

Fernando Storti

Síntese, Caracterização Estrutural e Análise do
Potencial Catalítico do 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

Fernando Storti

Síntese, Caracterização Estrutural e Análise do Potencial Catalítico do 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”, Campus de São José do Rio Preto.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Silvania Lanfredi

“Dedico esse trabalho aos meus pais Severínio Arsênio Storti e Ivone de Oliveira Storti, pelo amor que os coube a mim. A minha irmã, pela manifestação de confraternidade. À minha orientadora Prof^a: Dr^a: Silvania Lanfredi Nobre e Prof. Dr. Marcos Augusto de Lima Nobre, pelo apoio e a todos os caros amigos.”

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela dádiva da saúde e 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.

A Professora Doutora Ana Maria Pires pela presteza e atenção transmitidas em nossa convivência e pelas contribuições e enriquecimento deste trabalho.

A Professora Doutora Beatriz Eleutério Góí pelas contribuições e sugestões inerentes ao trabalho.

Ao Professor Doutor Marcio Tiera pela consideração e ensejo de participar do processo seletivo do mestrado sob seu aceite.

Ao Professor Doutor Gustavo Bonila pela presteza e orientação nesta esmerada trajetória.

Ao Prof. Dr. Aldo Eloizo Job pela colaboração com os equipamentos de Análises Térmicas Dep. Física, Química e Biologia da FCT-UNESP.

Ao Prof. Dr. João Carlos Silos Moraes, pela colaboração com o equipamento de Microscopia Eletrônica de Varredura Dep. Física e Química da FE-UNESP.

Ao Prof. Dr. Eduardo Renê Perez Gonzáles, pela colaboração com o equipamento de Cromatografia Gasosa, a seu mestrando Murilo e doutorando Rafael, pela interpretação dos resultados. Dep. Física, Química e Biologia da UNESP-Presidente Prudente.

Meus agradecimentos aos amigos e colegas do programa de pós-graduação, em especial a Gisele Santos Silveira, pela colaboração na interpretação dos resultados.

Gostaria de agradecer também aos integrantes dos Laboratórios de Termogravimetria, LLumes, e Orgânica Fina. O apoio de todos, não só pela amizade, mas pelas contribuições para o desenvolvimento desse trabalho.

“O aprendido é aquilo que fica
depois que o esquecimento
fez o seu trabalho”
Rubens Alves

RESUMO

Neste trabalho foram investigadas a síntese, caracterização estrutural e espectroscópica e a análise do potencial catalítico de catalisadores do tipo perovskita 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 do biodiesel via rota etílica. A partir da estrutura hospedeira do titanato de estrôncio SrTiO_3 foram investigadas as soluções sólidas contendo átomos de cobre e potássio com as seguintes estequiometrias: $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, preparadas por síntese química pelo método Poliol Modificado. Os sistemas investigados foram avaliados utilizando as técnicas de análise térmica (ATG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX) e espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho. Os parâmetros estruturais dos sistemas investigados foram determinados pelo refinamento utilizando o método de Rietveld, considerando o grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. A partir da determinação dos parâmetros cristalográficos foi construída a célula unitária do SrTiO_3 utilizando o programa Diamond 3.2. O estudo catalítico foi realizado a partir da catálise heterogênea, com a adição das nanopartículas em solução contendo óleo vegetal e álcool etílico. O processo de transesterificação foi realizado em um reator de escala laboratorial, desenvolvido junto ao Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais, com sistema de agitação e temperatura controlada. Neste processo, os principais produtos formados foram o biodiesel e o glicerol residual. Ao longo da execução dos experimentos foram controlados os parâmetros do processo, como o tempo da reação, concentração do catalisador, temperatura e o grau de agitação. Ao final da reação foi possível filtrar o catalisador e reprocessá-lo para uma nova reação, recuperar o álcool etílico e calcular o rendimento do biodiesel, a partir da caracterização por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa. Os resultados obtidos demonstraram que o catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ foi o mais eficiente para a obtenção do biodiesel apresentando uma elevada conversão na reação de transesterificação, em torno de 99%.

Palavras Chaves: Perovskitas Duplas, Caracterizações Estruturais, Difração de raios X, Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho, Síntese de Biodiesel.

ABSTRACT

In this work was investigated the synthesis, structural and spectroscopic characterization and the analysis of the catalytic potential of SrTiO_3 of perovskite structure and of perovskites doubles $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{TiCu}_{x/2}\text{O}_3$, where $x = 0.2, 0.3$ and 0.5 , in the biodiesel preparation by ethyl route. From the host structure of strontium titanate SrTiO_3 were investigated solid solutions containing copper and potassium atoms with the following stoichiometry: $\text{Sr}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{TiCu}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0.7}\text{K}_{0.3}\text{TiCu}_{0.15}\text{O}_3$ and $\text{Sr}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiCu}_{0.25}\text{O}_3$, prepared by chemical synthesis using Modified Polyol method. The systems investigated were evaluated using the techniques of thermal analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (FTIR). The structural parameters of the investigated systems were determined by the refinement using the Rietveld method, considering the space group $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. From the determination of the crystallographic parameter was build the of unit cell of the SrTiO_3 using the program Diamond 3.2. The catalytic study was performed from heterogeneous catalysis, with addition of nanoparticles in solution containing vegetable oil and ethyl alcohol. The transesterification process was carried out in a reactor laboratory scale, developed at the LaCCeF, with stirring and controlled temperature. In this process the main products were biodiesel and residual glycerol. During the experiments were controlled the process parameters such as reaction time, catalyst concentration, temperature and stirring degree. In the end of the catalysis reaction was possible to filter and reprocess it to a new reaction, recover the ethanol and calculate the yield of biodiesel from the characterization by gas chromatography coupled to mass spectrometry. The results showed that the $\text{Sr}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiCu}_{0.25}\text{O}_3$ catalyst is the most efficient for obtention of biodiesel presenting a high conversion in the transesterification, reaction, at around 99 %.

Key Words: Double Perovskites, Structural Characterizations, Diffraction of X-ray Absorption Spectroscopy in the Infrared Region, Synthesis of Biodiesel.

Lista de Figuras

- 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”. 20
- Figura 2:** Estrutura tipo perovskita dupla. 22
- Figura 3:** Reação de transesterificação. 26
- Figura 4:** Mecanismo de transesterificação catalisada por bases. Sequência de três reações consecutivas e reversíveis. 29
- Figura 5:** Forno tipo câmara Marca INTI utilizado nas pré-calcinações dos pós precursores de SrTiO_3 e de suas soluções sólidas $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$. 38
- Figura 6:** Gráfico para o ciclo térmico, processo de pré-calcinação do pó de SrTiO_3 e de suas soluções sólidas $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$. 39
- Figura 7:** Fluxograma da preparação dos pós precursores de SrTiO_3 e de suas soluções sólidas $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ pelo Método Poliol Modificado. 40
- Figura 8:** Etapa (a) dissolução dos reagentes de partida em ácido nítrico e etilenoglicol, (b) decomposição do grupo NO_3^- , (c) pó precursor pré calcinado, (d) desaglomeração em almofariz de ágata, (e) peneira (325 mesh) e (f) pó precursor em barquinha para calcinação. 41
- Figura 9:** Forno tipo tubular marca INTI Fe50RP utilizado para tratamento térmico dos pós precursores de SrTiO_3 e de suas soluções sólidas $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$. 42
- Figura 10:** Pós precursores e tratados termicamente de SrTiO_3 e $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$. 43
- Figura 11:** Equipamento SHIMADZU (modelo XRD-6000) utilizado para acompanhar a evolução da cristalinidade por difração de raios X. 46
- Figura 12:** Equipamento DIGILLAB (modelo Excalibur FTS 3100) utilizado para analisar as ligações químicas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho. 47

Figura 13: Processo de separação de uma amostra por cromatografia.	48
Figura 14: Sistema para reação em refluxo.	50
Figura 15: (1) Óleo de soja comercial e frações denominada biodiesel obtidas na presença de (2) SrTiO_3 , (3) $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$, (4) $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e (5) $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ como catalisadores, respectivamente, com tempo reacional de 8 horas e massa do catalisador de 5% em relação ao óleo de soja.	52
Figura 16: Processo de obtenção do biodiesel.	53
Figura 17: Etapas: (a) filtração, (b) evaporação (c) decantação e (d) secagem.	54
Figura 18: Curva termogravimétrica (TG) e a derivada da perda de massa (DTG) para o pó precursor do SrTiO_3 :	56
Figura 19: Curva termogravimétrica (TG) e derivada da perda de massa (DTG) para o pó precursor da solução sólida de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$.	57
Figura 20: Curva termogravimétrica (TG) e derivada da perda de massa (DTG) para o pó precursor da solução sólida de $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$.	58
Figura 21: Curva termogravimétrica (TG) e derivada da perda de massa (DTG) para o pó precursor da solução sólida de $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$.	58
Figura 22: Curva de Análise Termogravimétrica para os pós precursores dos sistemas: SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$.	60
Figura 23: Derivada da Curva de Análise Termogravimétrica para os sistemas: SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$.	61
Figura 24: Curva calorimétrica (DSC) para o pó precursor do SrTiO_3 .	62
Figura 25: Curva calorimétrica (DSC) para o pó precursor do $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$.	63
Figura 26: Curva calorimétrica (DSC) para o pó precursor do $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$.	64
Figura 27: Curva calorimétrica (DSC) para o pó precursor do $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$	64
Figura 28: Curvas Calorimétricas (DSC) para os pós-precursores dos sistemas: $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$.	65

Figura 29: Difractogramas de raios X do pó precursor do SrTiO_3 sem tratamento térmico e tratado termicamente entre 500° C a 900° C, por 3 horas, em atmosfera de ar.	67
Figura 30: Difractogramas de raios X do pó precursor do SrTiO_3 sem tratamento térmico e tratado termicamente por 1, 2 e 3 horas a 900° C, em atmosfera de ar.	69
Figura 31: Difractogramas de raios X do pó precursor da solução sólida de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, sem tratamento térmico e tratado termicamente entre 500° C e 900° C, por 3 horas, em atmosfera de ar.	71
Figura 32: Difractogramas de raios X do pó precursor da solução sólida de $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$, sem tratamento térmico e tratado termicamente entre 500° C e 950° C, por 3 horas, em atmosfera de ar.	72
Figura 33: Difractogramas de raios X do pó precursor da solução sólida de $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, sem tratamento térmico e tratado termicamente entre 500° C e 950° C, por 3 horas, em atmosfera de ar.	73
Figura 34: Difractogramas de raios X do pó precursor da solução sólida de $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$, sem tratamento térmico e tratado termicamente entre 950° C, por 3, 6, 8 e 10 horas, em atmosfera de ar.	74
Figura 35: Difractogramas de raios X do pó precursor da solução sólida de $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, sem tratamento térmico e tratado termicamente entre 950° C, por 3, 6, 8 e 10 horas, em atmosfera de ar.	75
Figura 36: Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do SrTiO_3 calcinado a 900° C por 3 horas, em atmosfera de ar.	76
Figura 37: Representação esquemática da estrutura do Titanato de estrôncio, SrTiO_3 .	78
Figura 38: Gráfico de Rietveld do pó precursor do $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, calcinado a 900° C por 3 horas.	79
Figura 39: Gráfico de Rietveld do pó precursor do $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$, calcinado a 950° C por 6 horas.	80
Figura 40: Gráfico de Rietveld do pó precursor do $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, calcinado a 950° C por 6 horas.	80
Figura 41: Ficha JCPDS 35-0734 do SrTiO_3 .	85
Figura 42: Gráficos de Williamson-Hall para os planos de difração (Cte,k,0) para: (a) SrTiO_3 , (b) $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$.	86

- Figura 43:** Gráficos de Williamson-Hall para os planos de difração (Cte,k,0) para: (a) $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e (b) $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$. **87**
- Figura 44:** Correlação entre o tamanho médio de cristalito (nm) e a microdeformação média (ϵ_m), sem adição de dopantes e a partir da adição de dopantes Cu e K, para o SrTiO_3 e $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, calcinados a 900° C e $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, calcinados a 950° C **90**
- Figura 45:** Espectro de absorção na região do infravermelho do pó precursor do SrTiO_3 sem tratamento térmico (precursor), e calcinado nas temperaturas de 500° C, 700° C, 800° C e 900° C por 3 horas. **92**
- Figura 46:** Espectro de absorção na região do infravermelho do pó precursor de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ sem tratamento térmico (precursor), e calcinado nas temperaturas de 500° C, 700° C, 800° C e 900° C por 3 horas. **94**
- Figura 47:** Espectro de absorção na região do infravermelho do pó precursor do $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$, sem tratamento térmico (precursor), e calcinado nas temperaturas de 500° C, 700° C, 800° C, 900° C e 950° C por 3 horas. **95**
- Figura 48:** Espectro de absorção na região do infravermelho do pó precursor do $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ sem tratamento térmico (precursor), e calcinado nas temperaturas de 500° C, 700° C, 800° C, 900° C e 950° C por 3 horas. **96**
- Figura 49:** Espectro de absorção na região do infravermelho do SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, com a inserção da região ampliada entre 400 e 900 cm^{-1} . **98**
- Figura 50:** Micrografias dos pós de (a) SrTiO_3 e (b) $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, calcinados a 900° C por 3 horas. **100**
- Figura 51:** Micrografias dos pós de (a) $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e (b) $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, calcinados a 900° C por 3 horas. **101**
- Figura 52:** Espectros de absorção na região do infravermelho de óleo de soja comercial, biodiesel puro e biodiesel obtido na presença de SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ como catalisadores, com tempo reacional de 8 horas e massa do catalisador de 5% em massa em relação a massa do óleo. **104**
- Figura 53:** Espectros de absorção na região do infravermelho de óleo de soja comercial, biodiesel puro *Small* e biodiesel obtido na presença de $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ como catalisadores, com tempo reacional de 8 horas e massa do catalisador de 15% em massa em relação a massa do óleo. **111**

- Figura 54:** Cromatografia de determinação e de quantificação de ésteres de biodiesel etílico de soja a partir do catalisador $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$. **113**
- Figura 55:** Cromatografia de determinação e de quantificação de ésteres de biodiesel etílico de soja a partir do catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$. **114**
- Figura 56:** Espectrometria de massa de: a) Palmitato de Etila ($\text{C}_{16}:0$), b) Linoleato de Etila ($\text{C}_{18}:2$), c) Oleato de Etila ($\text{C}_{18}:1$), d) Estearato de Etila ($\text{C}_{18}:0$) e e) Araquidato de Etila ($\text{C}_{20}:0$), respectivamente. **115**
- Figura 57:** Espectros no Infravermelho da glicerina obtida a partir da reação de transesterificação e a glicerina P.A **120**
- Figura 58:** Difratoograma de raios X para a solução sólida do SrTiO_3 obtidos a 900°C por 3 horas indexados pelas Fichas JCPDS 35-0734 **11335**
- Figura 59:** Difratoograma de raios X para a solução sólida do $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$ obtidos a 950°C por 6 horas indexados pelas Fichas JCPDS 35-0734, 05-0418 e 02-1041. **136**
- Figura 60:** Difratoograma de raios X para a solução sólida do $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ obtidos a 950°C por 6 horas indexados pelas Fichas JCPDS 35-0734, 05-0418 e 02-1041 **11537**
- Figura 61:** Difratoograma de raios X para a solução sólida do $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ obtidos a 950°C por 6 horas indexados pelas Fichas JCPDS 35-0734, 05-0418 e 02-1041. **12038**

Lista de Tabelas

Tabela 1: Procedência e características dos reagentes de partida utilizados na preparação dos sistemas investigados.	37
Tabela 2: Temperaturas e tempos utilizados nas calcinações dos pós precursores do SrTiO_3 e das soluções sólidas de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$	43
Tabela 3: Composição de ácidos graxos do óleo refinado de soja.	51
Tabela 4: Faixa de temperatura ($^{\circ}\text{C}$), Perda de massa (%) e Associações para cada sistema.	59
Tabela 5: Planos atômicos hkl dos principais picos do difratograma de raios X da amostra SrTiO_3 , ângulo de difração experimental, da ficha JCPDS – 35-0734 e diferença entre os dois valores.	68
Tabela 6: Parâmetros estruturais e índices de refinamento do SrTiO_3	77
Tabela 7: Parâmetros estruturais e índices de refinamento dos pós precursores das soluções sólidas de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, calcinado a 900°C por 3 horas e dos pós precursores do $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, calcinados a 950°C por 6 horas, em atmosfera de ar.	82
Tabela 8: Tamanho Médio de Cristalito calculado pela equação de Scherrer para o SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$	84
Tabela 9: Microdeformação média (ϵ_m) e correlação linear do gráfico de Williamson-Hall para os planos (Cte,k,0) para o SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$	88
Tabela 10: Tamanho de cristalito (nm), a microdeformação (%) e cristalinidade relativa (%) dos pós precursores do SrTiO_3 e das soluções sólidas de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ tratados termicamente em diferentes temperaturas por 3 horas.	89
Tabela 11: Atribuição tentativa das bandas de absorção na região do infravermelho para o SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$	97

