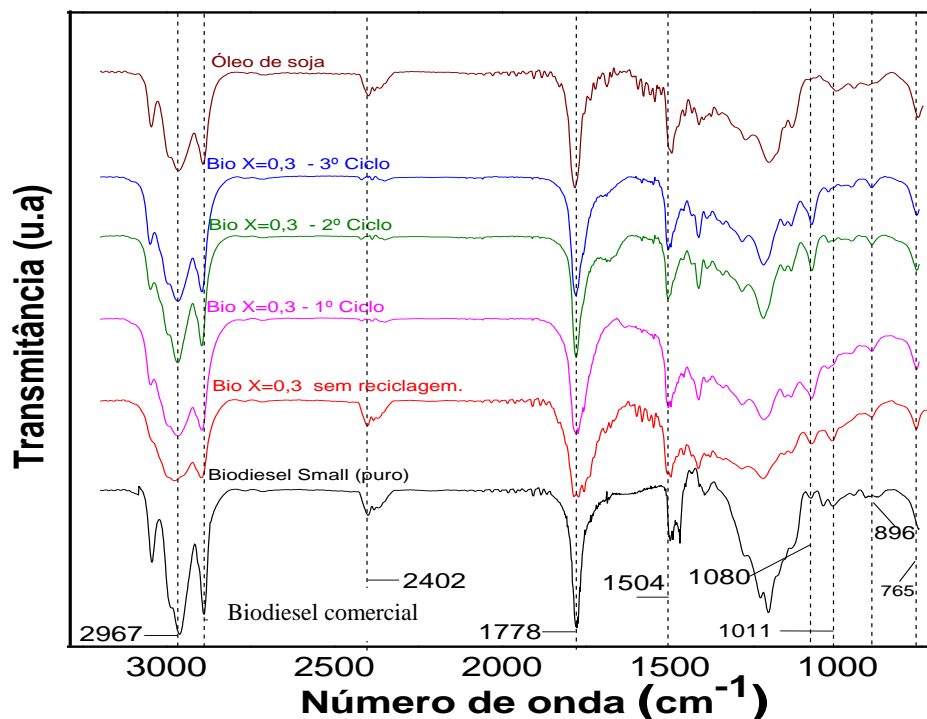
### 5.11 Recuperação e reutilização do catalisador.

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 <sup>[120]</sup>.

Para um novo teste catalítico, o catalisador de  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  foi regenerado em forno a  $600^\circ\text{ C}$  por 3 horas para eliminação de compostos orgânicos. O teste catalítico foi realizado na condição de pressão a 40 bar, em temperatura de  $120^\circ\text{ C}$  e rotação de 700 rpm. Uma vez que, o catalisador com estequiometria  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  apresentou melhor rendimento, foi determinado, neste trabalho, o estudo de reutilização apenas para este catalisador.

A Figura 63 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho, no intervalo de número de onda de  $500$  a  $3200\text{ cm}^{-1}$ , do biodiesel (puro), do óleo de soja e dos biodieseis obtidos em 24 horas, pressão de 40 bar, temperatura reacional de  $120^\circ\text{ C}$ , obtido a partir do catalisador  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  reutilizado, com massa de catalisador 15% em relação a massa de óleo, sintetizado em temperatura de  $750^\circ\text{ C}$ , concentração da solução precursora a  $0,025\text{ mol L}^{-1}$  e fluxo de ar de  $3\text{ L min}^{-1}$ . Catalisador regenerado em 3 ciclos, em forno a  $600^\circ\text{ C}$  por 3 horas.

**Figura 63:** Espectros de absorção na região do infravermelho do biodiesel comercial (puro), do óleo de soja e dos biodieseis obtidos com tempo reacional de 24 horas, com pressão de 40 bar, temperatura reacional de 120° C, obtido a partir do catalisador  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  reutilizado, por 3 ciclos, com massa de catalisador 15% em relação a massa de óleo.

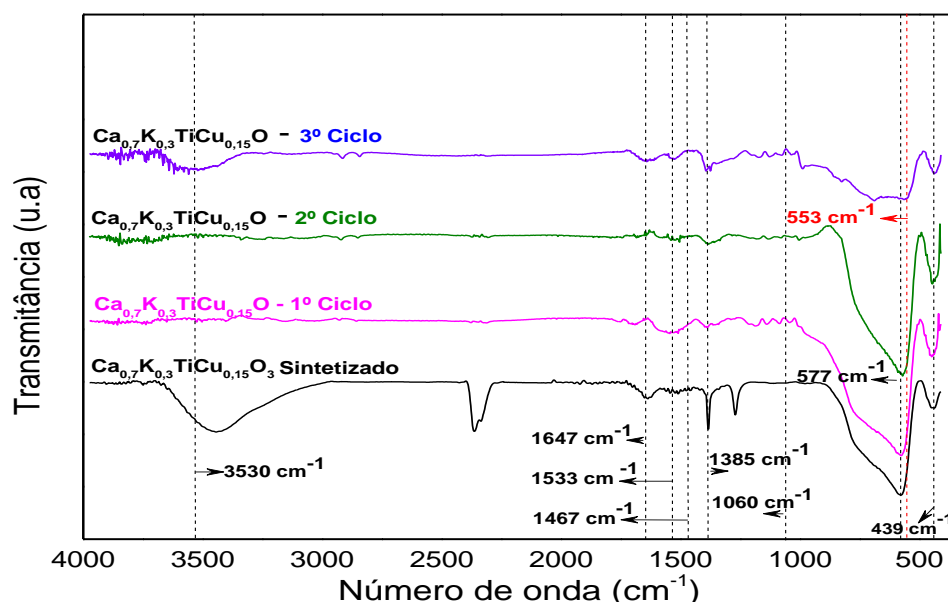


A partir dos dados obtidos, Figura 63, é possível observar que o catalisador  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  apresenta atividade catalítica após o primeiro experimento de transesterificação, mostrando bandas de absorção na região do infravermelho praticamente nas mesmas regiões (1080, 1011 e 896  $\text{cm}^{-1}$ ) que os espectros da (Figura 58), do  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  antes da reutilização. Estas bandas de absorção estão relacionadas às vibrações de estiramentos antissimétricos ( $V_{as}$  C-O-C) e estiramentos simétricos ( $V_s$  C-O-C), respectivamente, da ligação carbono-oxigênio de ésteres etílicos [120], sendo possível reutilizá-lo pelo menos por mais uma vez, a partir da regeneração a 600° C por 3 horas, como mostrado nos dados obtidos por cromatografia gasosa (Tabela 18).

## 5.12 Caracterização estrutural dos pós reciclados e reutilizados de $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ por Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho.

A Figura 64 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho dos pós de  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , reciclados por mais de uma vez nas reações de transesterificação. Após cada síntese, estes pós foram lavados em hexano e regenerados em forno a  $600^\circ\text{C}$  por 3 horas.

**Figura 64:** Espectros de absorção na região do infravermelho dos pós de  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , sintetizado em temperatura de  $750^\circ\text{C}$ , com concentração de solução precursora a  $0,025\text{ mol L}^{-1}$  e fluxo de ar de  $3\text{L min}^{-1}$  e regenerados por 3 ciclos em forno a  $600^\circ\text{C}$  por 3 horas.



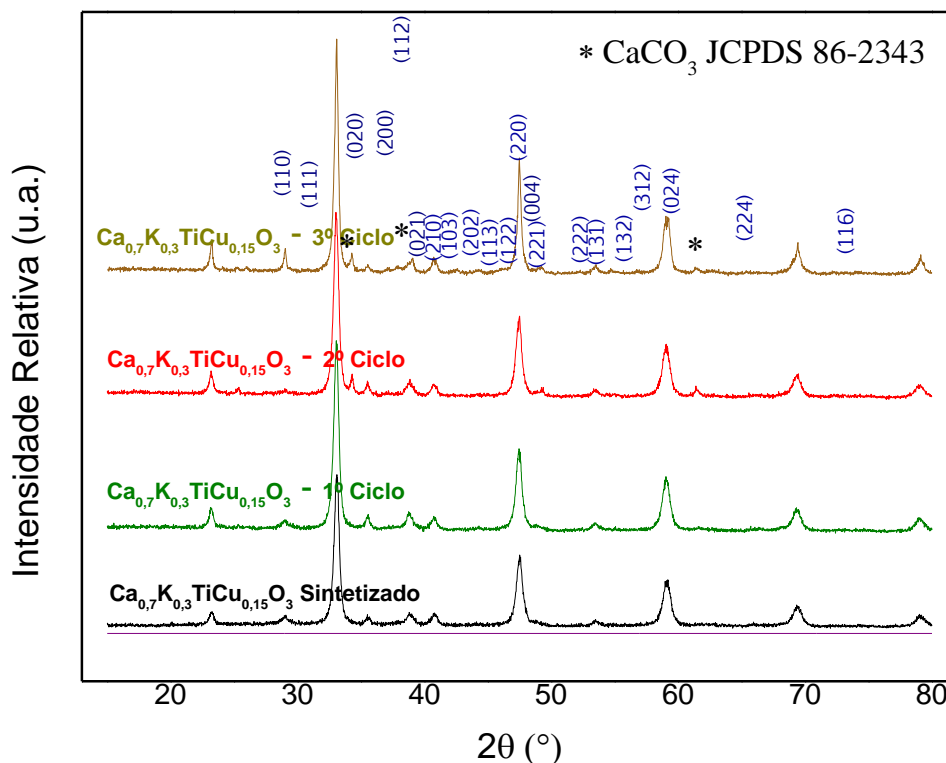
A Figura 64 mostra bandas de pequena intensidades no intervalo de 1060 a  $1647\text{ cm}^{-1}$ , associadas às vibrações de estiramentos simétricos das ligações  $\text{vs}(\text{C}=\text{O})$ ,  $\text{vs}(\text{C}-\text{O})$  e  $\text{vs}(\text{C}-\text{C})$ , o que indica uma pequena fração de matéria orgânica não decomposta da solução precursora e ou, no caso dos catalisadores reciclados, a lixiviação do catalisadores. Ainda, os espectros mostram bandas de fortes intensidades abaixo de  $1000\text{ cm}^{-1}$ , característica de estiramento metal-oxigênio (Ti-O). No intervalo

entre 400 e 900  $\text{cm}^{-1}$  pode ser observado bandas de absorção correspondente à formação do grupo dos titanato, ou seja, a da fase desejada. As bandas entre 550 e 580  $\text{cm}^{-1}$  correspondem a sobreposição das bandas esperadas às atribuições da vibração de estiramento da ligação Ti-O, foi possível observar que essas vibrações diminuem de intensidade com o aumento dos ciclos reacionais, com bandas indo de 577 para 553  $\text{cm}^{-1}$ . Este fato pode ser explicado pela histerese sofrida pelo material durante o processo reacional, somado a uma série de tratamentos térmicos a 600° C por 3 horas, em função da sua regeneração, o que pode estar provocando uma contração dos octaedros de oxigênio da estrutura mostrando uma tendência em diminuir a distância de ligação O-Ti-O. Isto leva a uma diminuição do período de vibração, ou seja, aumento da frequência de oscilação das ligações e/ou dos octaedros  $\text{TiO}_6$  na estrutura cristalina, o que desloca os espectros para menores números de onda.

### **5.13 Caracterização estrutural dos pós reciclados e reutilizados de $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ por Difração de Raios X.**

A Figura 65 mostra os difratogramas de raios X dos pós de  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  preparados em concentração da solução precursora a 0,025 mol  $\text{L}^{-1}$ , sintetizados a 750° C. Após terem sido utilizados, em reações de transesterificação para síntese de biodiesel, estes foram reciclados e regenerados por 3 ciclos em forno em temperatura de 600° C por 3 horas.

**Figura 65:** Difratogramas de raios X dos pós de  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  obtidos a  $750^\circ\text{C}$  em concentração da solução precursora a  $0,025\text{ mol L}^{-1}$ , fluxo de ar de  $3\text{ L min}^{-1}$ , regenerados em 3 ciclos a  $600^\circ\text{C}$  por 3 horas.



Os difratogramas de raios X, da Figura 68 mostram a formação do  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  com picos bem definidos, de estrutura cristalina, com simetria ortorrômbica, de grupo espacial Pbnm (62), de acordo com a ficha JCPDS 78-1013. A partir da difração de raios X é possível observar que os pós de  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  reciclados, apesar de manter a estrutura cristalina após 3 ciclos, exibem, a presença de fases secundárias, identificadas como sendo de  $\text{CaCO}_3$ , de acordo com a ficha JCPDS 86-2343, o que pode estar relacionado com a lixiviação do catalisador.

## 6. CONCLUSÃO.

Neste trabalho foi sintetizado, pela primeira vez método de spray-pirólise, partículas esféricas nanométricas e submicrométricas de  $\text{CaTiO}_3$  e de suas soluções sólidas de estequiometria  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  e  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ , de simetria ortorrômbica e grupo espacial Pbnm (62). A partir da análise por espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho foi possível identificar um conjunto de bandas características das ligações Ti-O e/ou Ca-Ti-O<sub>3</sub>, evidenciando a formação da fase do titanato de cálcio. As análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostraram a formação de partículas esféricas e pequenas, com superfície lisa em baixa concentração da solução precursora. Para elevada concentração da solução precursora foi observado a formação de partículas ocas e de superfície rugosa. As imagens de MET evidenciaram a presença de partículas esféricas de diversos tamanhos com diâmetro médio entre 170 nm para  $\text{CaTiO}_3$  e 200 nm para as soluções sólidas. A análise da área superficial, pelo método BET, mostrou a presença de partículas mesoporosas e diminuição da área superficial de 54,10 m<sup>2</sup>/g para o pó puro de  $\text{CaTiO}_3$ , para 19,01 m<sup>2</sup>/g para o pó de  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ , com o aumento da concentração dos cátions Cu e K na estrutura hospedeira, bem como uma diminuição no volume de poros. A determinação da acidez/basicidade pelo método Hammett permitiu observar a presença de sítios básicos para todos catalisadores e uma maior força básica para o pó de  $\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ .

A análise, a partir da cromatografia gasosa, da reação de transesterificação para a produção de biodiesel, via rota etílica, mostrou um rendimento de 53% com a utilização do catalisador  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$  e de 89% com o catalisador  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ .

A análise por espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho confirmou a formação dos biodieseis investigados com a identificação das ligações ( $V_{\text{as}}$  C-O-C) em 1052 cm<sup>-1</sup>, relacionadas às vibrações de estiramentos antissimétricos de ésteres de alcoóis primários, indicando que ocorreu a transesterificação do óleo de soja em biodiesel. As bandas em 1052, 992 e 884cm<sup>-1</sup>, atribuída às vibrações de estiramentos simétricos da ligação carbono-oxigênio ( $V_{\text{s}}$  C-O-C), são exclusivas de ésteres etílicos.

Neste trabalho, além de propor um novo método de síntese de compostos a base de titanatos, os catalisadores investigados mostraram-se eficientes e renováveis, podendo ser empregados em áreas tecnológicas e industriais, como novos catalisadores heterogêneo de bom desempenho para reações de transesterificação. A glicerina obtida apresentou elevado grau de pureza.

Além disso, o catalisador  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  mostrou uma boa atividade catalítica após regenerado em 3 ciclos, com uma elevada conversão de 83,2 % no primeiro ciclo, 75,9 % no segundo ciclo e 71,2 % no terceiro ciclo.



## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a eficiência dos sistemas :  $\text{CaTiO}_3$  ,  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$  e  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  como fotocatalisadores.
- Determinar os parâmetros termodinâmicos e cinéticos obtidos tais como, a energia de ativação ( $E_a$ ), Entropia ( $\Delta S$ ) e Entalpia ( $\Delta H$ ). (Velocidades de reação, mecanismo de reação).

## 8. REFERÊNCIAS.

- 
- <sup>1</sup> WENK, R.H.; ANDREI, B; Minerals: **Their Constitution and Origen**. New York. NY: Cambridge University Press, 2004.
- <sup>2</sup> BOUKAMP, B. A. Fuel cells: The amazing perovskite anode. **Nature Materials**, v. 2, p. 294-296. 2003.
- <sup>3</sup> STEINSVIK, S.; et al. The defect structure of SrTi<sub>1-x</sub>FexO<sub>3-y</sub> (x=0-0,8) investigated by electrical conductivity measurements and electron energy loss spectroscopy (EELS). **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 58, n. 6, p. 969-976, 1997.
- <sup>4</sup> HAENI, J. H.; et al. Room-temperature ferroelectricity in strained SrTiO<sub>3</sub>. **Nature**, v. 430, n. 7001, p. 758-761, 2004
- <sup>5</sup> KHOLKIN, A.; et al. Room temperature surface piezoelectricity in SrTiO<sub>3</sub> ceramics via piezoresponse force microscopy. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 22, p.222-905, 2008.
- <sup>6</sup> LONGO, V. M.; et al. Structural conditions that leads to photoluminescence emission in SrTiO<sub>3</sub>: An experimental and theoretical approach. **Journal of Applied Physics**, v. 104, n. 2, p. 11, 2008.
- <sup>7</sup> FERGUS, J. W. Perovskite oxides for semiconductor-based gas sensors. Sensors and Actuators **B-Chemical**, v. 123, n. 2, p. 1169-1179, 2007
- <sup>8</sup> ZHANG, L; ZHONG, W.L; WANG, C.L; ZHANG, P.L; WANG, Y.G; Finite-size effects in ferroelectric solid solution Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>. **J. Phys. D: Appl. Phys.** v.32, p.546, 1999.
- <sup>9</sup> MORENO, R; The role of slip additives in tape-casting technology: part I. **American Ceramic Society Bulletin**, v.71, p.1521–1531, 1992.
- <sup>10</sup> SCHARF, J; Textiles – Ceramic Fiber Products for High Temperature Applications **United States Patent** 364-A7 St, 1991.
- <sup>11</sup> MIKESKA, K. and CANNON, W.R; Advances in Ceramics. **Forming in Ceramics**, v.9, p.164, 1983.

- 
- <sup>12</sup> MORITOMO, Y., ASAMITSU, A., KUWAHARA, H., TOKURA, Y.; Giant magnetoresistance of manganese oxides with a layered perovskite structure **Nature**, v.380, p. 141 – 144, 1996.
- <sup>13</sup> DAMOS, F.S; MENDES, R.K; KUBOTA, L.T; Aplicações de QCM, EIS e SPR na Investigação de Superfícies e Interfaces Para o Desenvolvimento de Biosensores. **Quim. Nova**, v.27, n.6, p.970-979, 2004.
- <sup>14</sup> LI, J; WEN, C.H; GAUZA, S; LU, R; WU, S.T; Refractive Indices of Liquid Crystals for Display Applications. **J. Display Technology**, v.1, p.51, 2005.
- <sup>15</sup> BOSE, T.K; CAMPBELL, B; YAGIHARA, S; THOEN, J; Dielectric-relaxation study of alkylcyanobiphenyl liquid crystals using time-domain spectroscopy. **Phys. Rev. A**, v.36, p.5767, 1987.
- <sup>16</sup> ZHAO, Z; BUSCAGLIA, V; VIVIANE, M; Grain-size effects on the ferroelectric behavior of dense nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> ceramics. **Phys. Rev. B**, v.70, n.024107, 2004.
- <sup>17</sup> PISAMU, A. M.; GIGOLA, C.E.; NO decomposition and NO reduction by CO over Pd/a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> **Applied Catalysis B**, v.20, p.179-189, 1999.
- <sup>18</sup> URA, B; Effect of potassium addition on catalytic activity of SrTiO<sub>3</sub> catalyst for diesel soot combustion. **Applied Catalysis B: Environmental** v.101, p.169–175, 2011.
- <sup>19</sup> WANG, X. S.; XU, C.N.; YAMADA, H.; NISHIKUBO, K.; ZHENG, X. G.; Electro-mechano-optical conversions in Pr<sup>3+</sup>-doped BaTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> ceramics, **Adv. Mater.**, v.17, p.1254 – 1258, 2005.
- <sup>20</sup> LEE, H. N; CHRISTEN, H. M.; CHISHOLM, M. F.; ROULEAU, C. M.; LOWNDEN, D. H.; Strong polarization enhancement in asymmetric three-component ferroelectric superlattices. **Nature**, v.433, p. 395 – 399, 2005.
- <sup>21</sup> EVANS, I. R.; HOWARD, J. A. K.; SRECKOVIC, T.; RISTIC, M. M.; Variable temperature in situ X-ray diffraction of mechanically active synthesis of calcium titanate, CaTiO<sub>3</sub>. **Material Research Bulletin.**, v.38, p. 1203 – 1213, 2003.
- <sup>22</sup> LANFREDI, S. Síntese e Caracterização por Espectroscopia de Impedância das Cerâmicas de NaNbO<sub>3</sub> e das Soluções Sólidas Na<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>NbO<sub>3</sub> e Na<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>NbO<sub>3</sub>. Tese (Doutorado em Ciências – área Físico-Química) Universidade Federal de São Carlos – UFSCar – SP, 1998.

- 
- <sup>23</sup> KANAMORI, J.; Crystal Distortion in Magnetic Compounds. **J. Appl. Phys.** (Suppl.), v.31: p.14, 1960.
- <sup>24</sup> BELLUCCI, F.S. Caracterização dielétrica de partículas nanométricas e nanoestruturadas de óxido de niobato da família tetragonal tungstênio bronze com estequiometria  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ . Dissertação (**Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais**) – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente, 2008.
- <sup>25</sup> KUGEL, K. I.; KHOMSKI, D. I The Jahn-Teller effect and magnetism: transition metals compounds. **Sov. Phys. Usp.**, v.25: p. 231-256, 1982.
- <sup>26</sup> TEJUCA, L.G.; FIERRO, L.G.; TASCÓN, J.D.; Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxide, **Academic Press**, New York, v.36, p.37, 1989.
- <sup>27</sup> SHAHEEN, R.; BASHIR, J.; RUNDLIOF, H.; RENNIE, A.R. The crystal structure of  $\text{CaLaMnFeO}_6$  double perovskite, **Materials Letters** v.59, p.2296–2299, 2005.
- <sup>28</sup> PEREZ, O. A. G.; Estudos Estruturais a Baixas Temperaturas em Compostos com Estrutura Perovskita. Tese apresentada a Universidade Estadual de Campinas UNICAMP, para obtenção do **Título de Doutor**, 2000.
- <sup>29</sup> KNAPP, M. C.; WOODWARD, P. M.; Investigations into the structure and properties of ordered perovskites, layered perovskites, and defect pyrochlores. **Electronic Thesis or Dissertation**. Ohio State University, <https://etd.ohiolink.edu/>, 2006.
- <sup>30</sup> URA, B.; TRAWCZYNSKI, J.; KOTARBA, A. BIENIASZ, W.; GÓMEZ. M.J. Effect of potassium addition on catalytic activity of  $\text{SrTiO}_3$  catalyst for diesel soot combustion. **Applied Catalysis B: Environmental** v.101, p.169–175, 2011.
- <sup>31</sup> TEJUCA, L. G.; FIERRO, L. G.; TASCÓN, J. D., Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxide, **Advances in Catalysis.**, v.36, p. 237-328, 1989.
- <sup>32</sup> Handbook of **Materials Modeling** (v.1&2). <http://books.google.com.br/books>.
- <sup>33</sup> CARTER, M. G.; BARRY, C., **Ceramic materials: Science and engineering**, 1<sup>a</sup> ed (Springer-Verlag, New York, p.74-576, 2007).
- <sup>34</sup> ROGER, F. A.; VINK, H. J.; in **Solid State Physics** - Advances in Research and Applications, p. 307–435. 1956.