Tabela 12: Posição das bandas vibracionais de absorção do SrTiO_3 e das soluções sólidas de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ características das ligações Ti-O e Ti-O-Ti.....	98
Tabela 13: Massa (g) de glicerol e das frações denominadas biodiesel preparadas com SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ como catalisadores respectivamente, com tempo reacional de 8 horas e massa do catalisador de 5% em relação ao óleo de soja.....	98
Tabela 14: Atribuição das bandas de absorção na região do infravermelho em (cm^{-1}), do óleo de soja, biodiesel puro da <i>Small</i> e dos biodieseis obtidos na presença dos catalisadores de SrTiO_3 e $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$, com tempo reacional de 8 horas e massa do catalisador de 5% em relação ao óleo de soja.	106
Tabela 15: Atribuição das bandas de absorção na região do infravermelho em (cm^{-1}) do óleo de soja, biodiesel puro da <i>Small</i> e dos biodieseis obtidos na presença dos catalisadores de $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, com tempo reacional de 8 horas e massa do catalisador de 5% em relação ao óleo de soja.....	107
Tabela 16: Massa (g) de glicerol e das frações denominadas biodiesel preparadas com SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ como catalisadores respectivamente, com tempo reacional de 8 horas e massa do catalisador de 10% em relação ao óleo de soja.....	108
Tabela 17: Massa (g) de glicerol e das frações denominadas biodiesel preparadas com SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ como catalisadores respectivamente, com tempo reacional de 8 horas e massa do catalisador de 15% em relação ao óleo de soja.....	108
Tabela 18: Lista de frações denominadas biodiesel preparadas com $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ como catalisador com 15% em massa em relação a massa do óleo, variando-se o tempo reacional.....	109

Tabela 19: Rendimento dos catalisadores de $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ na reação de transesterificação por cromatografia gasosa.....	117
Tabela 20: Lista do tempo de retenção (min) e % m/m de ésteres, obtidos por cromatografia gasosa, para os catalisadores de $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$	118
Tabela 21: Massa (g) de glicerol e das frações denominadas biodiesel preparadas a partir dos catalisadores de $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e de $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ reprocessados a 600° C por 3 horas, com tempo reacional de 8 horas e massa do catalisador de 15% em relação ao óleo de soja	121

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	18
1.1 Estruturas Perovskita	19
1.1.1 Perovskitas Simples	19
1.1.1.1 Aspectos Estruturais	19
1.1.1.2 Características e Propriedades	20
1.1.2 Perovskitas Duplas.....	21
1.1.2.1 Aspectos Estruturais	22
1.1.2.2 Características e Propriedades	23
1.2 Síntese do Biodiesel	25
1.2.1 Catálise Ácida	31
1.2.2 Catálise Básica.....	32
1.3 Catálise em Biodiesel	25
1.3.1 Catálise Homogênea	32
1.3.2 Catálise Heterogênea.....	32
2. OBJETIVOS.....	34
2.1 Objetivo Geral	34
2.2 Objetivos Específicos.....	34
3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E	E
 CARACTERIZAÇÕES.....	36
3.1 Síntese.....	36
3.1.1 Tratamento Térmico dos pós Precursores de SrTiO_3 e das Soluções Sólidas de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$	41
3.2 Técnicas de Caracterização	44
3.2.1 Análise Térmica.....	44
3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	45
3.2.3 Difractometria de Raios X.....	45
3.2.4 Espectroscopia por Absorção na Região do Infravermelho	46
3.2.5 Cromatografia Gasosa.....	47
3.3 Preparação do Biodiesel	49
3.3.1 Testes Catalíticos para obtenção de Biodiesel	49
3.3.2 Recuperação e reutilização do catalisador	49

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
4.1	Análise Termogravimétrica e Calorimetria Exploratória Diferencial dos Pós Precursores do SrTiO_3 e das soluções sólidas de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$	55
4.2	Caracterização Estrutural dos pós Precursores de SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, por Difração de Raios X	66
4.2.1	Análise por Difração de Raios X do Pós Precursor de SrTiO_3 Tratado Termicamente a Várias Temperaturas por 3 Horas	66
4.2.2	Análise por Difração de Raios X do Pós Precursor de SrTiO_3 Tratado Termicamente a 900°C por diversos tempos	68
4.2.3	Análise por Difração de Raios X dos Pós Precursores das Soluções Sólidas de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ Tratado Termicamente a Várias Temperaturas por 3 Horas.....	70
4.3	Refinamento Estrutural do SrTiO_3	76
4.3.1	Refinamento Estrutural das Soluções Sólidas de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$	79
4.3.2	Evolução do Tamanho Médio de Cristalito dos Pós de SrTiO_3 e das Soluções Sólidas de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$	83
4.3.3	Evolução da Microdeformação da Rede dos Pós de SrTiO_3 e das Soluções Sólidas de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$	84
4.4	Espectroscopia vibracional de Absorção na Região do Infravermelho	91
4.4.1	Espectroscopia vibracional de Absorção na Região do Infravermelho para o Pós Precursor do SrTiO_3 , Calcinado em Diferentes Temperaturas por 3 horas	91
4.4.2	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho para os Pós Precursores das Soluções Sólidas de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, Calcinados em Diferentes Temperaturas por 3 horas.....	93
4.5	Análise Microestrutural do Pós de SrTiO_3 e de Suas Soluções Sólidas $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$	99
4.6	Análise do Potencial Catalítico dos Pós de SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$	102

4.7	Determinação e Quantificação de Ésteres no Biodiesel de Soja por Cromatografia Gasosa	112
4.8	Caracterização das amostras de glicerina por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	119
4.9	Recuperação e reutilização do catalisador	112
5.	CONCLUSÕES.....	122
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	124
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	125
8.	ANEXOS.....	135

1. INTRODUÇÃO

Desde a descoberta da perovskita de BaTiO_3 , pelo Russo Gustav Rose em 1939 ^[1], e de suas propriedades ferroelétricas relacionadas, um grande número de trabalhos têm sido realizados sobre óxidos de estrutura perovskita, na procura de novos materiais para aplicações tecnológicas, científicas e industriais ^[2,3,4,5]. Esses compostos constituem estruturas versáteis, capazes de originar uma grande família de sólidos e foram inicialmente estudados devido suas propriedades físicas como: semicondutoras, ferroelétricas, dielétricas, piroelétricas, piezoelétricas, além de serem multiferróicos, podendo ser utilizados em áreas de telecomunicações, na região de micro-ondas e satélites ^[7]. As propriedades dielétricas/ferroelétricas (dielétrico não lineares) e semicondutoras exibem um maior potencial de aplicação envolvendo dispositivos como sensores, atuadores, memórias, transdutores, filtros e capacitores ^[6,7,8,9]. Ainda, compostos de estrutura perovskita simples têm sido utilizados como catalisadores para decomposição direta de NO e CO ^[10] e catalisadores para combustão de fuligem diesel ^[11].

Embora exista um grande número de compostos de estrutura tipo perovskita simples ABO_3 , quando um ou mais íons da estrutura são substituídos por outros íons, gera um grupo de compostos conhecidos como perovskitas compostas, AA'BB'O_3 ou $\text{A}_2\text{BB'O}_6$. Apesar desses compostos apresentarem propriedades semelhantes às das perovskitas simples, pouco tem sido reportado na literatura sobre suas propriedades catalíticas para a produção de biodiesel. Neste sentido, o estudo das propriedades catalíticas das perovskitas SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, como catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel, ainda não tem sido reportado na literatura.

Os 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 Estruturas Perovskita

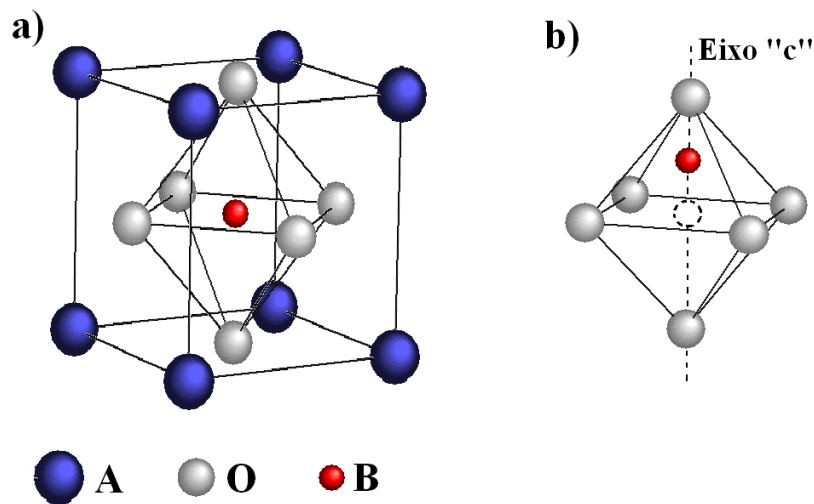
1.1.1 Perovskitas Simples

Em geral, 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.

1.1.1.1 Aspectos Estruturais

A maioria das perovskitas exibem características polimorfas, apresentando diferentes simetrias como função da temperatura. A mais importante destas transformações é a transição tetragonal-cúbica ^[12]. Perovskitas simples são diferenciadas pela estequiometria ABO_3 , sendo A um cátion de tamanho grande e coordenado por 12 íons de oxigênio, enquanto B é um cátion de tamanho menor, coordenado por 6 íons de oxigênio ^[18]. A Figura 1 mostra uma representação da estrutura tipo perovskita clássica.

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”.



Fonte: Reproduzida da Referência ^[13].

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.

1.1.1.2 Características e Propriedades

A estrutura perovskita cúbica ideal pertence ao grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. 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 e tetragonais ^[14]. 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 ^[18].

Perovskitas simples apresentam propriedades semicondutoras, eletro ópticas, eletromecânicas, dielétricas e magnéticas. Além de serem ferroelétricas e ferromagnéticas ^[15].

Como exemplo de estruturas perovskitas pode-se citar o titanato de estrôncio, SrTiO₃. Este material apresenta propriedades ferroelétricas, dielétricas, eletro-ópticas, além de apresentar excelentes aplicações como sensores e catalisadores ^[16].

1.1.2 Perovskitas Duplas

Quando um ou mais íons de estrutura perovskitas simples ABO₃ são substituídos por outros íons, gera um grupo de compostos conhecidos como perovskitas compostas, AA'BB'O₃ ou A₂BB'O₆. 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 ^[17]. 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'.

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 ^[18].

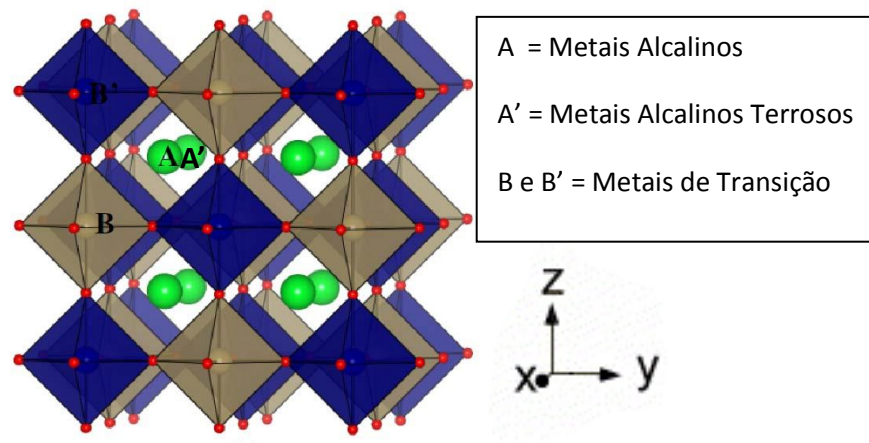
Os óxidos do tipo perovskita dupla apresentam muitas vantagens em relação aos óxidos de perovskita simples, pois acomodam uma variedade de

íons de diferentes valências, apresentando uma alta condutividade eletrônica e uma melhor estabilidade térmica.

1.1.2.1 Aspectos Estruturais

A estrutura tipo perovskita dupla pode ser representada como uma rede tridimensional de octaedros B e B'O₆, que se alternam na estrutura, com átomos A ocupando os sítios intersticiais. Algumas estruturas cristalinas são mais difíceis de se determinar, devido a simetria pseudo-cúbica, relativo à desordem dos cátions B. Portanto, a maioria das informações estruturais têm sido obtidas a partir de dados de difração de raios X em policristais, bem como por difração de nêutrons ^[17]. 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 ^[19].

1.1.2.2 Características e Propriedades

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 ^[20]. Enquanto que as perovskitas duplas $A_2BB'O_6$ são estudada por suas propriedades magnéticas e magnetoresistiva, as perovskitas duplas $AA'BB'O_6$ têm sido investigadas por suas propriedades catalíticas e dielétricas ^[21,22].

FERRI et al ^[23] observaram que em geral, metais alcalinos terrosos conferem resistência térmica e estrutural ao catalisador, enquanto que metais de transição são responsáveis pela atividade catalítica. Entretanto, a substituição parcial do cátion A 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.

AU et al ^[24] investigaram o efeito da capacidade dos óxidos de estrutura perovskita em adsorver moléculas, em especial o oxigênio. Este estudo tem sido alvo de várias investigações devido à importância desses compostos como catalisadores de oxidação-redução. Como as propriedades de adsorção de oxigênio afetam diretamente a atividade catalítica desses óxidos, como por exemplo, para reações de oxidação do CH₄, o interesse em entender os fundamentos que permeiam esse tipo de material tem motivado seu estudo.

PEÑA e FIERRO ^[25] estudaram a substituição parcial dos cátions A e B nas estruturas perovskita dupla. 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 Oⁿ⁻. 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.

GELLINGS et al ^[26] 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.

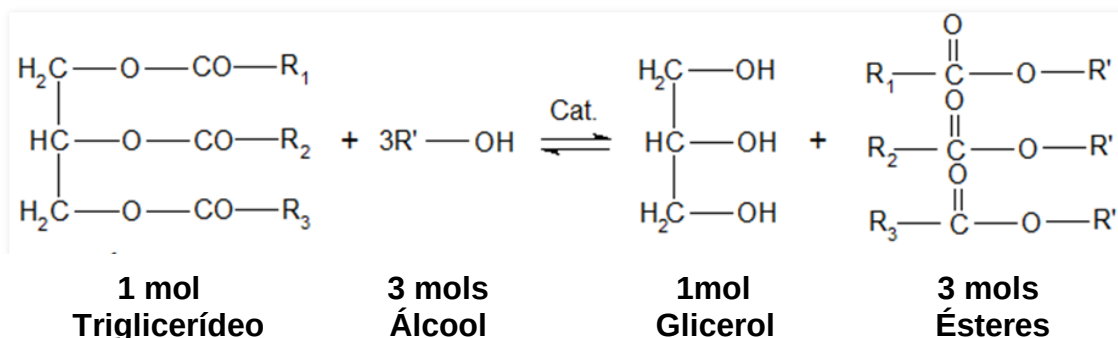
Em muitos casos, quando ocorre uma substituição parcial dos íons, (ou dopagem do material), onde o número de oxidação do íon a ser substituído parcialmente é diferente do número de oxidação do íon presente, há a formação de vacâncias ^[27] de oxigênio devido à diferença de cargas ocasionada por essa 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 ^[14].

1.2 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 ^[28]. 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 ^[29], como mostrado na Figura 3.

Figura 3. Reação de transesterificação.

R'-Radical.



Fonte: Adaptada da Referência ^[30].

Removendo um dos produtos, a reação será favorecida no sentido de formação dos produtos ^[30].

1.2.1 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 ^[31]. Os catalisadores mais usados para estas reações são ácido sulfúrico e clorídrico com concentrações variando de 0,5% a 1%.

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.

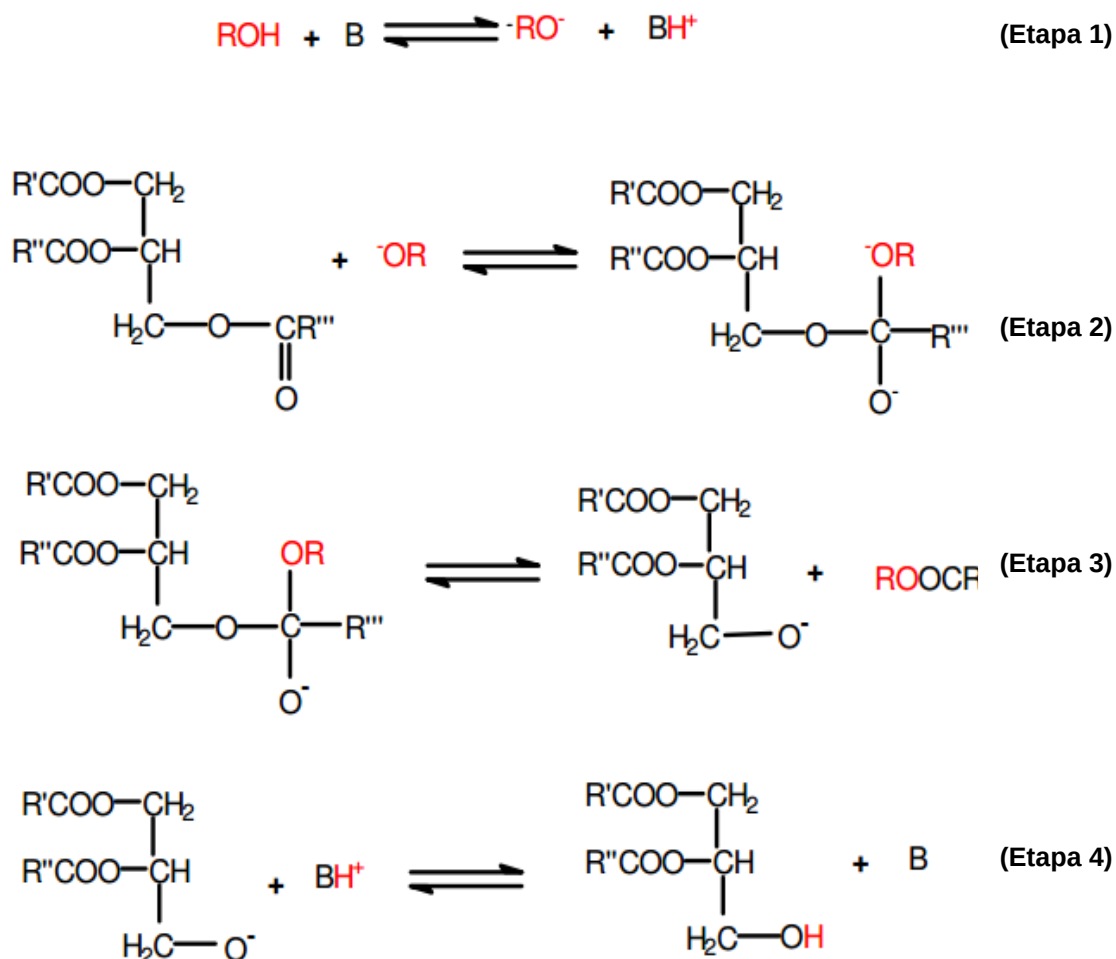
1.2.1.2 Catálise Básica

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% ^[32]. 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 se dá 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 consequente 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 ^[33]. Na Figura 4 é mostrado o mecanismo de transesterificação catalisada por bases.