- 
- <sup>35</sup> ROGADO, N. S., LI, J., SLEIGHT, A. W., SUBRAMANJANO, M. A., Magnetocapacitance and Magnetoresistance Near Room Temperature in a Ferromagnetic Semiconductor:  $\text{La}_2\text{NiMnO}_6^\dagger$  **Adv. Mater.** , v.17, p. 2225 – 2227, 2005.
- <sup>36</sup> GOPALLAKRISHNAMURTHY, M. H. S.; SUBBARAO, M.; NARAYAN, T. R.; Thermal decomposition of titanyl oxalates IV. Strontium and calcium titanyl oxalates **Thermochim. Acta** , v.13 , p. 183 – 191. 1975.
- <sup>37</sup> QIN, A., FANG, Y., TAO, P., ZHANG, J., SU, S.; Silver Telluride Nanotubes Prepared by the Hydrothermal Method **Inorg. Chem.**, v.46, pp. 7403 – 7409, 2007.
- <sup>38</sup> HOLLIDAY, S.; STANISHEVSKY, A.; Crystallization of  $\text{CaTiO}_3$  By Sol-Gel synthesis and rapid thermal processing. Surf. Coat **Technol.** , 188/189, p. 741 – 744, 2004.
- <sup>39</sup> BRITO, S. L. M., GOUVEA, D.; Surface characterization of  $\text{BaTiO}_3$  nanoparticles prepared by the polymeric precursor method. **Cerâmica** , v.56, p. 228-236, 2010.
- <sup>40</sup> FERRI, D.; FORNI, L. Methane combustion on some perovskite-like mixed oxides Applied Catalysis B: **Environmental** v.16, p.119–126, 1998.
- <sup>41</sup> GELLING, V. J; WIEST, M. M; TALLMAN, D. E.; BIERWAGEN, G. P.; WALLACE G. G. Study of poly(3-octyl pyrrole) for corrosion control of aluminum **Progress in Organic Coatings**. v.43, p.149–157, 2001.
- <sup>42</sup> VIPARELLI, P.; VILLA, P.; BASILE, F.; TRIFIRO, F.; VACCARI, A.; NANNI, P.; VIVIANI, M. Catalyst based on  $\text{BaZrO}_3$  with different elements incorporated in the structure: II.  $\text{BaZr}_{(1-x)}\text{Rh}_x\text{O}_3$  systems for the production of syngas by partial oxidation of methane **Applied Catalysis B: Environmental**, v.46, p.463-471, 2003.
- <sup>43</sup> NAVARRO, R. M.; PENA, M. A.; FIERRO, J. L. G.; Production of Hydrogen by Partial Oxidation of Methanol over a  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  Catalyst: Influence of the Initial State of the Catalyst on the Start-Up Behaviour of the Reformer. **Journal of Catalysis**. v.212, p.112–118, 2002.
- <sup>44</sup> SUTTHIUMPORN, K.; KAWI, S. Promotional effect of alkaline earth over  $\text{NiLa}_2\text{O}_3$  catalyst for  $\text{CO}_2$  reforming of  $\text{CH}_4$ : Role of surface oxygen species on  $\text{H}_2$  production and carbon suppression, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 14435-14446 2011.

- 
- <sup>45</sup> XIE, W.; Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst. **Applied Catalysis A General** v.300, p. 67-74 , 2006.
- <sup>46</sup> XIE, W.; HUANG X.; Synthesis of Biodiesel from Soybean Oil using Heterogeneous KF/ZnO Catalyst **Catalysis Letters** v. 107, Issue 1–2, p 53–59. 2006.
- <sup>47</sup> SAHANI, S.; SHARMA, Y, C.; Economically viable production of biodiesel using a novel heterogeneous catalys: kinetic and thermodynamic investigations. **Energy Conversion and Management** v.171 p 969-983, 2018.
- <sup>48</sup> LEE, A. F.; Catalysing sustainable fuels and chemical synthesis. **Appl. Petrochem Res.** v.4, p.11-31. 2014.
- <sup>49</sup> LIU, Y.; TU, Q.; KNOTHE, G.; LU, M.; Direct transesterification of spent coffee grounds for biodiesel production. **Fuel** v.199, p.157-161, 2017.
- <sup>50</sup> KOZERSKI, G.R.; HESS, S.C.; Estimation of the atmospheric pollutants emitted in Campo Grande/MS, by buses and minibuses which employ diesel, biodiesel or natural gas as fuels **Eng. Sanit.** v.11, n.2, p.3, 2006.
- <sup>51</sup> KNOTHE, G.; GERPEN J. V.; KRAHL J.; The Biodiesel Handbook. 2 ed. Illinois, AOCS Press, 2015.
- <sup>52</sup> LÓPEZ, D. E.; GOODWIN JR. J. G.; BRUCE, D. A.; LORETO, E.; Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts. **Applied Catalysis A: General** v.295, p. 97–105, 2005.
- <sup>53</sup> **ANVISA RDC** 482/99, 2007.
- <sup>54</sup> AMARAL, L.; JAIGOBIND, S. Dossiê Técnico Óleo de soja **Instituto de Tecnologia do Paraná**, v.1, p. 3, 2006.
- <sup>55</sup> FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H.; Transesterification Kinetic of soybean oil. **Journal of American Oil Chemists, Society**, v.63, n.10, p. 1375-1380, 1986.
- <sup>56</sup> RINALD, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L.L.; ROSSI, A.V.; SCHUCHARDT, U. Síntese de Biodiesel; uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral; **Química Nova**, v.30, n.5, p.1380, 2007.
- <sup>57</sup> FILHO, J.B.S. Produção de Biodiesel Etílico de Óleos e Gorduras (OGR) em Reator Químico de Baixo Custo. Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia

---

Mecânica e de Materiais, Área de Concentração: Engenharia de Materiais, da Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação, do Campus de Curitiba, da UTFPR. **Projeto Aplicado - ENQ3BM/RJA**, 2010.

<sup>58</sup> LÔBO, P.I.; FERREIRA, S.L.C. Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos **Quim. Nova**, v.32, n.6, p.1596-1608, 2009.

<sup>59</sup> SHANKS, B.H.J.; MBARAKA, I.K.; MCGUIRE, K.J. Acidic Mesoporous Silica for the Catalytic Conversion of Fatty Acids in Beef Tallow. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **Ind. Eng. Chem.** v.45, p.3022–3028, 2006,

<sup>60</sup> 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.

<sup>61</sup> STREITWIESER, A; HEATCCOCK, C.H; KOSOWER, E.M; Introduction to Organic Chemistry, **Macmillan**, 4a ed New York, 69, v.11, p. A305, 1992.

<sup>62</sup> VARGAS, R.M; SERCHELI, R.; SCCHUCHARDT, U; BRAZ, J. Transesterification of vegetable oils: a review. **Chem. Soc.** v.3, p.199-210, 1998.

<sup>63</sup> KOZERSKI, G.R.; HESS, S.C. Estimation of the atmospheric pollutants emitted in Campo Grande/MS, by buses and minibuses which employ diesel, biodiesel or natural gas as fuels **Eng. Sanit.** v.11, n.2, p.3, 2006.

<sup>64</sup> MARKOU, G.; ANGELIDAKI, I.; GEORGAKIS, D. Microalgal carbohydrates: an overview of the factors influencing carbohydrates production, and of main bioconversion technologies for production of biofuels. **Appl Microbiol Biotechnol** v.96 p.631–645, 2012.

<sup>65</sup> REFAAT, A. A.; Biodiesel production using solid metal oxide catalysts **Int. J. Environ. Sci. Tech.**, v.8 p.203-221, 2011.

<sup>66</sup> DINU E.; ANDRONESCU E.; GHITULICA C. D.; SIEBERT E.; DJURADO E.; DESSEMOND L.; Nanocrystallites obtained through the pyrosol method. *Phys. Stat. Sol. (A)*. v.205, n. 6, p. 1488–1493, 2008.

<sup>67</sup> RENDÓN-ANGELES J. C.; MATAMOROS-VELOZA Z.; VELOZA A. M.; PEREZ-GARIBAY R.; RODRIGUEZ-GALICIA J. L., KAZUMICHI Y.; Facile Synthesis of Perovskite-Structured Powders Using Barite–Celestite Ore under Hydrothermal Alkaline Conditions. **Ind. Eng. Chem. Res**, 56, v.36, p 9942-9952, 2017.

- 
- <sup>68</sup> ALAMMAR T.; HAMM I.; GRASMIK V.; WARK M.; MUDRING A. V.; Microwave-Assisted Synthesis of Perovskite  $\text{SrSnO}_3$  Nanocrystals in Ionic Liquids for Photocatalytic **Applications. Inorg. Chem.**, 56, p. 6920–6932, 2017.
- <sup>69</sup> STORTI, F.; LANFREDI S.; NOBRE, M.A.L.; Síntese, Caracterização Estrutural e Análise do Potencial Catalítico do  $\text{SrTiO}_3$  e das Perovskitas Duplas de  $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{TiCu}_{x/2}\text{O}_3$ , onde  $x = 0,2; 0,3$  e  $0,5$ , na Preparação de Biodiesel Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do **título de Mestre em Química**, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração – Físico-Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. 2014
- <sup>70</sup> POINSIGNON, C.; DEJURADO, E.; KLEIN, H.; STROBEL, P.; THOMAS, F.; Electrochemical and surface properties of nanocrystalline  $\text{-MnO}_2$  in aqueous electrolyte, **Electrochimica Acta**, v. 51, p.3076, 2006.
- <sup>71</sup> DJURADO, E.; MEUNIER, E.; Synthesis of Doped and Undoped Nanopowders of Tetragonal Polycrystalline Zirconia (TPZ) by Spray-Pyrolysis, **J. Solid. State Chem.**, v. 141, p.191-198, 1998.
- <sup>72</sup> POINSIGNON, C.; DEJURADO, E.; KLEIN, H.; STROBEL, P.; THOMAS, F.; Electrochemical and surface properties of nanocrystalline  $\text{-MnO}_2$  in aqueous electrolyte, **Electrochimica Acta**, v.51, p. 3076, 2006.
- <sup>73</sup> STUART, P.A.; UNNO, T.; AYERES-ROCHA, R.; DJURADO, E.; SKINNER, S.J.; The synthesis and sintering behaviour of  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  powders prepared by spray pyrolysis, **J. Eur. Ceram. Soc.** V.29, p. 697, 2009.
- <sup>74</sup> GOULARD, C.; DJURADO, E.; Synthesis and sintering of Gd-doped  $\text{CeO}_2$  nanopowders prepared by ultrasonic spray pyrolysis, **J. Eur. Ceram. Soc** v.33, p. 769, 2013.
- <sup>75</sup> SANDRO, F.; LEITHOLD, J.; Transesterificação de óleos vegetais: Caracterização por cromatografia em camada delgada e densidade. **Quím. Nova** v.30 n.8, 2007.
- <sup>76</sup> BRAGG, L. **The Development of X-Ray Analysis**. New York: Dover Publications. INC. p.270, 1992.
- <sup>77</sup> RIETVELD, H.M. , **J. Appl. Crystallogr.**, v.2, p. 65-71 1969.



- 
- <sup>78</sup> 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.
- <sup>79</sup> 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.
- <sup>80</sup> 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.
- <sup>81</sup> ALVES, H, J., ROCHA, A, M., MONTEIRO, M, R., MORETTI, C., CABRELON, M, D., SCHWENGBER, C, A., MILINSK, M, C., Treatment of clay with KF: New solid catalyst for biodiesel production **APPLIED CLAY SCIENCE** p. 91–92 e p. 98–104, 2014.
- <sup>82</sup> Jade 8 Plus, XRD Pattern Processing, Identification & Quantification, **Materials Data**, Inc., Copyright©, 1995.
- <sup>83</sup> AKIHIKO K.; TANAKA A.; DOMEN K.; ONISHI T. The Effects of the Calcination Temperature of  $\text{SrTiO}_3$  Powder on Photocatalytic Activities. **Journal of Catalysis** v. 111, Issue 2, p. 296–301, 1988.
- <sup>84</sup> SMITHELLS, C.J., ed., “**Metals Reference Book**”, 5. ed., Butterworth, 1976.
- <sup>85</sup> LEGEROS, R. Z.; Biodegradation and bioresption of calcium phosphate ceramics. **Cli. Mater.** v. 14, n.1, p.65-88, 1993.
- <sup>86</sup> LANFREDI, S.; STORTI, F.; SIMÔES, L. P. M.; NOBRE, M. A. L., Synthesis and structural characterization of calcium titanate by spray pyrolysis method. **Materials Letters** v.201 p.148–151, 2017.
- <sup>87</sup> SASAKI, S., PREWITT, C, T., BASS, J, D., SCHULZE, W, A., **Acta Crystallogr. C**, v. 43, p. 1668-1674, 1987.
- <sup>88</sup> AZÁROFF, L.V.; BUERGUER, M.J. The Powder Method in X-Ray Crystallography, McGraw-Hill, **Journal of Applied Crystallography** v.7, p. 526-531, 1974.
- <sup>89</sup> WOLF, S., and TAUBER, R, N., Silicon Processing for the VLSI Era, – **Process Technology**, Lattice Press, v.1, 1986.

- 
- <sup>90</sup> LAUDISE, R. A., The Growth of Single Crystals. 352 Seiten, zahlreiche Figuren, Tabellen und Literaturhinweise im Text, Autoren- und Sachverzeichnis. Prentice - Hall International **Englewood Cliffs**, New Jersey, v.7, p.k17-k18, 1970.
- <sup>91</sup> MAREZIO, M., REMEIKO, J. P., DERNIER, P. D. The Crystal Chemistry of the Rare Earth Orthoferrites. **Acta Cryst B**, v.26: p.2008, 1970
- <sup>92</sup> MEGAW, H. D., "Crystal Structure of Double Oxides of the Perovskite Type". The Proceedings of the **Physical Society**, v.58, p.10, 1946.
- <sup>93</sup> GLAZER, A. M.; The Classification of Tilted Octahedra in Perovskites. **Acta Cryst. B**, v. 28: p. 3384, 1972.
- <sup>94</sup> GLAZER, A. M., Glazer. Simple Ways of Determining Perovskite Structures. **Acta Cryst. A**, v. 31: p.756, 1975.
- <sup>95</sup> MAREZIO, M., REMEIKO, J. P., and DERNIER, P. D., The Crystal Chemistry of the Rare Earth Orthoferrites. **Acta Cryst B**, v. 26, p. 2008-2022, 1970.
- <sup>96</sup> DOSS, C. J.; ZALLEN, R.; Raman studies of sol-gel alumina: Finite-size effects in nanocrystalline AlO(OH) **PHYSICAL REVIEW B**, v.48, n.21, p.15626-15637. 1993.
- <sup>97</sup> WAGNER, C.; ELECTROCHEM, Z.; Theory of Ostwald ripening for open systems: **The Journal of Chemical Physics** v.65, p. 581, 1961.
- <sup>98</sup> MAMBRINE, G. P.; Síntese de nanocristais coloidais de TiO<sub>2</sub> via método solvothermal. Tese de Doutorado. **Dep. De Química. Universidade Federal de São Carlos**, São Carlos- SP. 2008.
- <sup>99</sup> MILANEZ, J.; Estrutura e Propriedade luminescente da solução sólida de titanato de chumbo, estrôncio e cálcio. Tese de Doutorado. **Dep. Química. Universidade de São Carlos, São Carlos**, São Carlos-SP. 2008
- <sup>100</sup> POTDAR, H.S., DESHPANDE, S.B., GODBOLE, P. D., "Raman spectroscopy study of the Na<sub>0,5</sub>Bi<sub>0,5</sub>TiO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> system". **J. Mater. Res.**, v.7, p.429, 1992.
- <sup>101</sup> CHEN, H. Y., LIN., TAN. K.L., & FENG, Z.C., "Characterization of lead lanthanum titanate thin films grown on fused quartz using MOCVD" **Thin Solid Films** v.289: p.59, 1996.
- <sup>102</sup> ZHU, Q.A.; XU, J.G.; XIANG, S.; CHEN, L.X. Preparation of SrTiO<sub>3</sub> nanoparticles by the combination of solid phase grinding and low temperature calcining. **Materials Letters**. v.65, p.873–875, 2011.

- 
- <sup>103</sup> SUASMORO, S.; PRATAPA, S.; HARTANTO, D.; SETYOKO, D.; DANI, U.M.; The characterization of mixed titanate  $Ba_{1-y}Sr_xTiO_3$  phase formation from oxalate coprecipitated precursor **Journal of the European Ceramic Society**, v.20, p.309–314, 2000.
- <sup>104</sup> MESSING, G. L., ZHANG, S. C., JAYANTHI, G. V., AM, J., **Ceram. Soc.**, v.76, p. 2707-2726, 1993.
- <sup>105</sup> EDELSTEIN, A. S., CAMMARATA R. C.; Nanomaterials: Synthesis, Properties, and **Applications Journal Materials and Manufacturing Processes**, v.27, p.1145, 2012.
- <sup>106</sup> BENITEZ, J. J.; CENTENO, M. A.; MERDRIGNAG, O. J.; LAURENT, Y. J.; ODRIOZOLA, A.; In situ diffuse reflectance infrared spectroscopy (DRIFTS) study of the reversibility of CdGeON sensors towards oxygen. **Sens Actuators, B: Chem** B31 v.3, p.197-202. 1996.
- <sup>107</sup> RITA, C.M.F.; MICHELLE, J.C.R.; CLAUDIA, M.R.; ANGELO, C.P. Desenvolvimento e validação de Metodologia de Análise de Misturas Biodiesel: Diesel. **Quim. Nova**, v.30, n.8, p.1900-1905, 2007.
- <sup>108</sup> MA, F.; HANNA, M. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v.70, p.1-15, 1999.
- <sup>109</sup> COSTA, N.; ZAGONEL, L.F.; RAMOS, L.P. Produção de Biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v.23, n.4, p.531-537, 2000.
- <sup>110</sup> PELISSON, L. Análise direta de mono, di e triacilglicerídeos em biodiesel por cromatografia gasosa de alta resolução: resolução ANP 42 e suas extensões. Dissertação apresentada ao **Instituto de Química de São Carlos**, da Universidade de São Paulo para obtenção de título de Mestre em Ciências (Química Analítica), 2008.
- <sup>111</sup> GUARIEIRO, L. L. N.; PINTO, A. C.; AGUIAR, P. F.; RIBEIRO, N. M. R.; Metodologia analítica para quantificar o teor de biodiesel na mistura biodiesel: diesel utilizando espectroscopia na região do infravermelho **Quím. Nova** v.31 n.2 p.1678-7064, 2008.
- <sup>112</sup> SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. Spectrometric Identification of Organic Compounds. New York: **John Wiley & Sons**, v.29 p.503–507, 1998.

- 
- <sup>113</sup> ALMEIDA, E.W.C.; SANTOS, H.F.; MIRNADAO, A.M. Estudo Teórico e Experimental de Espectros Infravermelho de Ésteres de Ácido Graxo Presentes na Composição do Biodiesel de Soja. **Química Nova**, v.35, p.1752-1757, 2012.
- <sup>114</sup> GOMES, L. F. C.; SOUZA, S. N. M.; BARICCATTI, R. A.; SOUZA, J.; Potencial de produção de biodiesel a partir do óleo de frango nas cooperativas do oeste do Paraná **Revista Varia Scientia** v.4, n.8, p.133-146, 2006.
- <sup>115</sup> GUARIEIRO, L.N.; PINTO, A.C.; AGUIAR, P.F.; RIBEIRO, R.M. Metodologia analítica para quantificar o teor de biodiesel na mistura biodiesel: diesel utilizando espectroscopia na região do infravermelho **Quim. Nova**, v.31, n.2, p.421-426, 2008.
- <sup>116</sup> BARRET, T. W. Laser Raman spectra of mono-, oligo- and polysaccharides in solution. **Spectrochimica Acta**, v. 37A, n. 4, p. 233-239, 1981.
- <sup>117</sup> BENBRAHIM, N.; SEKKAL-RAHAL, M.; VERGOTEN, G. Harmonic dynamics of betaD-fructopyranose *Spectrochimica Acta Part A - Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 58, n. 13, p. 3021-3031, nov. 2002.
- <sup>118</sup> PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIS. G. S.; Introduction to Spectroscopy A Guide for Students of Organic Chemistry, 2<sup>a</sup>.ed., **Sauders College Publishing**: USA, v.1, p.64-69, 1996.
- <sup>119</sup> FERRO, A. A., RODRIGUES, R. C., MACHADO, A. S., Processo de purificação da glicerina loura, oriunda da transesterificação do biodiesel. **Número do pedido da patente:** PI 0902550-2 A2.
- <sup>120</sup> CARDOSO, L. A.; Catalisadores Heterogêneos a Base de Heteropoliácidos e Estanho para a Produção de Biodiesel. Tese apresentada a Universidade federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós graduação em Agroquímica, para obtenção de Título de **Doctor Scientiae**, 2011.

# ANEXOS

## A

**Tabela A1:** Planos cristalográficos hkl das principais linhas do difratograma de raios X com a posição  $2\theta$  de difração do  $\text{CaTiO}_3$  obtido neste trabalho a  $750^\circ \text{C}$ , com concentração da solução precursora a  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , fluxo de ar de  $3 \text{ l min}^{-1}$  e a posição  $2\theta$  de difração do  $\text{CaTiO}_3$  da ficha JCPDS – 78-1013.