Figura 4. Mecanismo de transesterificação catalisada por bases. Sequência de três reações consecutivas e reversíveis.



Fonte: Adaptada da Referência ^[34].

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 monoalquílicos 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 monoalquílicos formados [35].

O uso de biodiesel apresenta algumas vantagens em relação ao diesel fóssil, como [36]:

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:

- ☞ O biodiesel possui menor poder calorífico. Porém, é de apenas 5% a menos em relação ao diesel convencional.
- ☞ 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 ^[37].

1.3 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, 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.

1.3.1 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.

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.

1.3.2 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 ^[38].

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 ^[39].

Neste sentido, tem-se investigado neste trabalho a síntese de biodiesel por catálise heterogênea, utilizando como catalisadores compostos de estrutura perovskita simples e perovskitas duplas.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo principal deste trabalho é a síntese a caracterização estrutural e espectroscópica e a análise do potencial catalítico do SrTiO_3 , de estrutura perovskita e de óxidos mistos com estrutura perovskita dupla de estequiometria, $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$.

2.2 Objetivos Específicos

O primeiro conjunto de objetivos consiste na síntese e a caracterização estrutural e espectroscópica do SrTiO_3 , de estrutura perovskita e das perovskitas duplas de: $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$.

Para tanto, estes compostos foram sintetizados pelo método Poliol Modificado.

- Preparação dos pós dos seguintes sistemas de estrutura perovskita.
 - SrTiO_3
 - $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$
 - $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$
 - $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$
- Análise da evolução térmica do pó precursor da estrutura hospedeira de SrTiO_3 e de suas soluções sólidas de estrutura perovskita dupla por análise termogravimétrica (ATG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC);
- Investigação, através de medidas de difração de raios X, evolução da cristalinidade e nível de microdeformação da rede dos pós precursores em função da temperatura e tempo de tratamento térmico.

- Determinação do perfil do difratograma dos pós de SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, utilizando o Método de Rietvelt;
- Análise dos pós de SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, após o tratamento térmico, por Microscopia Eletrônica de Varredura;
- Análise da evolução das ligações químicas utilizando-se a espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

O segundo conjunto de objetivos consiste na análise do potencial catalítico do SrTiO_3 e das perovskitas duplas como catalisadores básicos heterogêneos.

- Avaliar a evolução das ligações químicas utilizando-se a espectroscopia vibracional na região do infravermelho do biodiesel obtido.
- Identificar e quantificar os teores de ésteres no biodiesel de soja por cromatografia gasosa.
- Recuperação e reutilização do catalisador.

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E CARACTERIZAÇÕES

3.1 Síntese

Neste trabalho foi utilizado o Método Poliol Modificado ^[40,41,42] para a síntese química dos sistemas SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$. Este método permite um melhor controle dos reagentes, baixas temperaturas de calcinação, material monofásico e pó com elevada área de superfície específica ^[43,44], sendo conhecido e utilizado pelo Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais – LaCCeF – FCT/UNESP. O processo para a preparação dos pós-precursores foram divididos em 2 etapas:

1º Etapa – Síntese do pó precursor: o método de síntese baseou-se na preparação do SrTiO_3 e de suas soluções sólidas de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, via Método Poliol Modificado, dando origem aos pós-precursores.

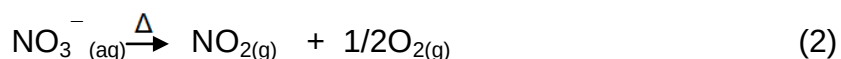
2º Etapa – Calcinação do precursor: os precursoros obtidos na etapa anterior foram tratados termicamente, sendo os parâmetros tempo e temperatura de calcinação, otimizados em função da obtenção de pós monofásicos de elevada cristalinidade.

A preparação dos pós-precursores do titanato de estrôncio (SrTiO_3) e de suas soluções sólidas dopadas com cobre e potássio com estequiometria de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, foram preparados a partir de óxidos e carbonatos, de acordo com a Tabela 1.

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

NOME	FÓRMULA QUÍMICA	MASSA MOLECULAR	ORIGEM
Carb. de Estrôncio	SrCO_3	147,63	Vetec
Carb. de Potássio	K_2CO_3	138,21	Vetec
Óxido de Titânio	TiO_2	79,90	Vetec
Óxido de Cobre	CuO	79,54	Sigma
Ácido Nítrico	HNO_3	63,01	Vetec
Etileno Glicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	62,07	Dinâmica
Nitrogênio	N_2 (Gás)	28,01	White Martins

Para a realização da síntese do pó de titanato de estrôncio e de suas soluções sólidas, dopadas com cobre e potássio, foram dissolvidos, em ácido nítrico, os reagentes de partida que fazem parte da estequiometria de cada sistema, com sua massa calculada em função do número de mols que esta apresenta. A quantidade de material preparado por síntese foi de 50 g. Os cálculos estequiométricos foram baseados neste valor de massa. Após a dissolução de todos reagentes de partida, referente a cada solução sólida que foi sintetizada, foi adicionado ao sistema, com o auxílio de uma proveta, 100 mL de etilenoglicol. A proporção massa final da solução sólida a ser sintetizada (g) *versus* o volume de etilenoglicol (mL) a ser adicionado, após completa dissolução dos reagentes de partida, deve ser na proporção de 1:2. Em capela, utilizou-se um agitador magnético com aquecimento para elevar a temperatura da reação. Com o aumento gradual da temperatura ocorreu a liberação de um gás de cor castanho-avermelhado, devido à decomposição do grupo NO_3^- , proveniente do ácido nítrico, similar ao processo que se desenvolve em síntese via Método Pechini ^[45,46,47]. Este gás é formado através da pirólise do grupo nitrato em solução (Equação 2):



Após a completa evaporação do gás foi observada a formação de um gel polimérico, onde este foi submetido a uma pré calcinação. Esta pré calcinação foi realizada em duas etapas. Na primeira etapa, a partir da temperatura ambiente, a temperatura foi aumentada a uma taxa de 10° C/min até atingir a temperatura de 150° C, a qual foi mantida constante por 1 hora para eliminação de moléculas de baixa massa molecular, como moléculas de água. Na sequência, mantendo a mesma taxa de aquecimento, a temperatura foi elevada a 300° C, sendo mantida nessa temperatura por 2 horas. Esta pré calcinação foi realizada sob atmosfera de N₂(g) com fluxo de 300 mL/min. O resfriamento foi realizado a taxa natural do forno, mantendo o fluxo de nitrogênio.

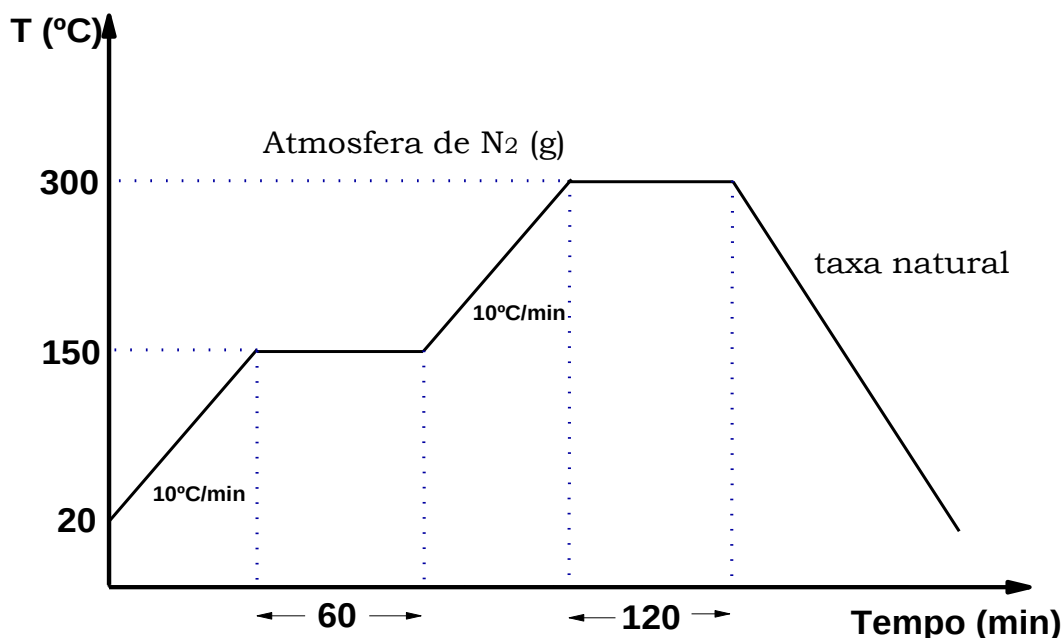
Figura 5: Forno tipo câmara Marca INTI utilizado nas pré calcinações dos pós precursores de SrTiO₃ e de suas soluções sólidas de Sr_{0,8}K_{0,2}TiCu_{0,1}O₃, Sr_{0,7}K_{0,3}TiCu_{0,15}O₃ e Sr_{0,5}K_{0,5}TiCu_{0,25}O₃.



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

Após a pré calcinação obteve-se os pós precursores na forma de carvão poroso de cor cinza. A Figura 6 mostra a rampa térmica para o processo de pré calcinação das soluções sólidas de SrTiO₃ e de suas soluções sólidas de Sr_{0,8}K_{0,2}TiCu_{0,1}O₃, Sr_{0,7}K_{0,3}TiCu_{0,15}O₃ e Sr_{0,5}K_{0,5}TiCu_{0,25}O₃.

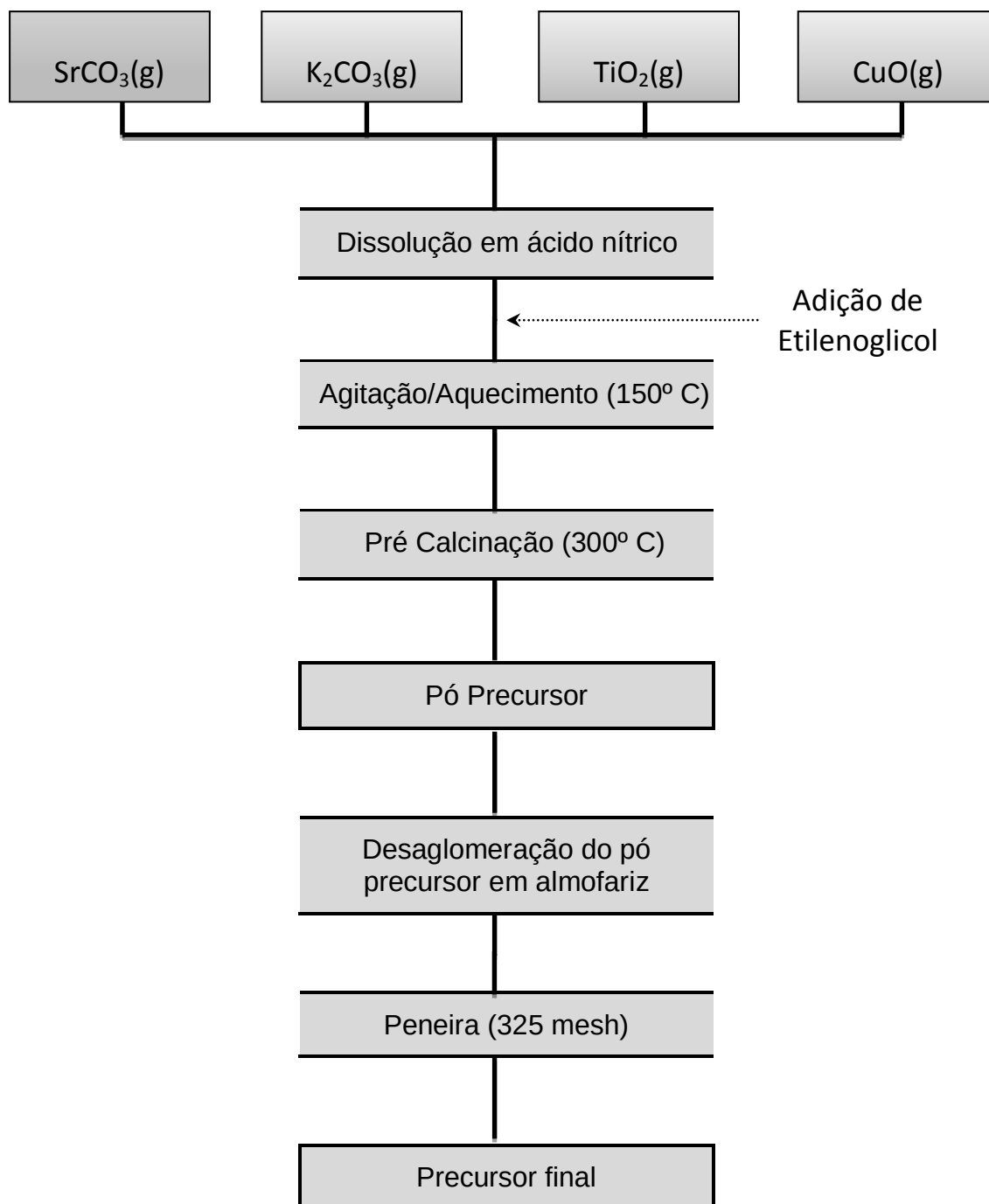
Figura 6: Gráfico para o ciclo térmico, processo de pré-calcinação do pó de SrTiO_3 e de suas soluções sólidas $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$.



Os pós precursores foram então desaglomerados em almofariz de ágata e passados por peneira de 325 mesh com abertura de $45\ \mu\text{m}$. Após as etapas de desaglomeração e peneiramento, os pós precursores passaram a apresentar coloração cinza escuro, exibindo um aspecto fino e homogêneo.

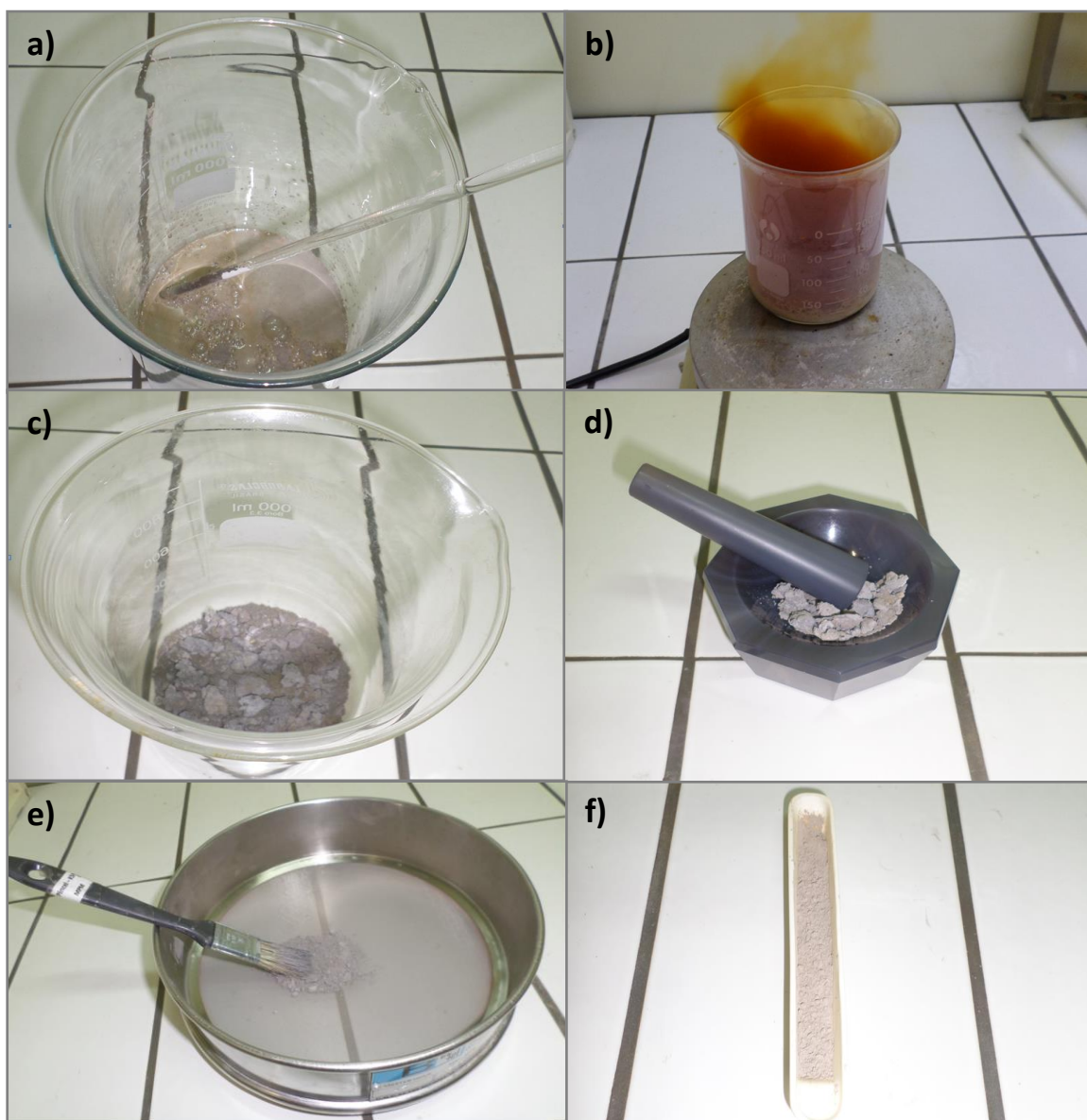
A Figura 7 mostra as etapas de preparação dos pós precursores de SrTiO_3 e de suas soluções sólidas de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$.