<b>Plano (hkl)</b>	<b>Posição Obtida (<math>2\theta</math>) (<math>^\circ</math>)</b>	<b>Posição da Ficha JCPDS (<math>2\theta</math>) (<math>^\circ</math>)</b>
(110)	23,546	23,230
(111)	26,381	26,025
(020)	33,458	33,887
(112)	33,420	33,111
(200)	33,627	33,282
(021)	35,129	34,974
(210)	37,438	37,258
(103)	39,446	39,102
(202)	41,042	41,004
(113)	42,957	42,611
(122)	44,552	44,158
(220)	47,875	47,490
(004)	48,015	47,567
(221)	49,283	49,050
(222)	53,788	53,530
(131)	54,896	54,684
(132)	59,007	58,862
(312)	59,514	59,364
(024)	59,408	59,038
(224)	69,744	69,485
(116)	79,487	79,212

Fonte: Próprio Autor

### Figura A1 : Ficha JCPDS 78-1013 CaTiO<sub>3</sub>.

78-1013		Wavelength= 1.54056						C		
CaTiO <sub>3</sub>	2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
Calcium Titanium Oxide	20.171	2	1	0	1	52.365	7	3	0	1
	23.230	133	1	1	0	53.244	21	1	3	0
	23.230		0	0	2	53.530	24	2	2	2
Perovskite	26.025	34	1	1	1	53.530		1	1	4
Rad.: CuK $\alpha$ 1 $\lambda$ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated	32.887	289	0	2	0	54.684	35	1	3	1
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/ICor.: 2.74	33.111	999*	1	1	2	55.210	7	3	1	1
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)	33.282	339	2	0	0	58.862	143	1	3	2
Ref: Sasaki, S., Prewitt, C.T., Bass, J.D., Acta Crystallogr., Sec. C., 43, 1668 (1987)	34.974	12	0	2	1	59.038	161	0	2	4
	36.990	11	1	2	0	59.364	224	3	1	2
	37.258	16	2	1	0	60.478	3	2	2	3
	38.885	17	1	2	1	61.614	1	2	3	0
Sys.: Orthorhombic S.G.: Pbnm (62)	39.102	55	1	0	3	61.741	1	1	2	4
a: 5.3796(5) b: 5.4423(1) c: 7.6401(3) A: 0.9885 C: 1.4038	39.102		2	1	1	61.920	4	3	2	0
$\alpha$ : $\beta$ : $\gamma$ : Z: 4 mp:	40.675	49	0	2	2	61.920		2	1	4
Ref: Ibid.	41.004	42	2	0	2	62.930	2	2	3	1
	42.611	20	1	1	3	63.208	4	1	0	5
	44.158	17	1	2	2	63.208		3	2	1
	44.390	12	2	1	2	63.385	2	3	0	3
Dx: 4.038 Dm: ICSD #: 062149	47.490	447	2	2	0	65.453	12	1	3	3
	47.567	354	0	0	4	65.925	1	3	1	3
	48.946	17	0	2	3	66.791	1	2	3	2
	49.050	27	2	2	1	68.964	38	0	4	0
Peak height intensity. R-factor: 0.023. C.D. Cell: a=5.442, b=7.640, c=5.380, a/b=0.7123, c/b=0.7041, S.G.=Pnma(62). PSC: oP20. Mwt: 135.98. Volume[CD]: 223.68.	51.992	6	1	2	3	69.485	143	2	2	4
	52.197	8	2	1	3	69.883	37	4	0	0

### Figura A2 : Ficha JCPDS 80-1917 CuO.

80-1917		Wavelength= 1.54056						C		
CuO	2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
Copper Oxide	32.497	72	1	1	0	83.097	36	2	2	2
	35.504	942	0	0	2	83.593	34	3	1	2
	35.504		1	1	1	83.593		4	0	0
Rad.: CuK $\alpha$ 1 $\lambda$ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated	38.735	999*	1	1	1	86.430	13	4	0	2
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/ICor.: 3.91	38.932	297	2	0	0	86.644	7	2	2	3
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)	46.210	19	1	1	2	88.072	1	1	3	0
Ref: Asbrink, S., Waskowska, A., J. Phys.: Condens. Matter, 3, 8173 (1991)	48.660	281	2	0	2	88.072		1	1	4
	51.394	13	1	1	2	89.676	46	1	3	1
Sys.: Monoclinic S.G.: Cc (9)	53.431	97	0	2	0					
a: 4.6893(4) b: 3.4268(4) c: 5.1321(7) A: 1.3684 C: 1.4976	56.672	8	0	2	1					
$\alpha$ : $\beta$ : 99.653(7) $\gamma$ : Z: 4 mp:	58.372	135	2	0	2					
Ref: Ibid.	61.494	185	1	1	3					
	65.773	135	0	2	2					
Dx: 6.499 Dm: ICSD #: 069758	66.178	138	3	1	1					
	67.966	99	1	1	3					
	68.057	133	2	2	0					
	68.817	4	2	2	1					
	71.587	3	3	1	2					
	72.434	60	3	1	1					
	72.945	3	2	2	1					
	75.032	56	0	0	4					
	75.149	61	2	2	2					
	79.713	2	0	2	3					
Peak height intensity. R-factor: 0.040. Cu O type. C.D. Cell: a=5.132, b=3.427, c=4.689, $\beta$ =99.65, a/b=1.4976, c/b=1.3684, S.G.=Aa(9). PSC: mC8. Mwt: 79.55. Volume[CD]: 81.30.	80.079	18	2	0	4					
	82.234	40	3	1	3					

Figura A3 : Ficha JCPDS 41-1100 K<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>17</sub> .

41-1100		Wavelength= 1.54056					*				
K2Ti8O17		2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
Potassium Titanium Oxide		7.429	1	0	0	1	46.383	1	0	0	1
		11.335	100	2	0	0	48.157	21	0	2	0
		12.951	34	2	0	1	49.268	2	0	5	0
		14.902	1	0	0	2	49.611	2	2	2	0
		17.832	2	2	0	2					
		19.624	<1	2	0	2					
Rad.: CuK $\alpha$ 1 $\lambda$ : 1.5405 Filter: Mono d-sp: Diff.		22.765	1	4	0	0					
Cut off: Int.: Diffract. I/Cor.:		23.272	1	4	0	1					
Ref: Sasaki, T., National Institute for Research in Inorganic Materials, Ibaraki, Japan, Private Communication, (1989)		24.231	20	1	1	0					
		26.064	1	4	0	2					
Sys.: Monoclinic S.G.: C2/m (12)		28.281	1	1	1	2					
a: 15.678(2) b: 3.775(1) c: 11.951(1) A: 4.1531 C: 3.1658		29.218	26	3	1	0					
$\alpha$ : $\beta$ : 95.67(1) $\gamma$ : Z: 2 mp:		29.756	27	3	1	1					
Ref: Ibid.		30.623	5	3	1	1					
		31.070	18	2	0	4					
Dx: 3.460 Dm: SS/FOM: F <sub>30</sub> = 24(.0157 , 81)		32.160	3	3	1	2					
		33.254	2	2	0	4					
Color: White		33.744	19	4	0	3					
The compound is prepared by substituting for K <sup>+</sup> the half of exchangeable protons in the protonic layered tetratitanate H <sub>2</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>9</sub> $\times$ H <sub>2</sub> O followed by the dehydration at 500 C. This compound is isostructural with K <sub>3</sub> Ti <sub>8</sub> O <sub>17</sub> . TiO <sub>2</sub> used as an internal stand. PSC: mC54. To replace 35-89. Mwt: 733.39. Volume[CD]: 703.85.		34.521	11	6	0	1					
		36.085	1	4	0	4					
		38.150	2	3	1	3					
		38.489	2	1	1	4					
		39.874	<1	4	0	4					
		42.485	15	4	0	5					
		43.406	15	6	0	3					
		45.935	1	1	1	5					

Figura A4 : Ficha JCPDS 86-2343 CaCO<sub>3</sub>.

86-2343		Wavelength= 1.54056					C				
Ca(CO3)		2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
Calcium Carbonate		22.989	104	0	1	2	78.564	1	2	2	3
		29.071	999*	1	0	4	79.887	2	0	1	14
		30.648	13	0	0	6	80.522	9	1	3	1
Calcite		36.070	135	1	1	0	80.522	2	1	10	
Rad.: CuK $\alpha$ 1 $\lambda$ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated		39.342	108	1	1	3	81.154	2	3	1	2
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Cor.: 2.65		43.208	145	2	0	2	83.846	15	1	3	4
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)		46.546	163	0	1	8	84.634	4	2	2	6
Ref: Markgraf, S.A., Reeder, R.J., Am. Mineral., 70, 590 (1985)		46.975	58	0	2	4	85.227	1	1	2	11
		48.040	148	1	1	6	85.854	1	3	1	5
		56.714	21	2	1	1					
Sys.: Rhombohedral S.G.: R $\bar{3}c$ (167)		56.714	1	0	10						
a: 4.976(4) b: c: 17.488(12) A: C: 3.5145		57.508	49	1	2	2					
$\alpha$ : $\beta$ : $\gamma$ : Z: 6 mp:		60.260	12	2	0	8					
Ref: Ibid.		60.396	14	1	1	9					
		60.619	37	2	1	4					
		62.890	9	1	2	5					
		63.816	17	0	0	12					
		64.856	26	3	0	0					
Dx: 2.659 Dm: ICSD # : 040116		68.742	3	2	1	7					
		69.122	8	0	2	10					
		72.280	18	1	2	8					
		73.429	5	3	0	6					
Peak height intensity. Specimen from Guam (cement infilling in a mollusk shell). R-factor: 0.059. PSC: hR10. Mwt: 100.09. Volume[CD]: 375.00.		75.549	12	1	1	12					
		76.515	9	2	2	0					

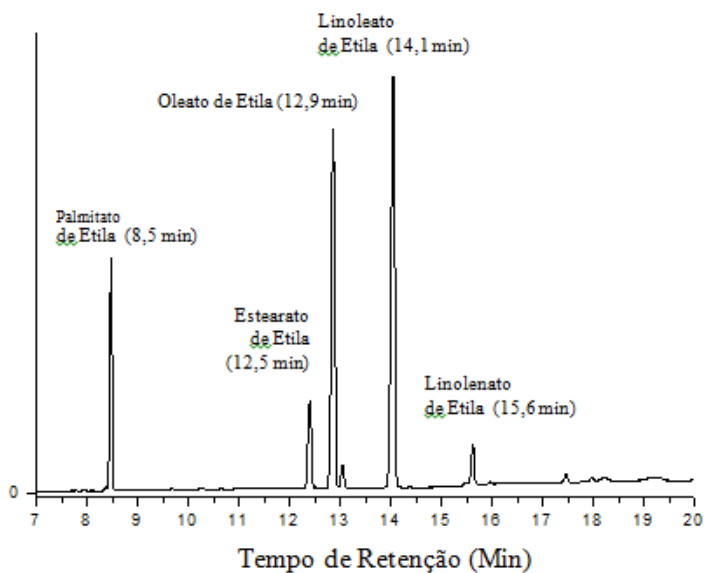


---

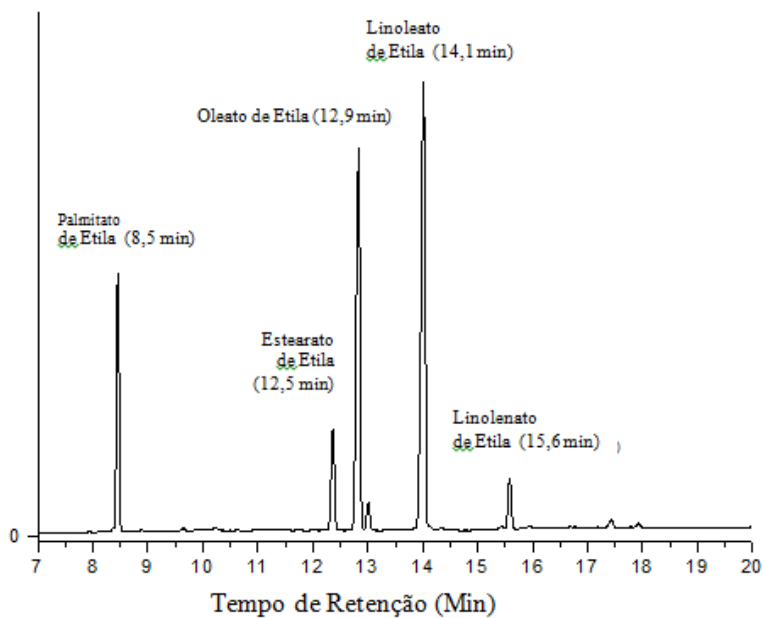
# **ANEXOS**

## **B**

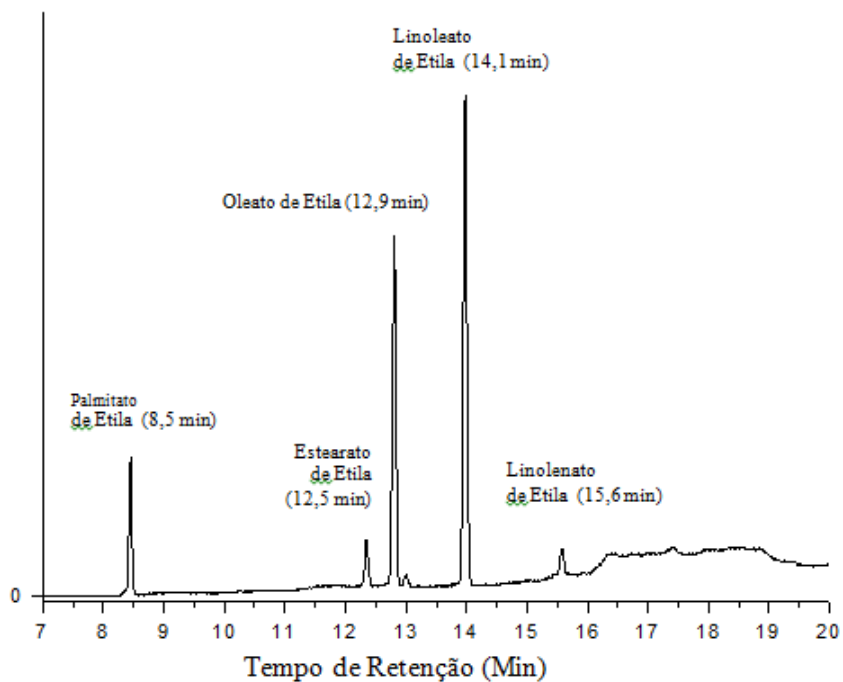
**Figura B1:** Cromatograma do biodiesel obtido na presença do catalisador de  $\text{CaTiO}_3$ , com tempo reacional de 8 Horas em temperatura de  $120^\circ\text{C}$  e 40 bar.



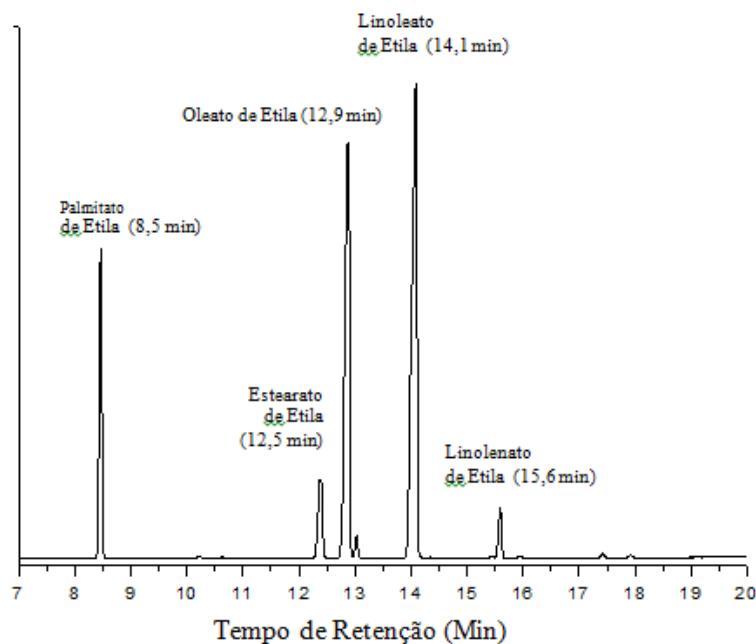
**Figura B2:** Cromatograma do biodiesel obtido na presença do catalisador de  $\text{CaTiO}_3$ , com tempo reacional de 12 Horas em temperatura de  $120^\circ\text{C}$  e 40 bar.



**Figura B3:** Cromatograma do biodiesel obtido na presença do catalisador de  $\text{CaTiO}_3$ , com tempo reacional de 24 Horas em temperatura de  $120^\circ\text{C}$  e 40 bar.

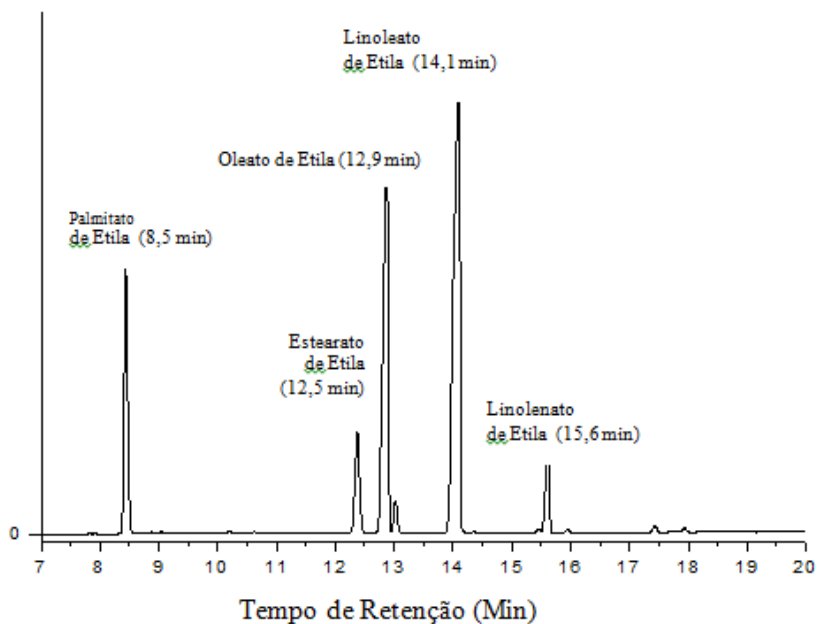


**Figura B4:** Cromatograma do biodiesel obtido na presença do catalisador de  $\text{CaTiO}_3$ , com tempo reacional de 24 Horas em temperatura de  $120^\circ\text{C}$  e 1 bar.

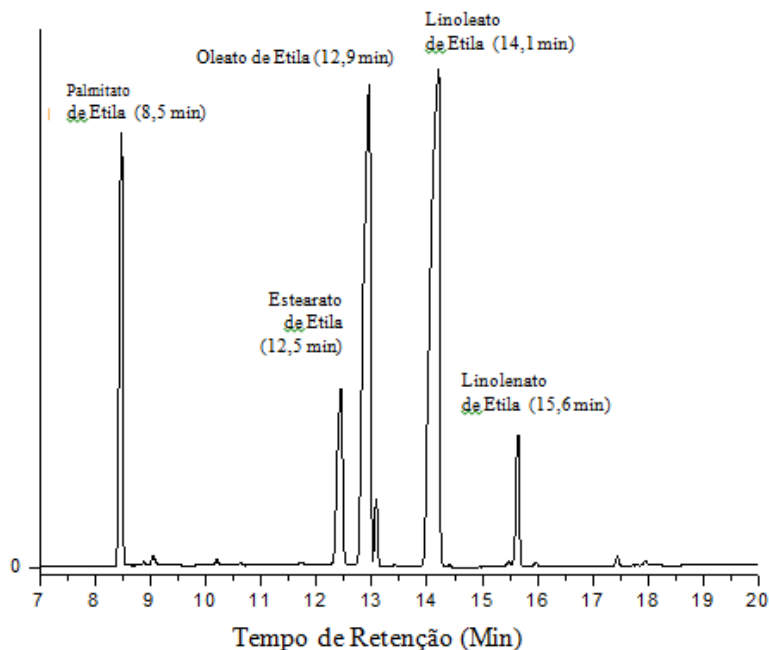


As Figuras **B5**, **B6**, **B7** e **B8**, apresentam os cromatogramas do biodiesel etílico, obtidos na presença do catalisador de  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$  sintetizado em temperatura de  $750^\circ\text{C}$ , concentração da solução precursora a  $0,025\text{ mol L}^{-1}$  e em fluxo de ar de  $3\text{ L min}^{-1}$ . A reação de transesterificação foi realizada com 15% em massa do catalisador em relação a massa do óleo, temperatura de  $120^\circ\text{C}$ , sem pressão atm e pressão de 40 bar e com tempos reacionais de 8, 12 e 24 horas, respectivamente.

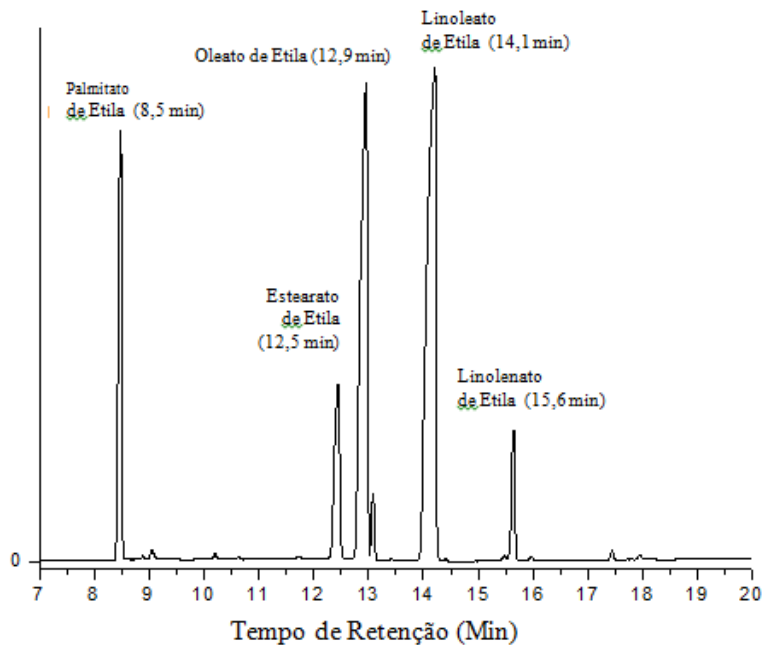
**Figura B5:** Cromatograma do biodiesel obtido na presença do catalisador de  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$ , com tempo reacional de 8 Horas em temperatura de  $120^\circ\text{C}$  e 40 bar.