Figura 7: Fluxograma da preparação dos pós precursores de SrTiO_3 e de suas soluções sólidas de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ pelo Método Poliol Modificado.



A Figura 8 mostra as etapas de preparação dos pós precursores de SrTiO_3 e de suas soluções sólidas $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ pelo Método Poliol Modificado.

Figura 8: Etapa (a) dissolução dos reagentes de partida em ácido nítrico e etilenoglicol, (b) decomposição do grupo NO_3^- , (c) pó precursor pré calcinado, (d) desaglomeração em almofariz de ágata, (e) peneira (325 mesh) e (f) pó precursor em barquinha para calcinação.



3.1.1 Tratamento Térmico dos pós Precursores de SrTiO_3 e das Soluções Sólidas de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$.

Após o processo inicial, os pós precursores foram colocados em barquinha de alumina, contendo aproximadamente duas gramas de material, e em seguida introduzido em um forno tipo câmara da marca INTI, modelo FL-1300/20. A calcinação foi realizada em uma única etapa, em atmosfera de ar. O resfriamento foi realizado a taxa natural do forno.

Figura 9: Forno tipo tubular marca INTI Fe50RP utilizado para tratamento térmico dos pós precursores de SrTiO_3 e de suas soluções sólidas $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$.



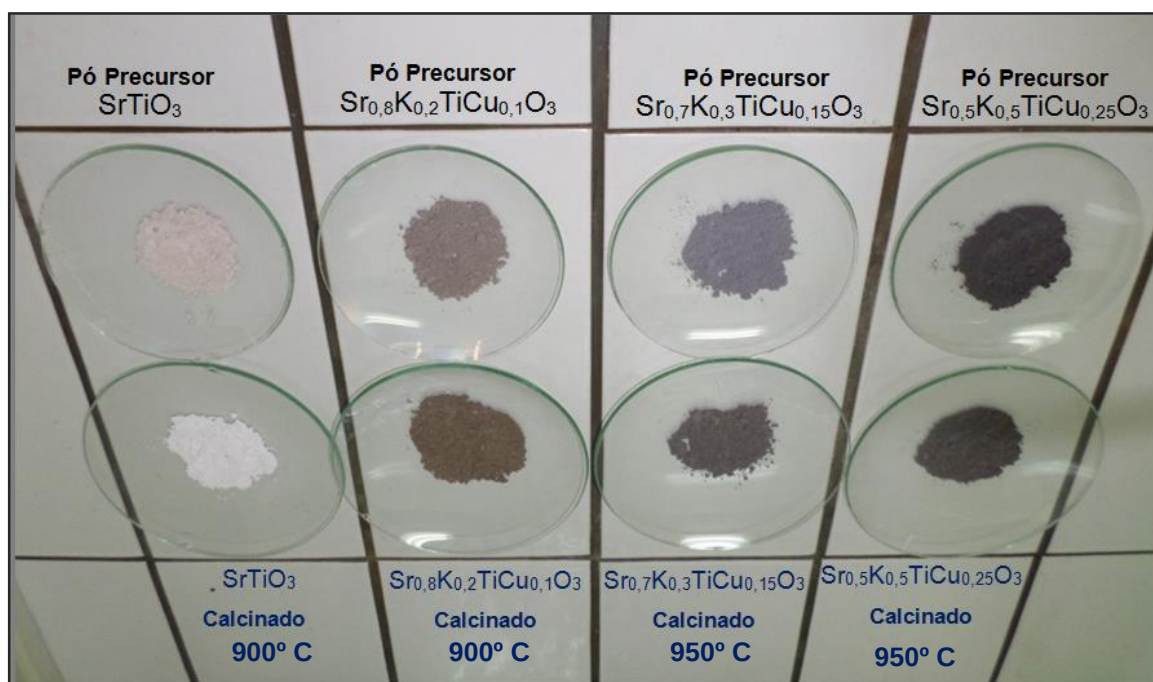
Fonte: Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais. LaCCeF. Dep. Física, Química e Biologia. FCT/Unesp-Presidente Prudente.

O tratamento térmico foi realizado em diferentes tempos e temperaturas, avaliando a evolução da cristalinidade e dos parâmetros estruturais para cada um dos sistemas estudados. A Tabela 2 lista as temperaturas e tempos de calcinação empregadas para os precursores dos sistemas SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$.

Tabela 2: Temperaturas e tempos utilizados nas calcinações dos pós precursores do SrTiO_3 e das soluções sólidas de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$.

Sistema	Temperatura de calcinação do pó precursor (°C)	Tempo (h)
SrTiO_3	500, 700, 800, e 900	3
SrTiO_3	900	1, 2 e 3
$\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$	500, 700, 800 e 900	3
$\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$	500, 700, 800, 900 e 950	3
$\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$	950	3, 6, 8 e 10
$\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$	500, 700, 800, 900 e 950	3
$\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$	950	3, 6, 8 e 10

Figura 10: Pós precursores e tratados termicamente de SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$.



3.2 Técnicas de Caracterização

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

3.2.1 Análise Térmica

O comportamento térmico do SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ foi acompanhado pela análise termogravimétrica. Esta técnica permite analisar quantitativamente as reações térmicas em que ocorrem variações de massa. Os resultados obtidos são apresentados em termogramas (TG), nos quais o valor da variação da massa é registrado em função da temperatura ou do tempo. A partir dos termogramas pode-se obter a derivada da curva da termogravimetria diferencial (DTG), onde mudanças de massa, que ocorram em temperaturas próximas, podem ser perfeitamente identificadas ^[48]. A técnica de termogravimetria TG foi realizada em um equipamento da marca NETZSCH modelo 209 cell, no intervalo de temperatura de 25 a 900° C, em uma taxa de aquecimento de 10° C/min, em atmosfera inerte. A massa da amostra utilizada nas medidas foi cerca de 8 mg. A técnica de calorimetria exploratória diferencial, DSC, foi realizada utilizando um equipamento da marca NETZSCH modelo 204 cell, no intervalo de temperatura de 25 a 600° C, em uma taxa de aquecimento de 10° C/min, em atmosfera inerte de N_2 com fluxo de 60 mL/min. A massa de amostra utilizada nas medidas foi cerca de 1 mg.

3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise microestrutural dos pós de SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ foi realizada por microscopia eletrônica de varredura. As amostras tiveram sua superfície metalizada com uma fina camada de ouro, utilizando o *Sputtering* da marca Quorum modelo Q 150 ES. As análises foram realizadas utilizando um detector de elétrons secundários (SE) em alto vácuo e temperatura constante.

3.2.3 Difração de Raios X

Os pós precursores de SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, tratados termicamente em diferentes tempos e temperaturas, foram caracterizados por difração de raios X para identificação e monitoramento da formação de fases, utilizando um difratômetro SHIMADZU (modelo XRD-6000), com radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$), operando-se a 40 kV e 30 mA, no intervalo de $15^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, com tempo de varredura de $2,00^\circ/\text{min}$. passos de $0,02^\circ$ e tempo por passo igual a 1,20 s. As fendas de divergência e espalhamento utilizadas foram de $1,00^\circ$ e a fenda de recebimento de 0,30 mm. Nesta técnica, um feixe de radiação eletromagnética monocromático incide em um ângulo θ_0 conhecido sobre a estrutura cristalina da matéria. Esta interação radiação-estrutura provoca uma série de interferências construtivas e destrutivas entre as ondas difratadas que transportam as informações estruturais. As interferências construtivas ocorrem em função da periodicidade atômica local ao longo da rede cristalina, a qual define os planos atômicos ^[13]. As reflexões em direções específicas são melhores descritas matematicamente pela Lei de Bragg, segundo a equação 3.

$$n\lambda = 2d \sin \theta_0 \quad (3)$$

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

Figura 11: Equipamento SHIMADZU (modelo XRD-6000) utilizado para acompanhar a evolução da cristalinidade por difração de raios X.



Fonte: Laboratório de Cristalografia e Caracterização Estrutural. Dep. Física, Química e Biologia. FCT/Unesp-Presidente Prudente.

Os parâmetros microestruturais dos compostos investigados foram determinados pelo método de Rietveld utilizando a plataforma Winplotr da Suite Fullprof ^[49].

3.2.4 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho

Neste trabalho a análise das ligações químicas dos compostos investigados e do biodiesel foi realizada por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho. A espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) tem por objetivo incidir um feixe policromático de radiação eletromagnética na amostra a ser analisada ^[50,51]. Avalia-se então a intensidade e o comprimento de onda da luz que atravessa a amostra ao longo do comprimento de onda varrido, obtendo-se um espectro de absorção ou transmissão, característico do material. A absorção de energia em determinados comprimentos de onda caracteriza o material, uma vez que esta absorção está relacionada ao tipo de ligação química existente no material, dentre elas a estrutura cristalina, coordenação, massa atômica dos átomos constituintes e a força da ligação ou grupos de ligações. A interpretação do espectro de pós

cerâmicos pode ser realizando atribuindo frequências de vibração as ligações de determinados grupos de átomos ^[52].

O equipamento para análise de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho foi um espectrofotômetro da marca Digilab modelo Excalibur FTS 3100 HE série FTIR com periférico de reflectância difusa. O intervalo espectral de medida foi de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, com resolução de 8 cm^{-1} e 100 scans. As amostras foram diluídas em KBr na proporção de 1:100 ^[53].

Figura 12: Equipamento DIGILLAB (modelo Excalibur FTS 3100) utilizado para analisar as ligações químicas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho.



Fonte: Laboratório de Cristalografia e Caracterização estrutural. Dep. Física, Química e Biologia. FCT/Unesp-Presidente Prudente.

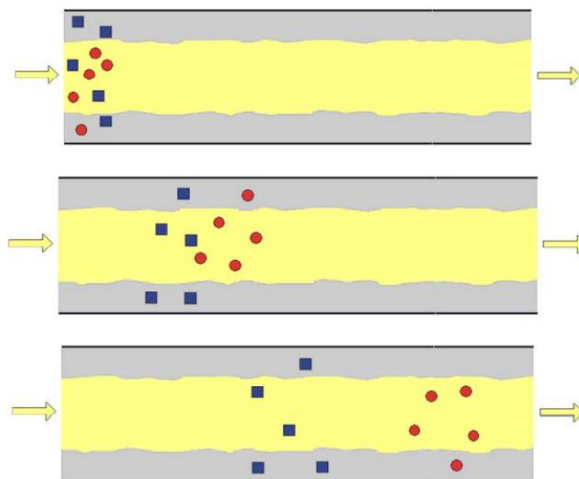
3.2.5 Cromatografia Gasosa

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.

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.

Figura 13: Processo de separação de uma amostra por cromatografia.



Fonte: Reproduzida da Referência ^[54].

O biodiesel foi caracterizado por cromatografia gasosa, acoplado à espectrometria de massa, realizado em um equipamento de marca Shimadzu, modelo GC-MS QP2010 Plus, com modo de Injeção Split e com controle de fluxo em velocidade linear. O biodiesel foi depositado sobre a superfície de um tubo fino de material inerte (tubo capilar) e o gás de arraste foi aquecido e passado pelo injetor de modo a promover a rápida vaporização da amostra, arrastando consigo o aerossol da amostra. A coluna capilar utilizada foi Rtx-5MS. O gás de arraste utilizado foi Hélio (9,4 mL/min) e o fluxo da coluna foi de 0,71 mL/min. O volume de injeção da amostra foi 1,0 μ L, com divisão de fluxo de 1:20. A temperatura inicial do capilar foi de 110° C, mantida por 6 minutos, seguido por duas rampas de aquecimento: a primeira taxa de aquecimento foi de 10° C/min até 180° C, mantida por 25 minutos e a segunda, de 12,5° C/min até 230° C, mantidas por 8 minutos. O tempo total de corrida foi de 60 minutos. O injetor foi operado com temperatura de interface a 250° C e a câmara de ionização a 300° C. 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. O tempo de retenção da amostra e sua área foram utilizados para o cálculo da concentração. A partir da integração da área dos picos, analisados por cromatografia gasosa, pôde-se quantificar as conversões em ésteres e calcular o rendimento da reação. Os tempos de retenção dos íons e os percentuais (%m/m) de cada um dos ésteres detectados foram monitorados através de cromatografia gasosa do biodiesel. O modo SCAN, na faixa de massa de 40 a 500 Dalton, foi utilizado para confirmação dos espectros de massas.

3.3 Preparação do Biodiesel

3.3.1 Testes Catalíticos para obtenção de Biodiesel

Os ensaios para produção dos ésteres etílicos foram realizados utilizando óleo de soja comercial refinado. A transesterificação ^[55] do óleo foi realizada com etanol absoluto, sob as condições experimentais descritas a seguir.

Em um balão de fundo redondo, acoplado a um condensador de refluxo, contendo 30 mL de óleo, foram adicionados 1,35 g de catalisador (5% mol) e 72 mL de etanol. A mistura reacional foi mantida sob refluxo e agitação vigorosa, por um período de 8 horas à temperatura constante de 80° C. Após este período, o aquecimento foi desligado e assim que a mistura reacional alcançou temperatura ambiente, os produtos foram decantados, filtrados em filtro de papel e separados em funil de separação.

Figura 14: Sistema para reação em refluxo.



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

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 calcinação, em torno de 600° C, para eliminação de moléculas orgânicas. O glicerol foi pesado e caracterizado por espectroscopia de absorção no infravermelho IV e o biodiesel obtido foi aquecido por 10 min a 80° C, para evaporação de possíveis moléculas de etanol. Obteve-se, então, biodiesel límpido de cor amarelo claro, que foi pesado e caracterizado por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho e Cromatografia Gasosa, acoplado à Espectrometria de Massas.

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

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

N. de Carbonos	Ácidos Graxos	Concentração (%)
Saturados		
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	Estearico	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)
Mono Saturados		
C 18:1 (9)	Oléico	25,7– 34,0
C 16:1 (9)	Pamitoléico	0,2 (máximo)
C 20:1	Gadoléico	0,10- 0,30
C 22:1	Erúcico	0,3 (máximo)
Poli Insaturadas		
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) ^[56,57].

A Figura 15 mostra a imagem do óleo de soja e biodiesel preparados com os pós de SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ utilizados como catalisadores, obtidos após a reação de transesterificação. Na parte inferior dos tubos encontra-se a glicerina.