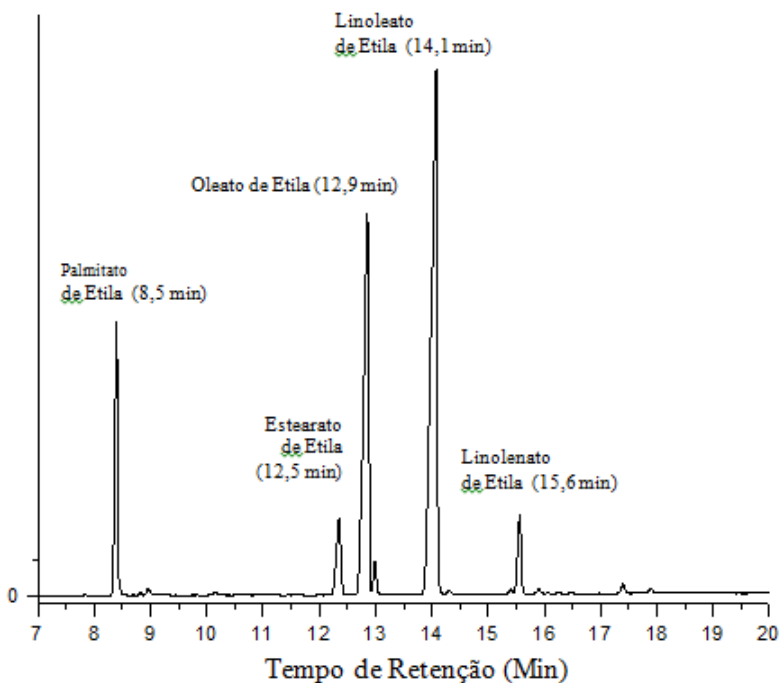
**Figura B6:** Cromatograma do biodiesel obtido na presença do catalisador de  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$ , com tempo reacional de 12 Horas em temperatura de  $120^\circ\text{C}$  e 40 bar.



**Figura B7:** Cromatograma do biodiesel obtido na presença do catalisador de  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$ , com tempo reacional de 24 Horas em temperatura de  $120^\circ\text{C}$  e 40 bar.

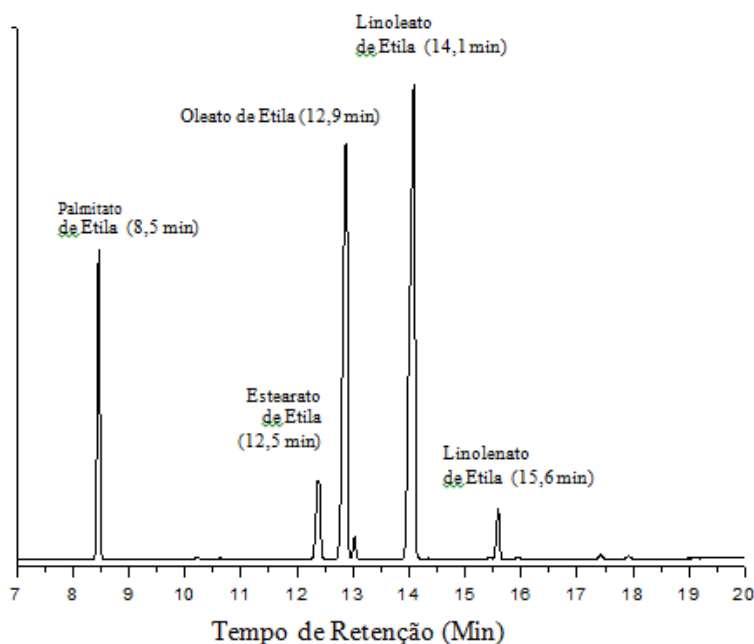


**Figura B8:** Cromatograma do biodiesel obtido na presença do catalisador de  $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$ , com tempo reacional de 24 Horas em temperatura de  $120^\circ\text{C}$  e 1 bar).

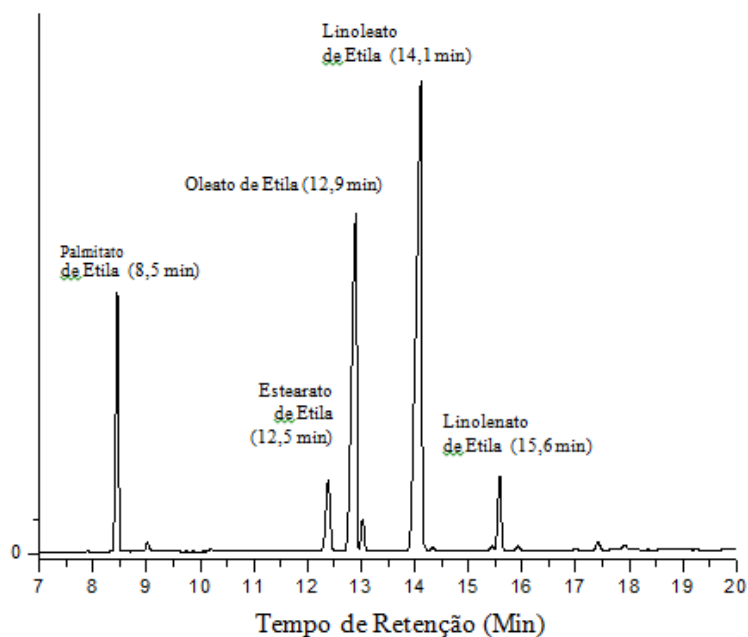


As Figuras B9, B10, B11 e B12, apresentam os cromatogramas do biodiesel etílico, obtidos na presença do catalisador de  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  sintetizado em temperatura de  $750^\circ\text{C}$ , concentração da solução precursora a  $0,025\text{ mol L}^{-1}$  e em fluxo de ar de  $3\text{ L min}^{-1}$ . A reação de transesterificação foi realizada com 15% em massa do catalisador em relação a massa do óleo, temperatura de  $120^\circ\text{C}$ , sem pressão atm e pressão de 40 bar e com tempos reacionais de 8, 12 e 24 horas, respectivamente.

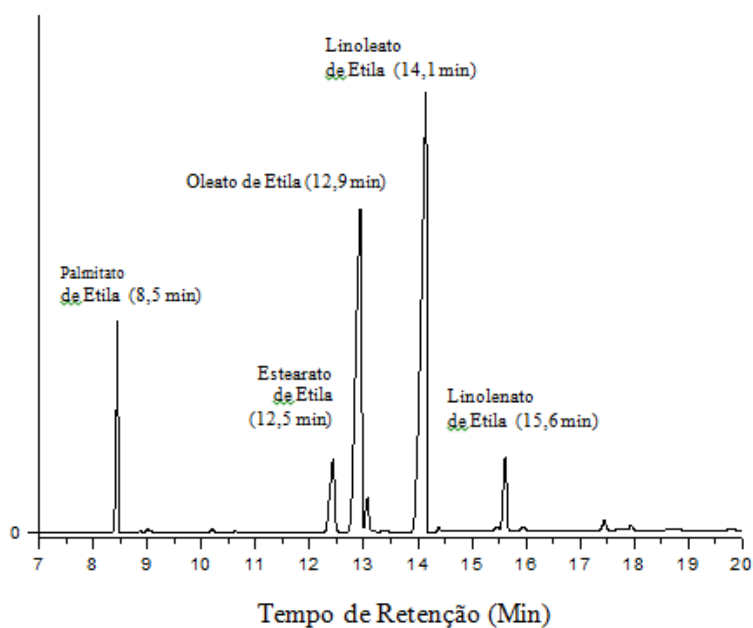
**Figura B9:** Cromatograma do biodiesel obtido na presença do catalisador de  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , com tempo reacional de 8 Horas em temperatura de  $120^\circ\text{C}$  e 40 bar.



**Figura B10:** Cromatograma do biodiesel obtido na presença do catalisador de  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,30}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , com tempo reacional de 12 Horas em temperatura de  $120^\circ\text{C}$  e 40 bar.

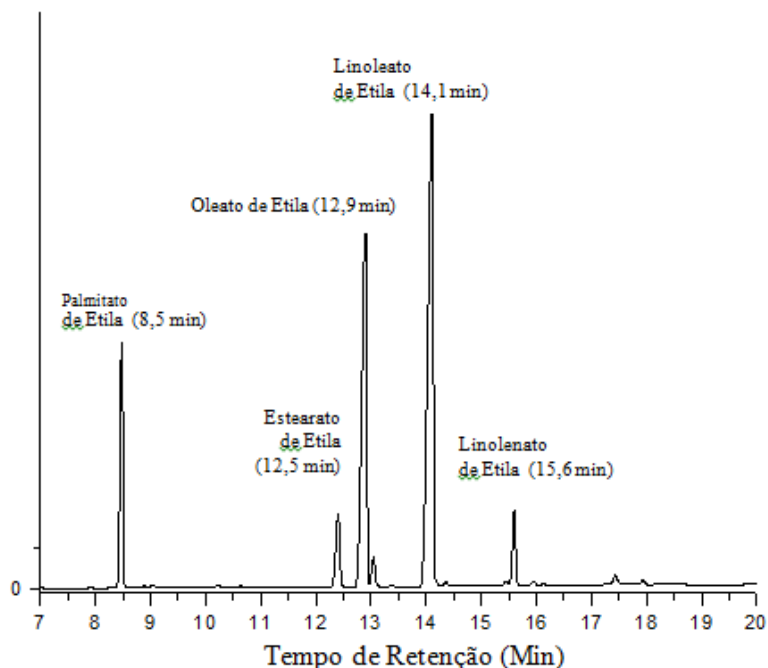


**Figura B11:** Cromatograma do biodiesel obtido na presença do catalisador de  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , com tempo reacional de 24 Horas em temperatura de  $120^\circ\text{C}$  e 40 bar.



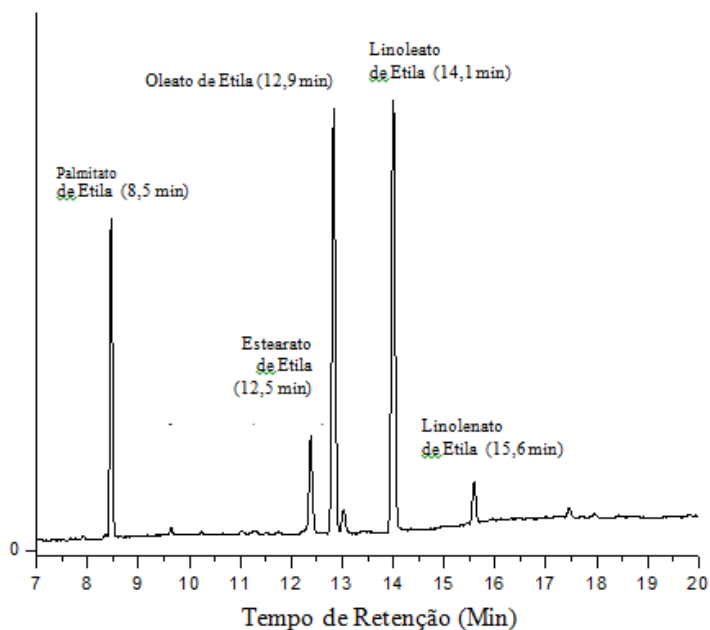


**Figura B12:** Cromatograma do biodiesel obtido na presença do catalisador de  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,30}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , com tempo reacional de 24 Horas em temperatura de  $120^\circ\text{C}$  e 1 bar.