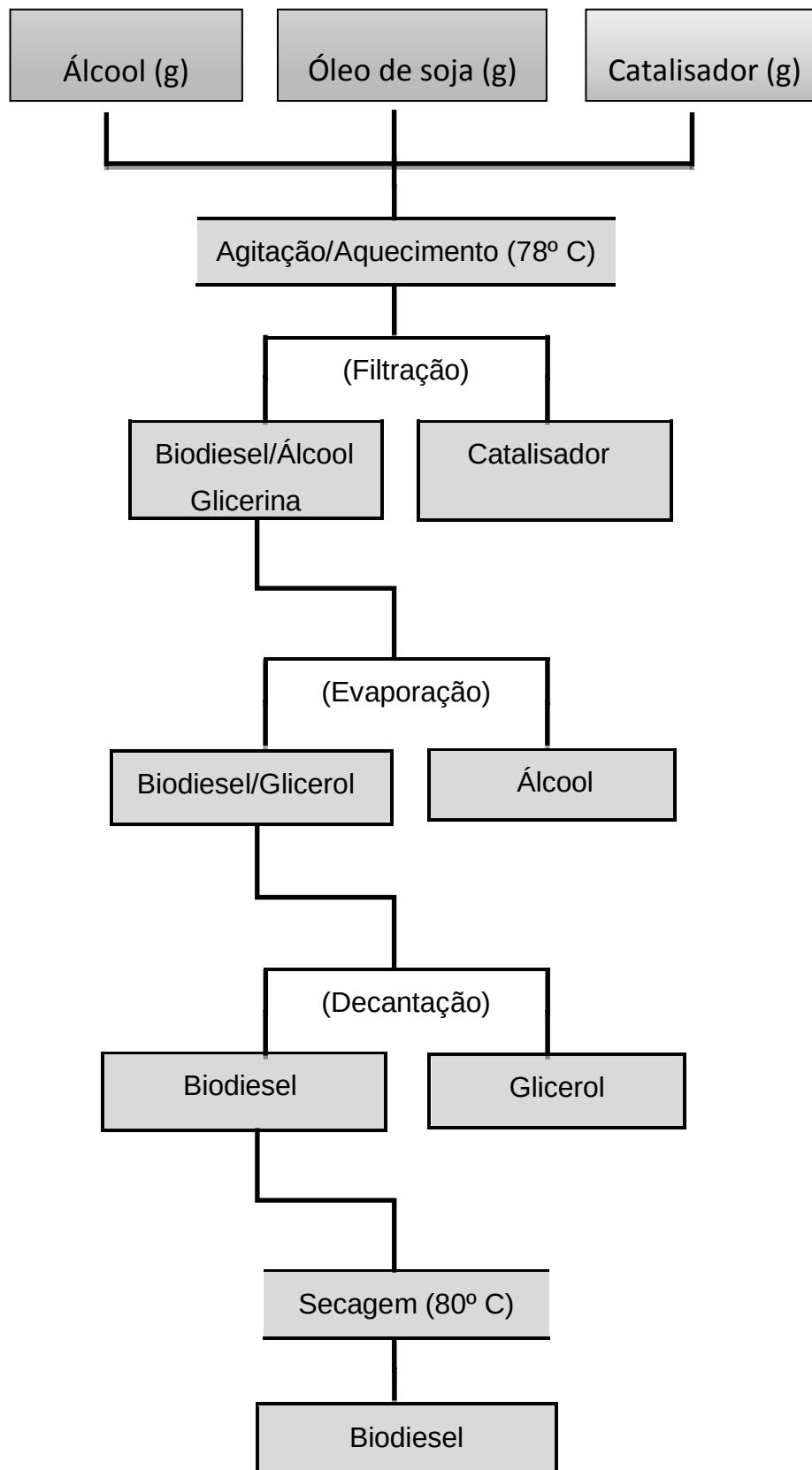
Figura 15: (1) Óleo de soja comercial e frações denominada biodiesel obtidas na presença de (2) SrTiO_3 , (3) $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$, (4) $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e (5) $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ como catalisadores, respectivamente, com tempo reacional de 8 horas e massa do catalisador de 5% em relação ao óleo de soja.



A Figura 15 mostra a presença de duas fases, identificadas como sendo região 1 biodiesel e região 2 glicerol, de maior densidade e coloração castanho avermelhado.

A Figura 16 mostra o fluxograma de síntese do biodiesel.

Figura 16: Processo de obtenção do biodiesel



A Figura 17 mostra as etapas dos processo de separação do biodiesel.

Figura 17: Etapa (a) filtração, (b) evaporação (c) decantação e (d) secagem.



3.3.2 Recuperação e reutilização do catalisador

Os catalisadores foram regenerados em forno a 600°C por 3 horas para eliminação de compostos orgânicos e reutilizados para mais uma reação de transesterificação. Os testes catalíticos foram realizados nas mesmas condições do primeiro ensaio.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

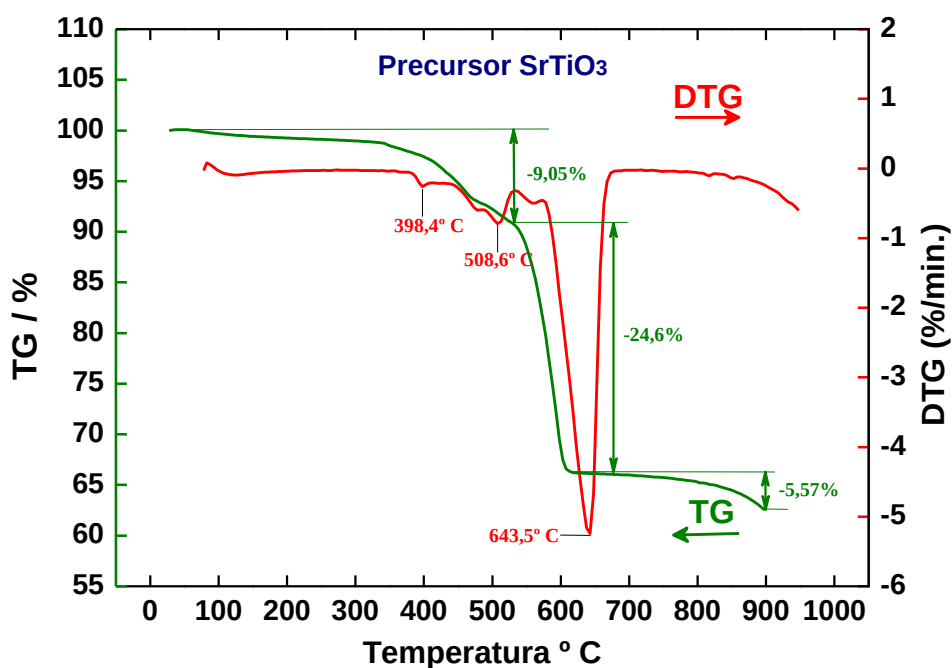
4.1 Análise Termogravimétrica e Calorimetria Exploratória Diferencial dos Pós Precursores do SrTiO_3 e das soluções sólidas de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$

A evolução térmica dos pós precursores do SrTiO_3 e de suas soluções foi investigada a partir da análise termogravimétrica (TG) para determinar as perdas de massa, e da análise calorimétrica (DSC).

As Figuras 18, 19, 20 e 21 mostram as curvas termogravimétricas e as curvas da derivada primeira (DTG) dos pós precursores do SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, respectivamente, desde a temperatura ambiente até 900°C , com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

De acordo com a Figura 18, observa-se a partir das curvas TG e DTG do SrTiO_3 , uma perda de massa de aproximadamente 9,5% entre 25 e 508,6° C. Esta perda pode ser associada à eliminação de moléculas de água, grupos nitratos e à decomposição de compostos orgânicos, provenientes da decomposição dos carbonatos utilizados como reagente de partida ^[58]. Esta perda se intensifica entre 508,6 e 643,5° C, neste intervalo de temperatura ocorre uma perda de massa em torno de 24,6%, que pode ser relacionada à eliminação de moléculas de CO e CO_2 ^[58,59]. Acima desta temperatura, uma pequena perda de massa é observada em torno de 5,57%, que pode ser atribuída à eliminação de uma fração residual de material orgânico, ainda presente no pó precursor.

Figura 18: Curva termogravimétrica (TG) e a derivada da perda de massa (DTG) para o pó precursor do SrTiO_3 :



As Figuras 19, 20 e 21 mostram as curvas termogravimétricas e as derivadas primeira (DTG) dos pós precursores de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, respectivamente. As soluções sólidas dopadas com cobre e potássio apresentam perdas de massa inferiores ao do SrTiO_3 . Esta diminuição pode ser associada com a menor quantidade de carbonatos utilizados como reagentes de partida, na preparação das soluções sólidas, em substituição à adição de cobre, na forma de óxido de cobre.

As perdas de massa foram observadas em torno de 400°C e até aproximadamente 850°C . Estas perdas podem estar associadas à eliminação de compostos orgânicos como CO e CO_2 , provenientes dos reagentes de partida.

Figura 19: Curva termogravimétrica (TG) e derivada da perda de massa (DTG) para o pó precursor da solução sólida de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$.

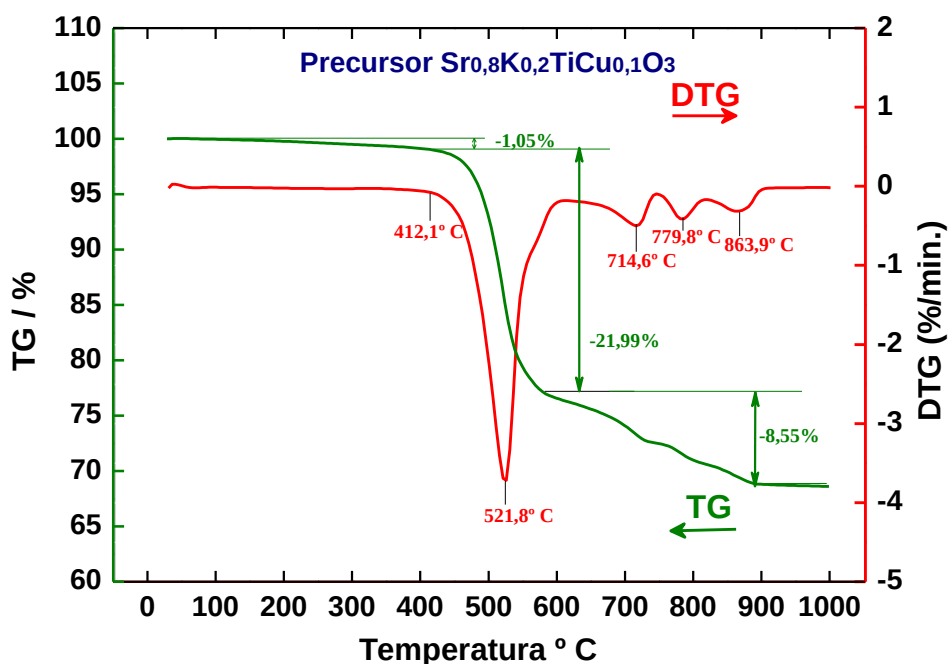


Figura 20: Curva termogravimétrica (TG) e derivada da perda de massa (DTG) para o pó precursor da solução sólida de $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$.

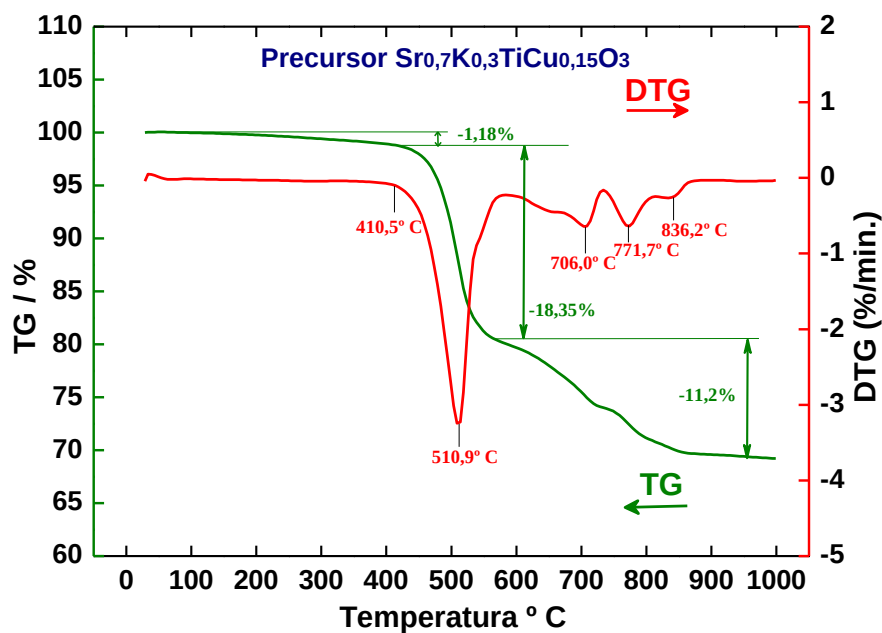
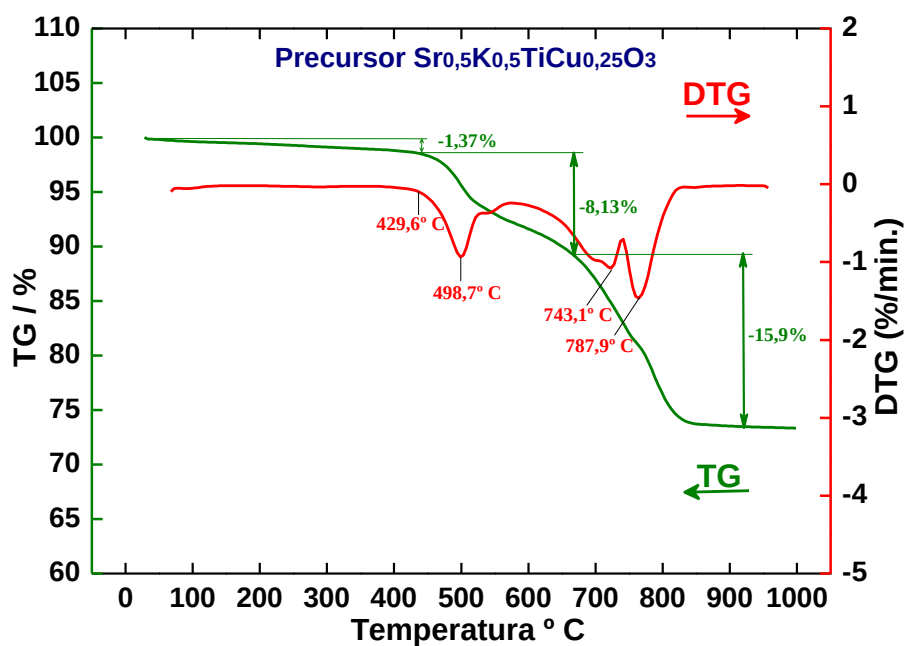


Figura 21: Curva termogravimétrica (TG) e derivada da perda de massa (DTG) para o pó precursor da solução sólida de $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$.



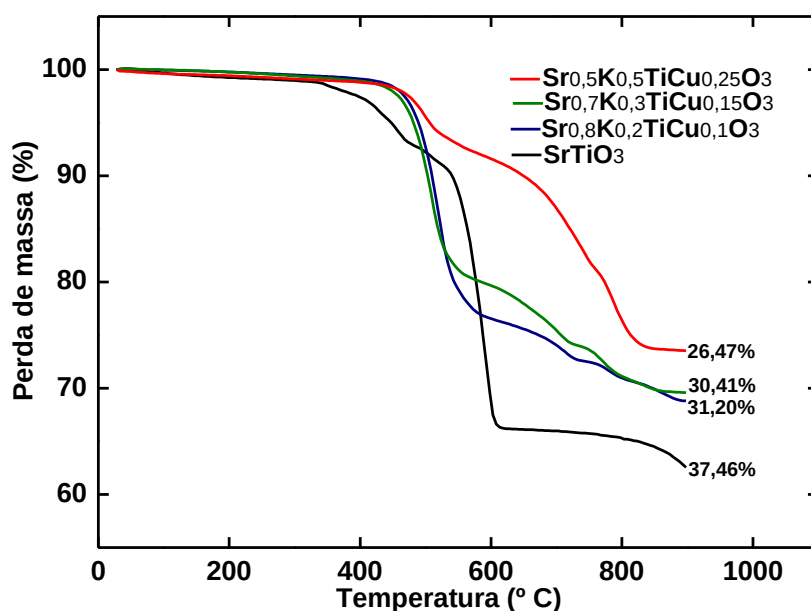
Os dados obtidos das curvas termogravimétricas e das suas soluções são listados na tabela 4, onde foram listadas a faixa de temperatura em que ocorreram as perdas de massa de cada sistema, bem como suas respectivas atribuições.

Tabela 4: Faixa de temperatura (°C), Perda de massa (%) e Associações para cada sistema.