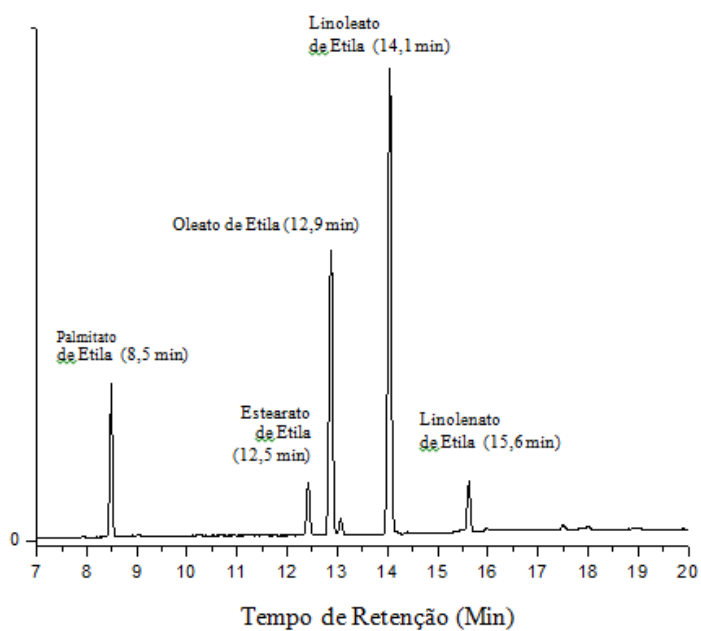


As Figuras **B13**, **B14**, **B15** e **B16**, apresentam os cromatogramas do biodiesel etílico, obtidos na presença do catalisador de  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  sintetizado em temperatura de  $750^\circ\text{C}$ , concentração da solução precursora a  $0,025\text{ mol.L}^{-1}$  e em fluxo de ar de  $3\text{L.min}^{-1}$ . A reação de transesterificação foi realizada com 15% em massa do catalisador em relação a massa do óleo, pressão atm e pressão de 40 bar, tempo reacional de 24 horas e em temperatura de  $60$ ,  $80$  e  $100^\circ\text{C}$ .

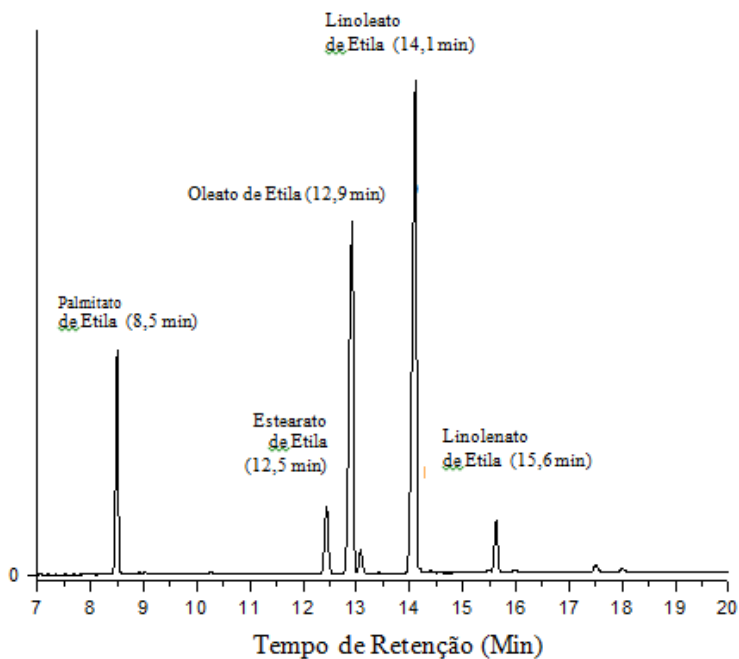
**Figura B13:** Cromatograma do biodiesel obtido na presença do catalisador de  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , com tempo reacional de 24 Horas em temperatura de  $60^\circ\text{C}$  e 40 bar.



**Figura B14:** Cromatograma do biodiesel obtido na presença do catalisador de  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , com tempo reacional de 24 Horas em temperatura de  $80^\circ\text{C}$  e 40 bar.

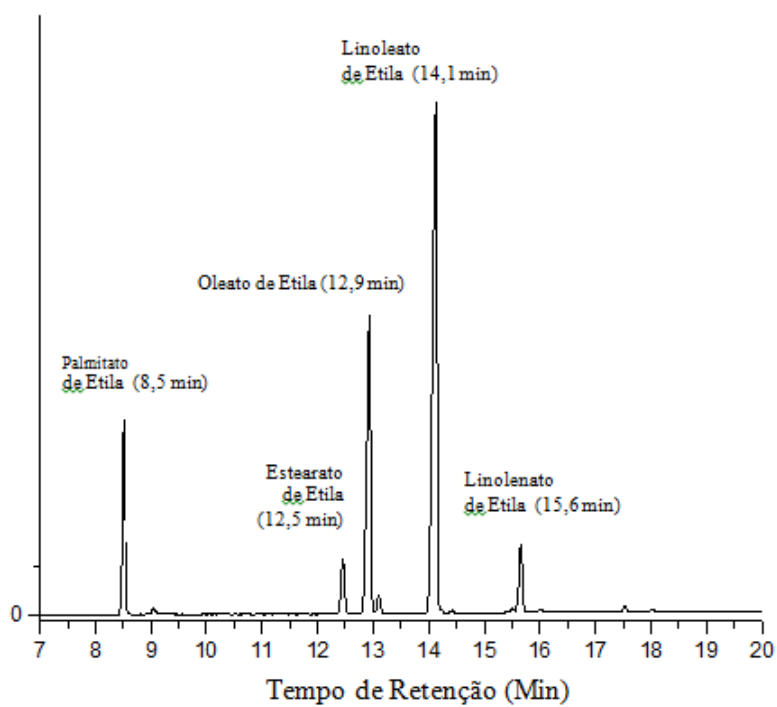


**Figura B15:** Cromatograma do biodiesel obtido na presença do catalisador de  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , com tempo reacional de 24 Horas em temperatura de  $100^\circ\text{C}$  e 40 bar.



A **Figura B16** apresenta o cromatograma do biodiesel etílico, obtidos na presença do catalisador de  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$  sintetizado em temperatura de  $750^\circ\text{C}$ , concentração da solução precursora a  $0,025\text{ mol L}^{-1}$  e em fluxo de ar de  $3\text{L min}^{-1}$ . A reação de transesterificação foi realizada com 15% em massa do catalisador em relação a massa do óleo, pressão atm e pressão de 20 bar, tempo reacional de 24 horas e em temperatura de  $120^\circ\text{C}$ .

**Figura B16:** Cromatograma do biodiesel obtido na presença do catalisador de  $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ , com tempo reacional de 24 Horas em temperatura de  $120^\circ\text{C}$  e 20 bar.



---

# ANEXOS

## C

Figura C1: Espectros de absorção na região do infravermelho do óleo de soja.

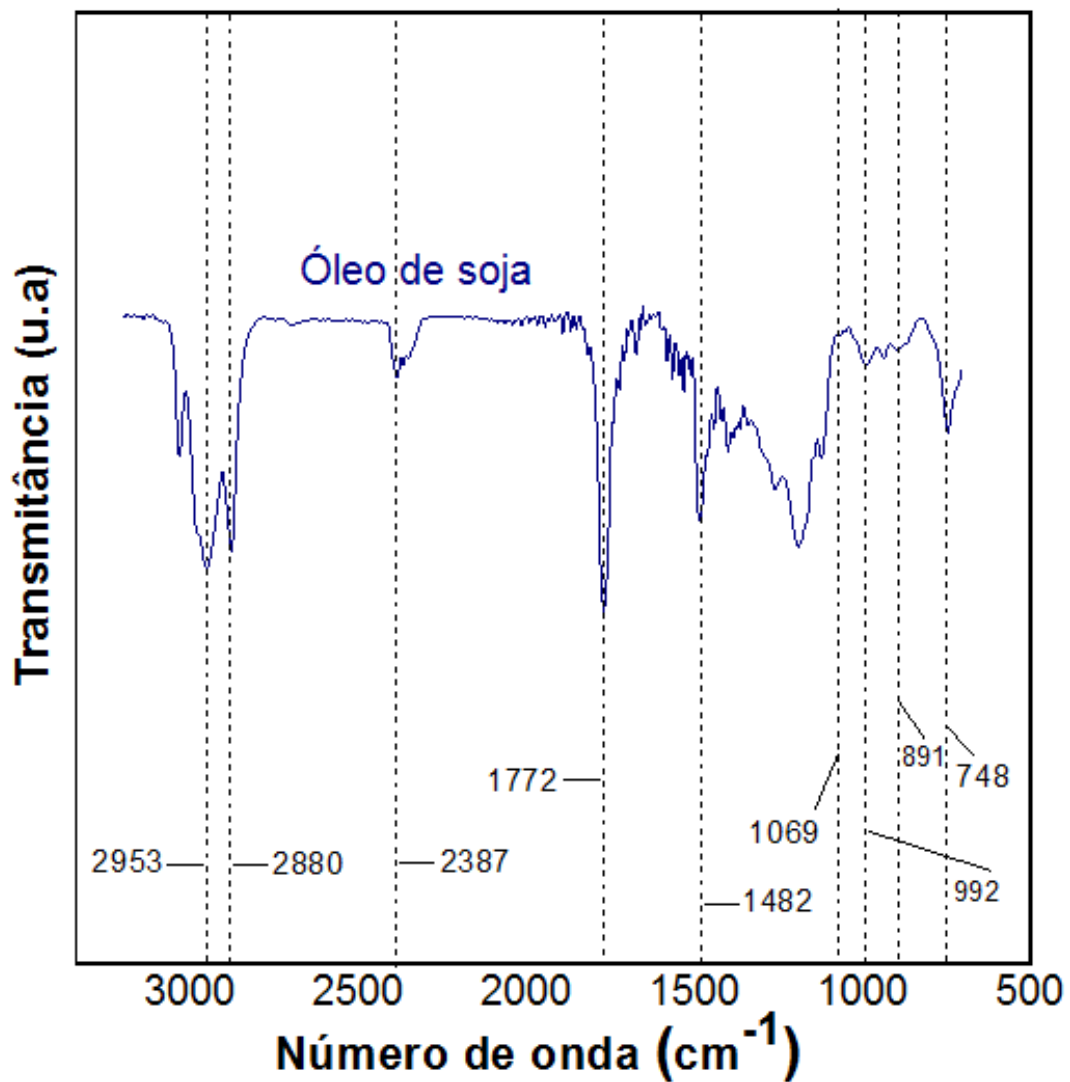


Figura C2: Espectros de absorção na região do infravermelho do biodiesel (puro).