Sistemas	Faixa de Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Associações
SrTiO ₃	25° C a 508,6° C.	9,05 %	Eliminação de moléculas de água, grupos nitratos e decomposição de compostos orgânicos.
Sr _{0,8} K _{0,2} TiCu _{0,10} O ₃	25° C a 412,1° C.	1,05 %	
Sr _{0,7} K _{0,3} TiCu _{0,15} O ₃	25° C a 410,5° C.	1,18 %	
Sr _{0,5} K _{0,5} TiCu _{0,25} O ₃	25° C a 429,6° C.	1,37 %	
SrTiO ₃	508,6°C a 643,5°C	24,60 %	Eliminação de moléculas de CO e CO ₂ .
Sr _{0,8} K _{0,2} TiCu _{0,10} O ₃	412,1°C a 521,8°C	21,99 %	
Sr _{0,7} K _{0,3} TiCu _{0,15} O ₃	410,5°C a 510,9°C	18,35 %	
Sr _{0,5} K _{0,5} TiCu _{0,25} O ₃	429,6°C a 498,7°C	8,13 %	
SrTiO ₃	Acima de 643,5°C	5,57 %	Eliminação de uma fração residual de material orgânico presente no pó precursor.
Sr _{0,8} K _{0,2} TiCu _{0,10} O ₃	Acima de 521,8°C	8,55 %	
Sr _{0,7} K _{0,3} TiCu _{0,15} O ₃	Acima de 510,9°C	11,20 %	
Sr _{0,5} K _{0,5} TiCu _{0,25} O ₃	Acima de 498,7°C	15,90 %	

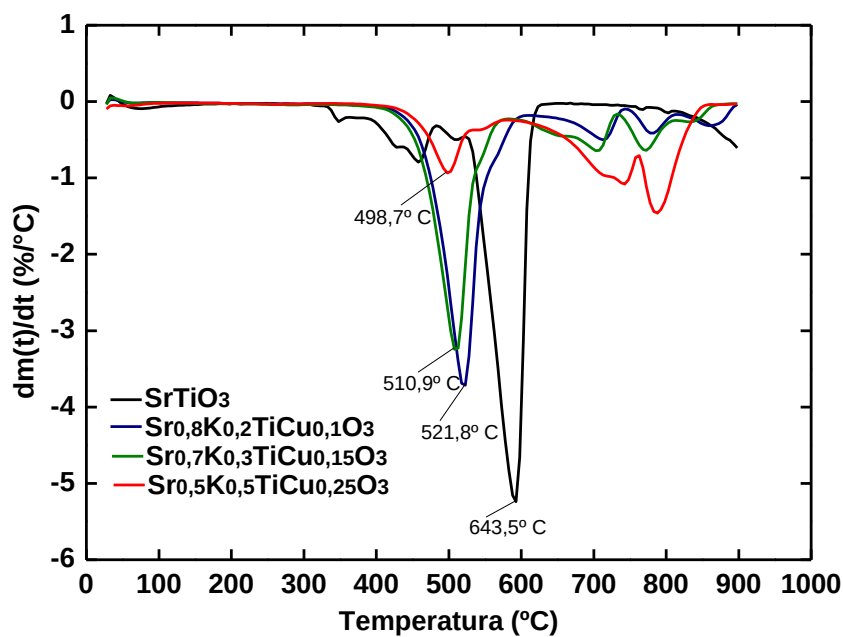
A Figura 22 mostra as perdas em massa total dos sistemas investigados. O pó precursor das soluções sólidas dopadas com Cu e K exibe uma menor quantidade de carbono, o que modifica as propriedades dos óxidos, induzindo um efeito autocatalítico. Uma menor perda de massa associada à decomposição de material orgânico é observada para a solução sólida de $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, devido ao aumento da adição de cobre na forma de óxido de cobre, em substituição aos carbonatos. Maiores perdas de massa são observadas na região entre 400 e 500° C, em todos os sistemas investigados. Este intervalo de temperatura pode ser associado à eliminação dos compostos orgânicos, provenientes dos carbonatos utilizados como reagentes de partida na síntese dos pós precursores.

Figura 22: Curva de Análise Termogravimétrica para os pós precursores dos sistemas: SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$.



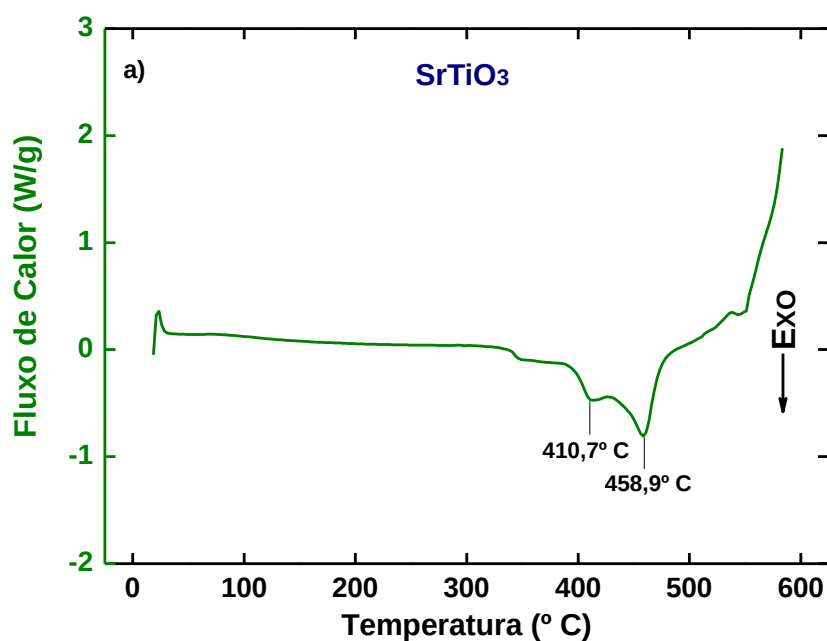
As temperaturas onde ocorrem as perdas de massa são mostradas na Figura 23, nas curvas de derivada primeira (DTG). As curvas DTG mostram uma diminuição da intensidade dos picos com o aumento da concentração de cobre na estrutura hospedeira do SrTiO_3 . Ainda, pode ser observado o deslocamento dessas curvas para regiões de menor temperatura.

Figura 23: Derivada da Curva de Análise Termogravimétrica para os sistemas: SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$.



A Figura 24 mostra a curva calorimétrica (DSC) do pó precursor do SrTiO_3 , desde à temperatura ambiente até 600°C , com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, em atmosfera de N_2 . A curva DSC do SrTiO_3 mostra processos exotérmicos na região de temperatura entre 410°C e 458°C . Estes processos podem ser associados à decomposição de compostos orgânicos provenientes dos reagentes de partida, como observado na curva TG (Figura 18).

Figura 24: Curva calorimétrica (DSC) para o pó precursor do SrTiO_3 .



As Figuras 25, 26 e 27 mostram as curvas calorimétricas (DSC) dos pós de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, respectivamente. Em todos os sistemas dopados com cobre e potássio são observados eventos endotérmicos na região de temperatura entre 140 e 270° C. Estes eventos podem ser associados à eliminação de moléculas de água e decomposição de compostos orgânicos. Na região de temperatura em torno de 540° C, o evento endotérmico observado pode ser associado à eliminação de moléculas de CO e CO_2 , relacionados à decomposição dos carbonatos utilizados como reagente de partida, acompanhado do início da formação da fase cristalina do SrTiO_3 , como mostrado no difratograma de raios X (ver item 4.2.1).

Figura 25: Curva calorimétrica (DSC) para o pó precursor do $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$.

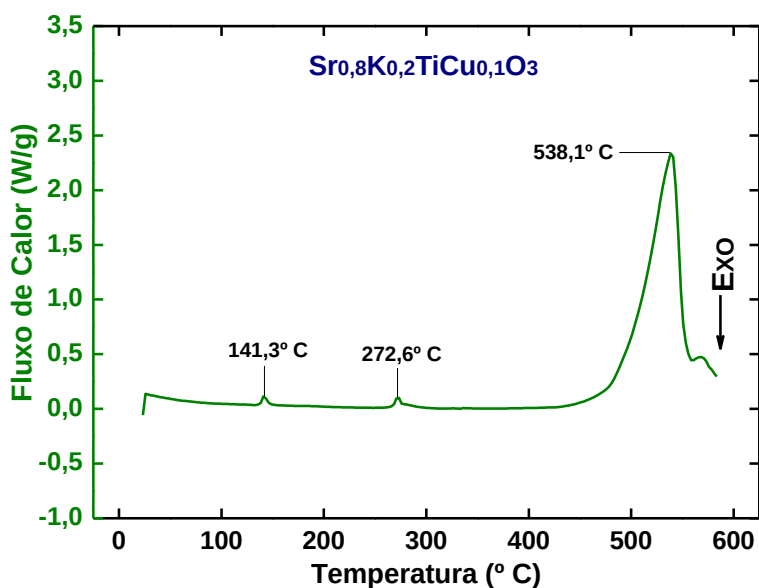


Figura 26: Curva calorimétrica (DSC) para o pó precursor do $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$.

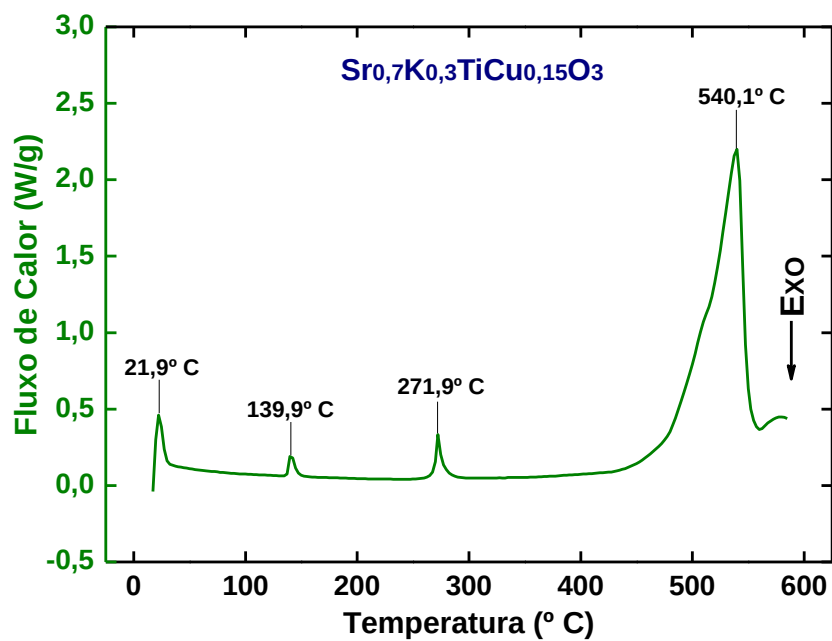
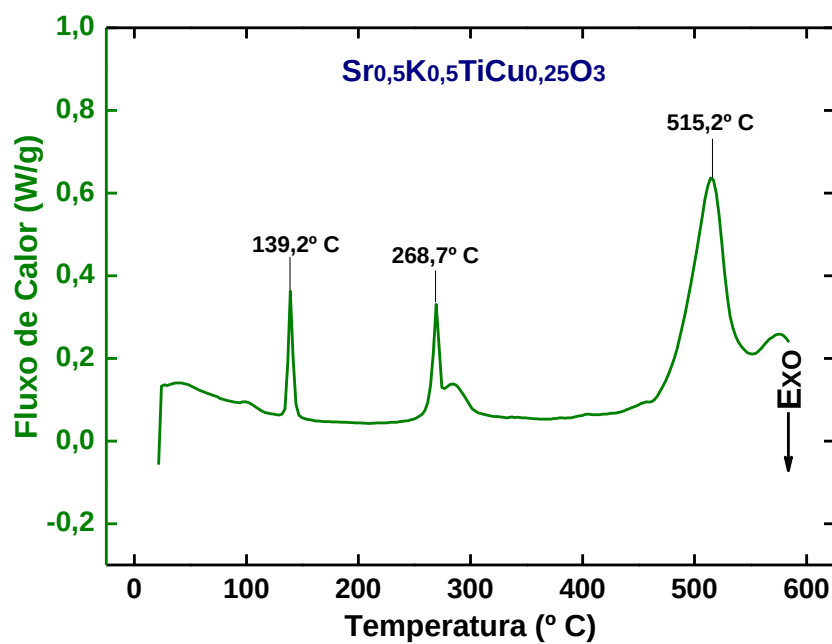
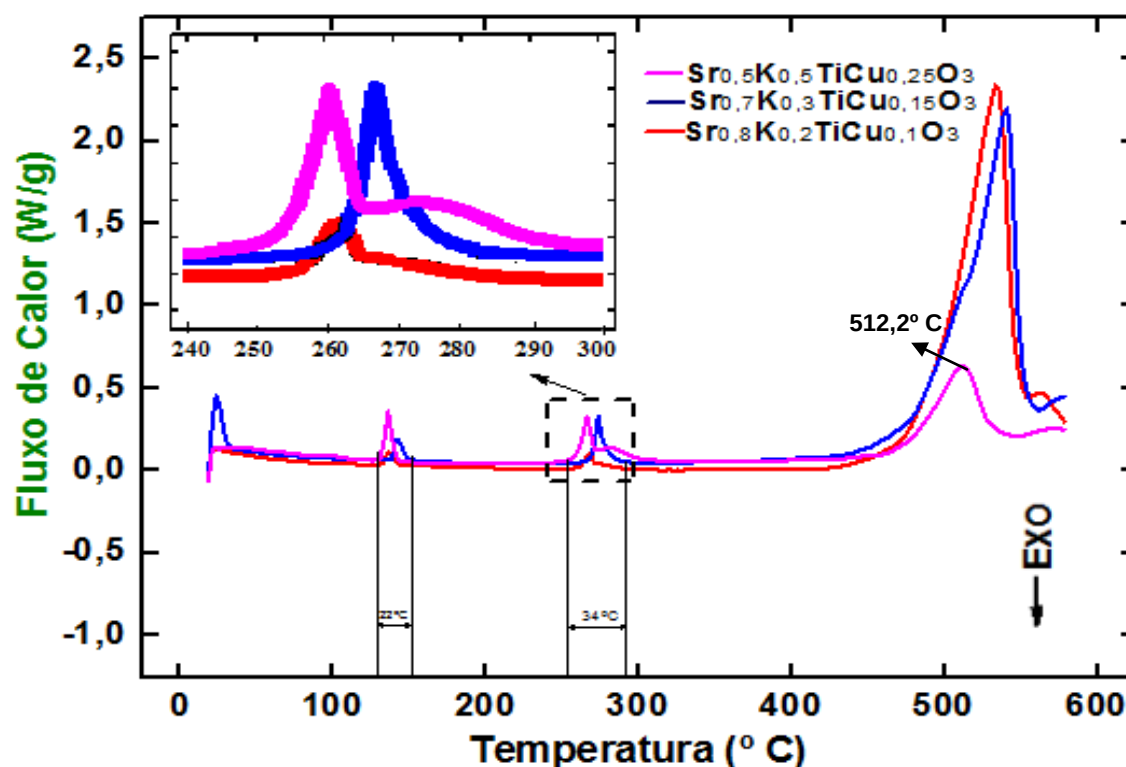


Figura 27: Curva calorimétrica (DSC) para o pó precursor do $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$.



A Figura 28 mostra as curvas calorimétricas das soluções sólidas. As curvas DSC mostram um aumento da intensidade dos eventos endotérmicos, relacionados à decomposição de moléculas de água e grupos nitratos, em torno de 140° C e 270° C, com o aumento da concentração de íons Cu^{+2} e K^+ na estrutura hospedeira do SrTiO_3 , como mostrado na região ampliada. Os resultados evidenciam também que o aumento da dopagem leva ao deslocamento dos eventos endotérmicos para região de menor temperatura, como observado a 512,2° C. Isto pode sugerir que na presença de dopantes a decomposição do pó precursor ocorre mais rapidamente. Para o evento endotérmico a 512,2° C, associado à decomposição de carbonatos, esta decomposição pode ocorrer em uma única etapa.

Figura 28: Curvas Calorimétricas (DSC) para os pós-precursores dos sistemas: $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$.



4.2 Caracterização Estrutural dos pós Precursores de SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, por Difração de Raios X

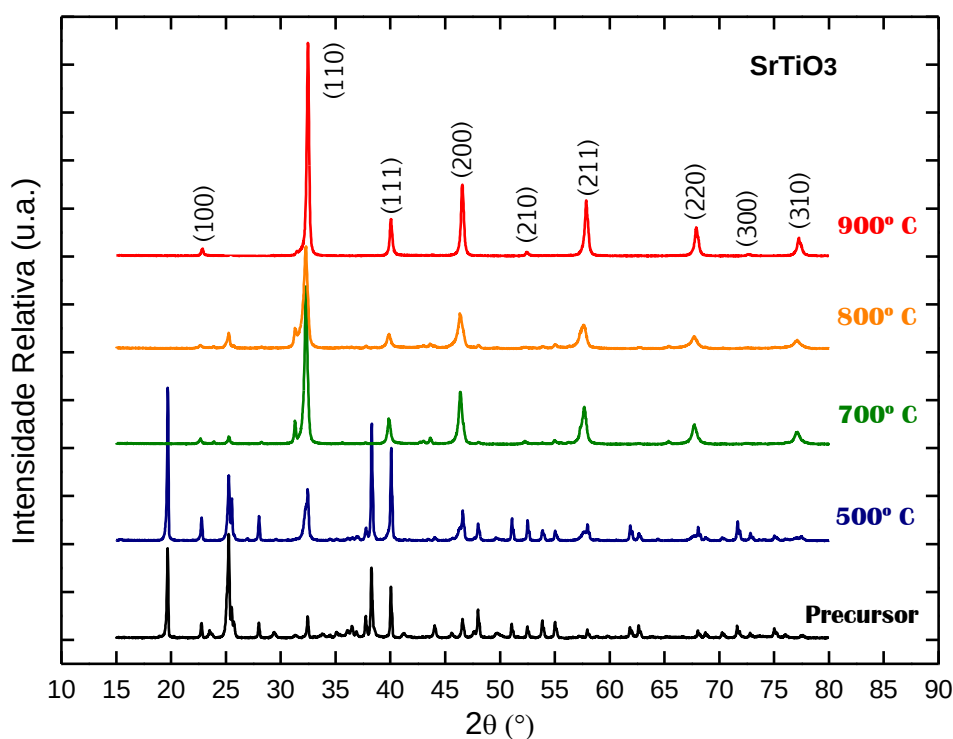
A caracterização estrutural dos pós precursores do SrTiO_3 e de suas soluções sólidas de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, obtidos pelo Método Poliol Modificado e tratados termicamente a várias temperaturas, foi investigada por difração de raios X. A análise da evolução da cristalinidade foi realizada utilizando-se o programa Jade 8 Plus^[60]. 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.

4.2.1 Análise por Difração de Raios X do Pó Precursor do SrTiO_3 Tratado Termicamente a Várias Temperaturas por 3 Horas

O difratograma de raios X da Figura 29 mostra a formação da fase SrTiO_3 , de simetria cúbica, monofásica e cristalina, com o tratamento térmico do pó precursor a 900° C. A partir da difração de raios X foi possível observar que os pós precursores de SrTiO_3 , tratados termicamente abaixo de 800° C, exibem uma baixa cristalinidade relativa, caracterizado pelo alargamento das linhas de difração,^[16,61,62] o que pode estar associado a um conjunto de fatores tais como: elevado grau de micro deformação na rede e desordem estrutural^[63,64].

O aumento da temperatura de calcinação do pó precursor levou a um aumento da cristalinidade, com uma diminuição da largura das linhas de difração e um aumento da intensidade relativa em temperaturas acima de 800° C. Resultados semelhantes são observados a partir da técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (figura 45), onde é possível observar uma melhor definição das bandas características dos titanatos (400 – 900 cm^{-1}) com o aumento da temperatura de calcinação.

Figura 29: Difratomogramas de raios X do pó precursor do SrTiO_3 sem tratamento térmico e tratado termicamente entre 500°C a 900°C , por 3 horas, em atmosfera de ar.



De acordo com a Figura 29, a partir da temperatura de 900°C , todas as linhas do difratograma do pó de SrTiO_3 , apresentam indexação com a ficha JCPDS 35-0734 (anexo). Como não há linhas de difração sem indexação, confirma-se que o pó obtido é monofásico. A mesma investigação foi realizada para os principais planos atômicos hkl dos difratogramas das demais amostras (anexo) e os resultados obtidos foram semelhantes.

A Tabela 5 lista os planos atômicos hkl para as principais linhas do difratograma mostrado na Figura 29 do pó precursor do SrTiO_3 tratado

termicamente a 900° C, com as posições $2\Theta_0$ obtidas no difratograma da ficha JCPDS 35-0734, bem como a diferença entre os dois valores.

Tabela 5: Planos atômicos hkl das principais linhas do difratograma de raios X da amostra de SrTiO_3 , ângulo de difração experimental da ficha JCPDS – 35-0734 e diferença entre os dois valores.

Plano (hkl)	Posição Experimental (2Θ) (°)	Posição da Ficha JCPDS (2Θ) (°)	Diferença (°)
(100)	22,850	22,782	0,068
(110)	32,487	32,422	0,065
(111)	40,049	39,983	0,066
(200)	46,588	46,481	0,107
(210)	52,473	52,355	0,118
(211)	57,875	57,792	0,083
(220)	67,910	67,800	0,110
(300)	72,686	72,540	0,146
(310)	77,264	77,171	0,093

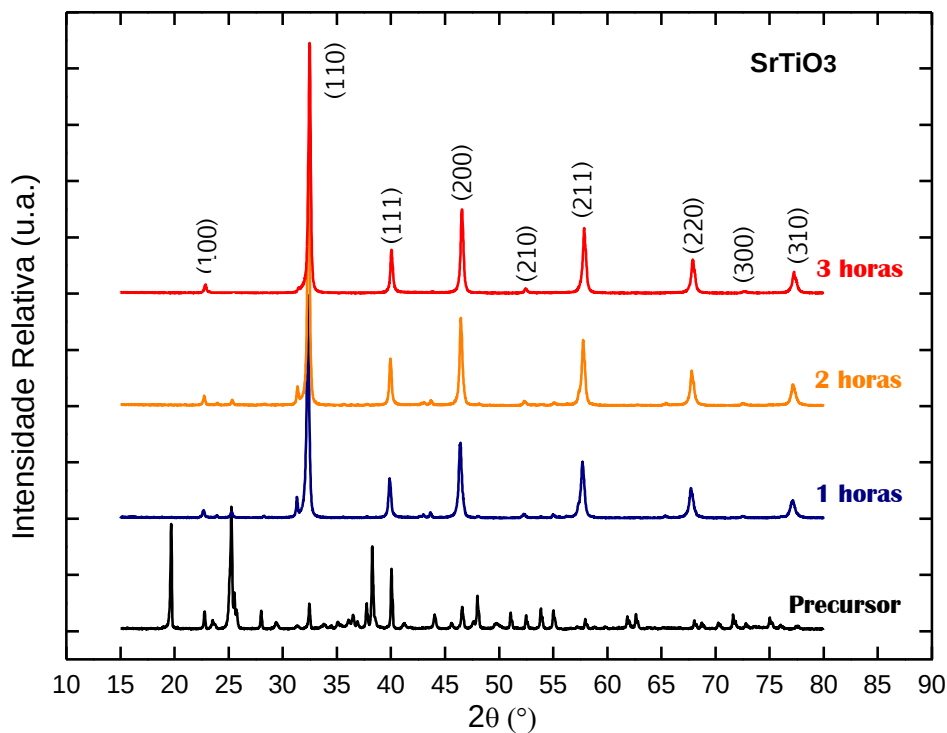
De acordo com a Tabela 5, todas as posições experimentais relacionadas às linhas de difração, possuem respectivas indexações, mostrando que a fase investigada é o titanato de estrôncio (SrTiO_3) e as diferenças obtidas entre os ângulos de difração experimental e da ficha JCPDS 35-0734 são inferiores a 0,15° sendo em média de 0,095°.

4.2.2 Análise por Difração de Raios X do Pó Precursor do SrTiO_3 Tratado Termicamente a 900° C por diversos tempos

A Figura 30 mostra os difratogramas de raios X obtidos para o pó precursor do SrTiO_3 sem tratamento térmico e tratado termicamente a 900° C por 1, 2 e 3 horas.

De acordo com os difratogramas mostrados na Figura 30, o pó precursor do SrTiO_3 apresenta elevada cristalinidade com o tratamento térmico a 900°C por 3 horas. No entanto, para verificar se esta cristalinidade se mantinha, para tempos menores, realizou-se o tratamento do pó precursor por 1 e 2 horas a 900°C . Os difratogramas de raios X da Figura 29 mostram a formação da fase SrTiO_3 , de simetria cúbica, monofásica e cristalina, com o tratamento térmico do pó precursor a 900°C por 3 horas. Porém, abaixo de 3 horas de tratamento térmico observa-se uma menor cristalinidade dos pós e a presença de um maior número de linhas de difração, indicando que a formação da fase SrTiO_3 ainda não tinha se completado. Assim, adotou-se o melhor tempo de tratamento térmico, para obter pós cristalinos e monofásicos de SrTiO_3 , o tempo de 3 horas e a temperatura de 900°C .

Figura 30: Difratogramas de raios X do pó precursor do SrTiO_3 , sem tratamento térmico e tratado termicamente por 1, 2 e 3 horas a 900°C , em atmosfera de ar.



4.2.3 Análise por Difração de Raios X dos Pós Precursores das Soluções Sólidas de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ Tratado Termicamente a Várias Temperaturas por 3 Horas.

As Figuras 31, 32 e 33 mostram os difratogramas de raios X obtidos para os pós precursores do $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, tratados termicamente a várias temperaturas durante 3 horas, respectivamente.

O resultado obtido na caracterização estrutural do SrTiO_3 , por difração de raios X, mostrou que o melhor tempo de tratamento térmico do pó precursor, para se obter pós cristalinos, foi 3 horas. Assim, a partir desses resultados realizou-se o tratamento térmico do pó precursor das soluções sólidas por 3 horas para verificar a evolução da cristalinidade com a temperatura.

Figura 31: Difratomogramas de raios X do pó precursor da solução sólida de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, sem tratamento térmico e tratado termicamente entre 500° C e 900° C, por 3 horas, em atmosfera de ar.

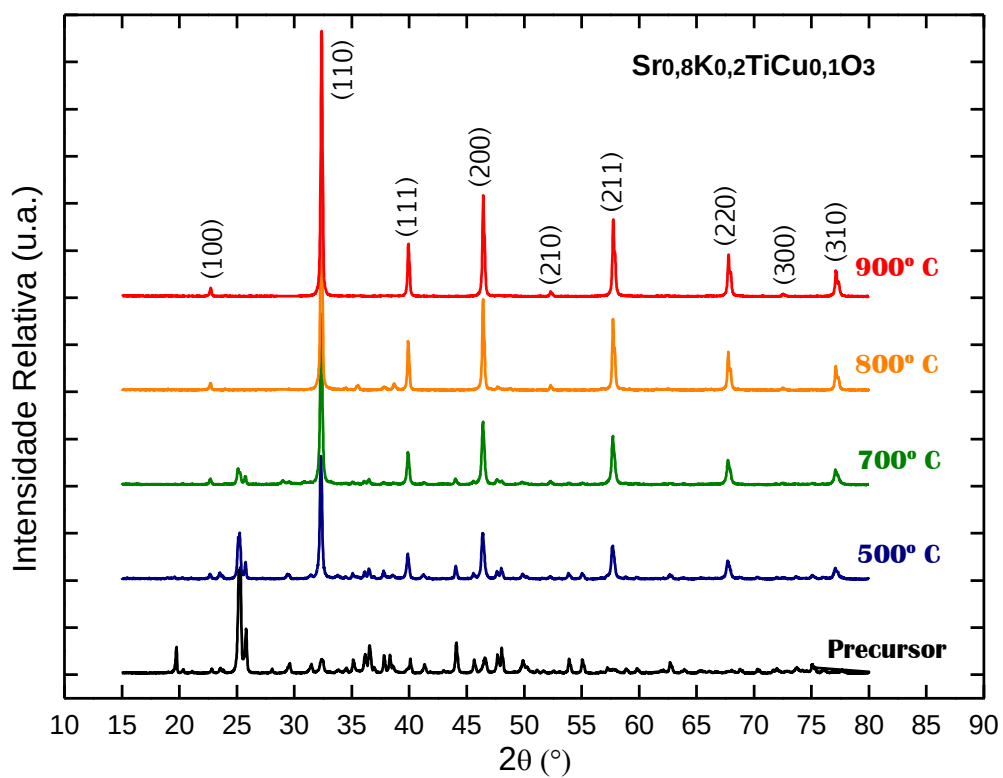


Figura 32: Difratomogramas de raios X do pó precursor da solução sólida de $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$, sem tratamento térmico e tratado termicamente entre 500° C e 950° C, por 3 horas, em atmosfera de ar.

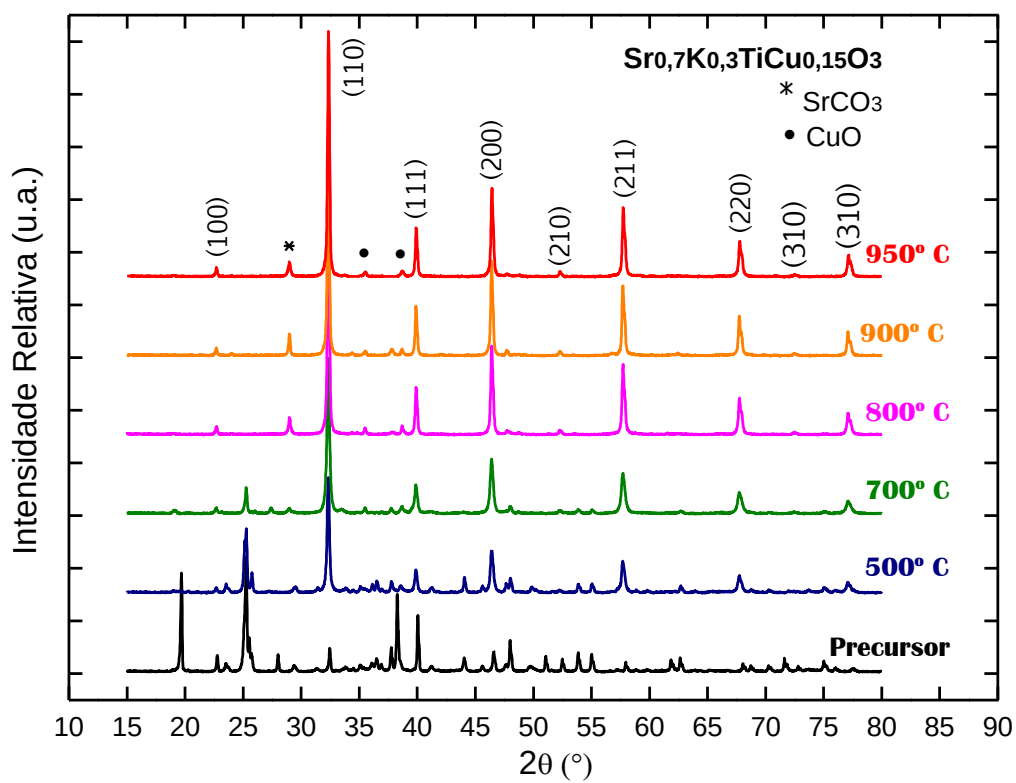
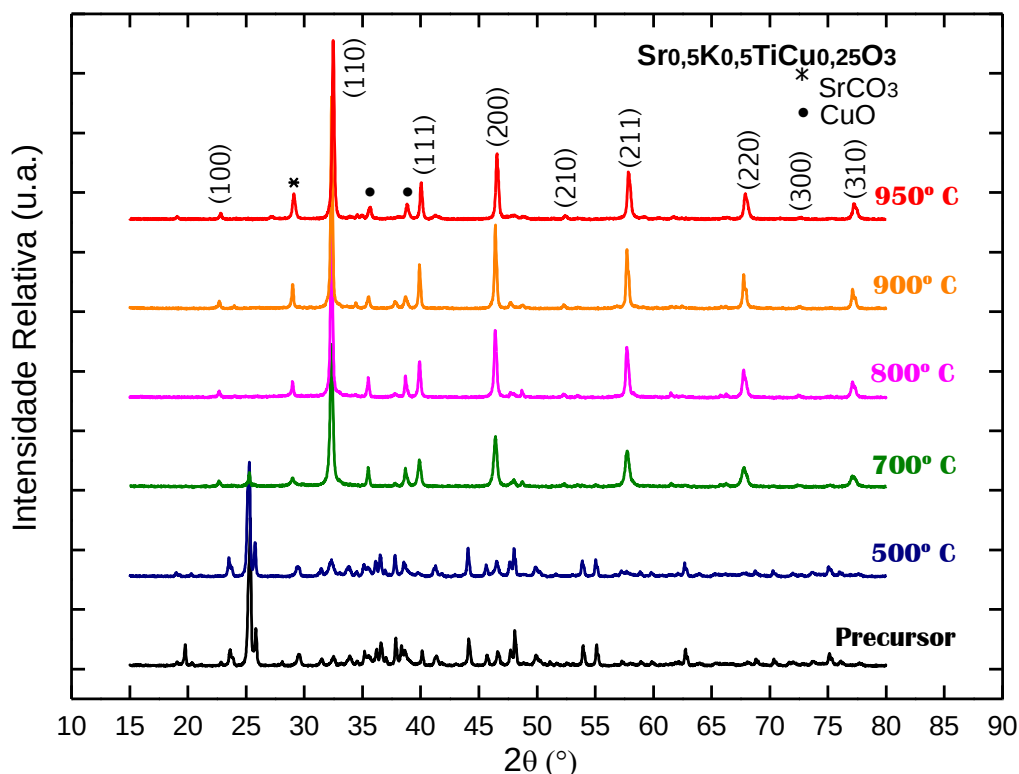


Figura 33: Difratogramas de raios X do pó precursor da solução sólida de $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, sem tratamento térmico e tratado termicamente entre 500° C e 950° C, por 3 horas, em atmosfera de ar.



A partir dos difratogramas mostrados nas Figuras 31, 32 e 33 é possível observar que para a solução sólida $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ obteve-se pós cristalinos e monofásicos com o tratamento térmico a 900° C por 3 horas. No entanto, para as soluções sólidas de $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ observa-se a presença de fases secundárias, identificadas como sendo do SrCO_3 e CuO . Assim, tentou-se otimizar a temperatura de tratamento térmico, aumentando para 950° C, com o intuito de obter a completa formação da fase SrTiO_3 . Porém, verificou-se que apesar de ocorrer um aumento da cristalinidade com o aumento

da temperatura de tratamento térmico a 950° C, ainda observa-se a presença das fases secundárias, identificadas como sendo de SrCO₃ e CuO.

Assim, a partir da temperatura de 950° C realizou-se o tratamento térmico do pó precursor variando-se o tempo, a fim de investigar a evolução das fases secundárias presentes.

As Figuras 34 e 35 mostram os difratogramas obtidos para as soluções sólidas de Sr_{0,7}K_{0,3}TiCu_{0,15}O₃ e Sr_{0,5}K_{0,5}TiCu_{0,25}O₃, tratados termicamente a 950° C por 3, 6, 8 e 10 horas.

Figura 34: Difratogramas de raios X do pó precursor da solução sólida de Sr_{0,7}K_{0,3}TiCu_{0,15}O₃, sem tratamento térmico e tratado termicamente entre 950° C, por 3, 6, 8 e 10 horas, em atmosfera de ar.

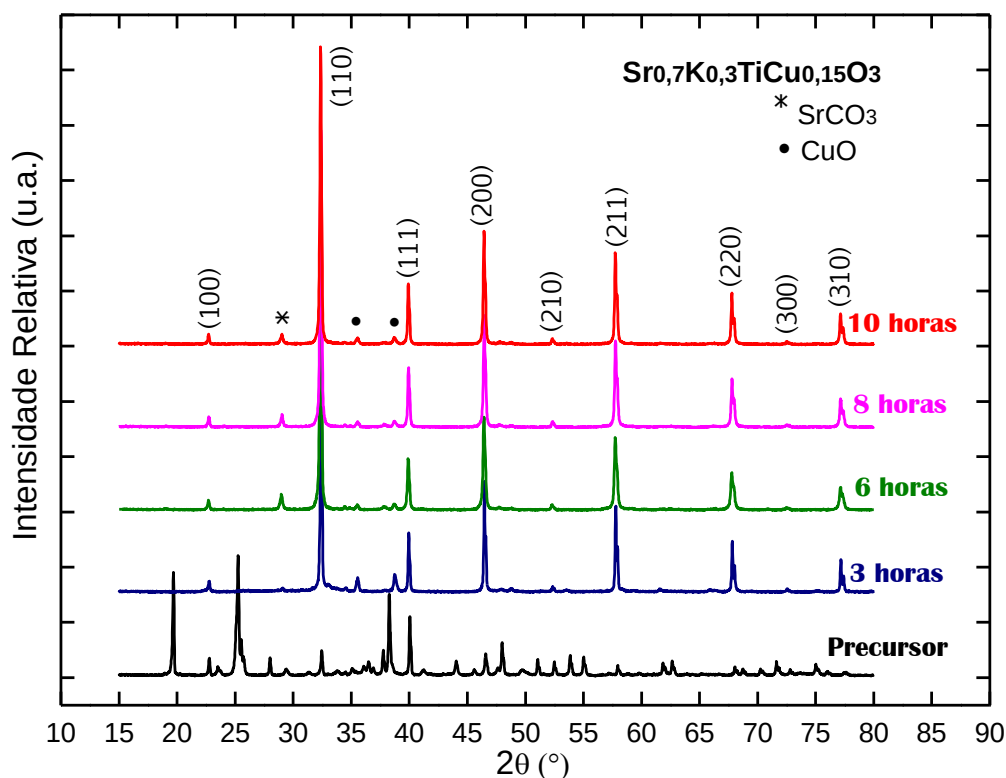
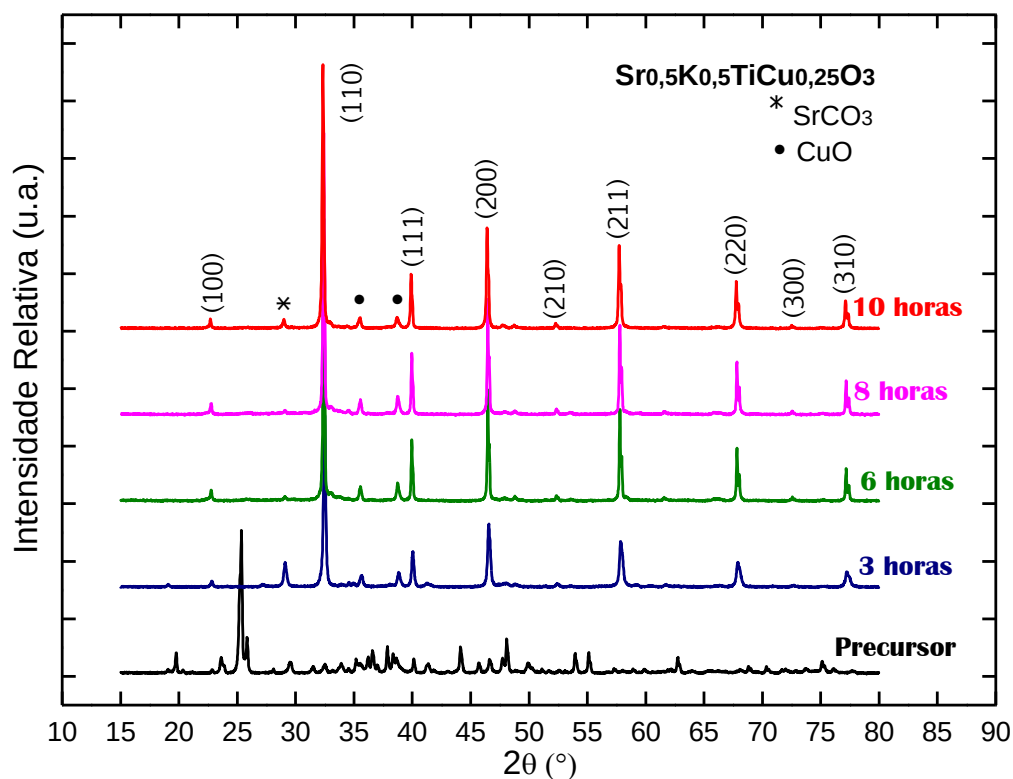


Figura 35: Difratogramas de raios X do pó precursor da solução sólida de $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, sem tratamento térmico e tratado termicamente entre 950°C , por 3, 6, 8 e 10 horas, em atmosfera de ar.



A partir das Figuras 34 e 35 observa-se um aumento na definição das linhas de difração, com o aumento do tempo de tratamento térmico. Porém, mesmo com o tratamento térmico do pó precursor por 10 horas, as soluções sólidas de $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ ainda apresentam linhas extras nas regiões de 29° , $35,5^\circ$ e $38,8^\circ$, relacionadas à formação das fases secundárias de tenorita (CuO monoclínico) e carbonato de estrôncio (SrCO_3), identificadas pelas fichas JCPDS: 02-1041 e 05-0418, respectivamente. Ainda, observa-se que acima de 6 horas de tratamento térmico, não é observada

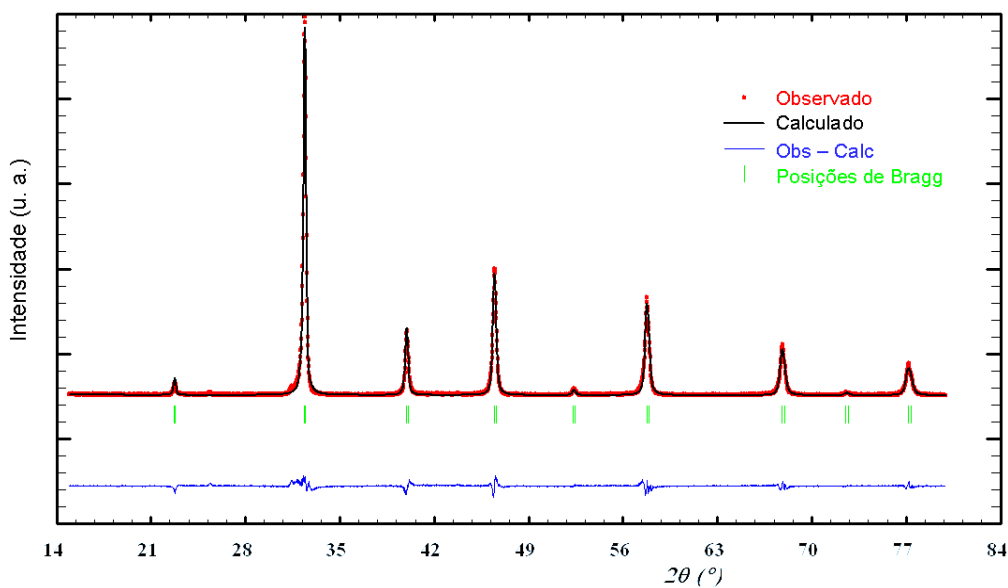
mudança significativa nos difratogramas de raios X do pó precursor das soluções sólidas de $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$.

4.3 Refinamento Estrutural do SrTiO_3

Os parâmetros estruturais do pó de SrTiO_3 foram determinados a partir do refinamento pelo método de Rietveld, utilizando a plataforma *WinPlotr* da Suite *FullProf*. A difração de raios X foi indexada com base na unidade de célula cúbica. O refinamento estrutural foi realizado considerando o grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (221).

A Figura 36 mostra o Gráfico de Rietveld obtido após refinamento estrutural utilizando o programa *FullProf*, para o pó precursor do SrTiO_3 calcinado a 900°C por 3 horas, em atmosfera de ar.

Figura 36: Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do SrTiO_3 calcinado a 900°C por 3 horas, em atmosfera de ar.



De acordo com o gráfico de Rietveld, uma boa correlação do ajuste, entre a curva teórica e experimental, foi obtida para o pó precursor calcinado a 900° C por 3 horas. A pequena variação ao longo do ângulo de difração 2θ confirma a formação do pó de SrTiO_3 monofásico e cristalino. Os dados cristalográficos obtidos a partir do refinamento são mostrados na Tabela 6.

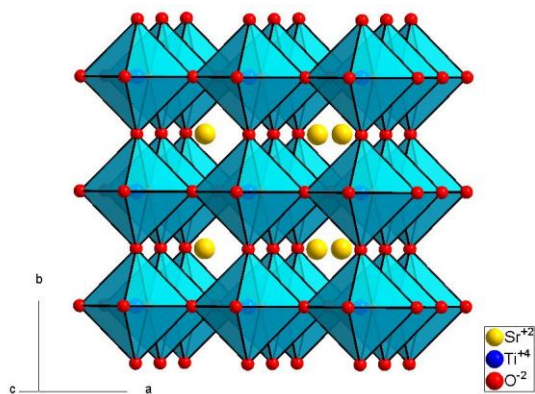
Tabela 6: Parâmetros estruturais e índices de refinamento do SrTiO_3 .

Dados Cristalográficos	
Temperatura de Calcinação	900°C
Sistema Cristalino	Cúbico
Grupo espacial	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (221)
$a = b = c$ [Å]	3,9063
V [Å ³]	59,6069
Dados Experimentais	
Temperatura (°C)	20
[CuK α] [Å]	1,5418
Monocromador	Graphite
Intervalo de medida (deg)	$15^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$
Passo (° 2θ)	0,02
Tempo de integração (s)	1,20
Índices de Refinamento	
Programa	FullProf
Número de parâmetros independentes	15
Função para nível de fundo	Polinomial-ordem 5
Função para formato de pico ($H^2 = U \tan^2\Theta + V \tan\Theta + W$)	Pseudo-Voigt
U	0,380057
V	-0,151251
W	0,059082
R_{Bragg} (%)	1,81
R_F (%)	1,29
cR_p (%)	13,2
cR_{wp} (%)	19,4
χ^2	4,177

A partir dos parâmetros cristalográficos, obtidos do refinamento estrutural pelo método de Rietveld (parâmetros de cela, grupo espacial, coordenadas atômicas e ocupação relativa), realizou-se a representação estrutural para o sistema SrTiO_3 , utilizando-se o programa Diamond 3.2®

A Figura 37 mostra a representação esquemática da estrutura hospedeira do SrTiO_3 ao longo do plano ab .

Figura 37: Representação esquemática da estrutura do Titanato de estrôncio, SrTiO_3 .



De acordo com a Figura 37 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 ^[79,61].

4.3.1 Refinamento Estrutural das Soluções Sólidas de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$

As Figuras 38, 39 e 40 mostram os Gráficos obtidos a partir do refinamento pelo método de Rietveld, das soluções sólidas de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, respectivamente.

Figura 38: Gráfico de Rietveld do pó precursor do $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, calcinado a 900°C por 3 horas.

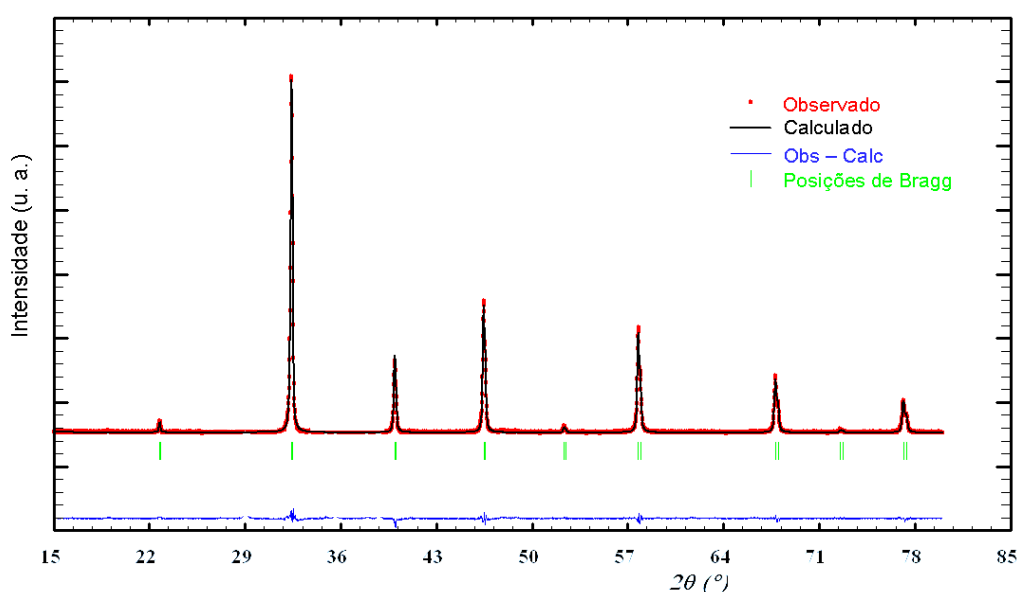


Figura 39: Gráfico de Rietveld do pó precursor do $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$, calcinado a 950°C por 6 horas.

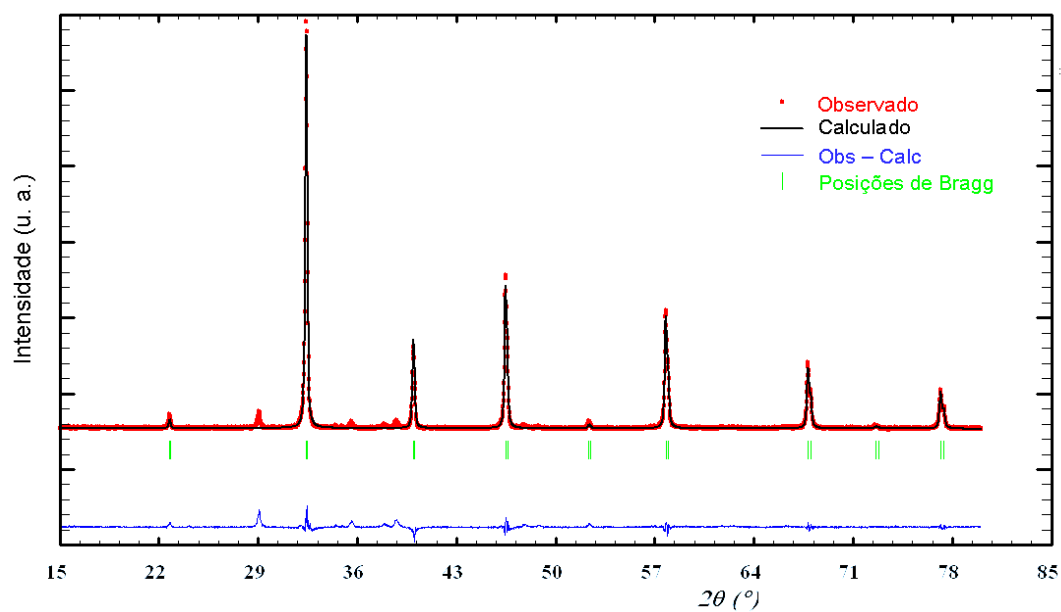
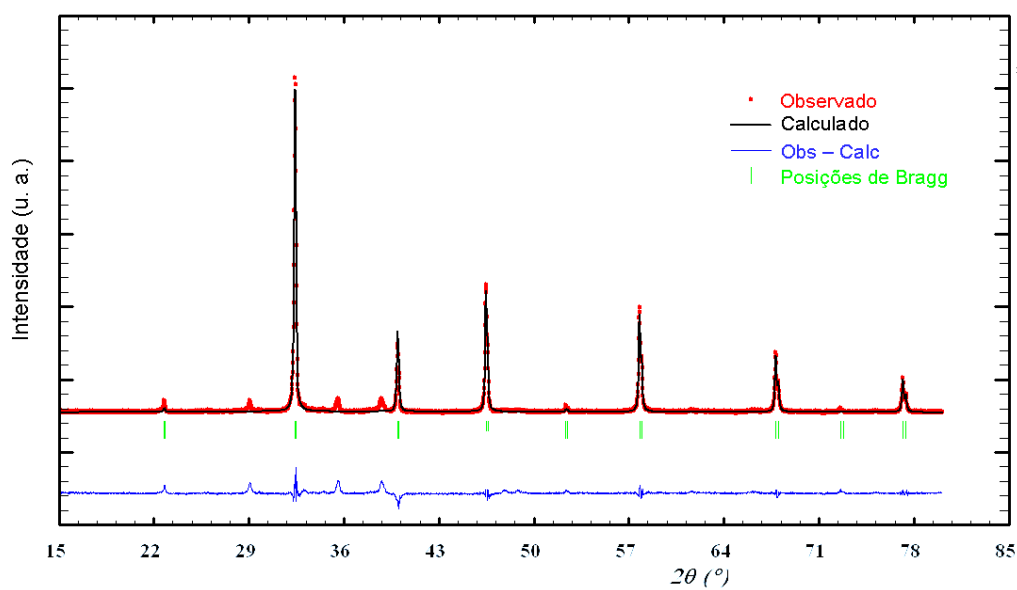


Figura 40: Gráfico de Rietveld do pó precursor do $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, calcinado a 950°C por 6 horas.



De acordo com o gráfico de Rietveld, uma boa correlação do ajuste do perfil, entre a curva teórica e experimental, foi obtida para os pós precursores do SrTiO_3 e $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, calcinados a 900°C por 3 horas. A pequena variação ao longo do ângulo de difração confirma a formação das soluções sólidas de SrTiO_3 e $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, monofásicas e cristalinas.

Para as soluções sólidas do $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, observou-se uma menor correlação entre a curva teórica e experimental, devido a presença das 2 fases secundárias, como mostrado na Figura 32 e 33, respectivamente.

Os parâmetros cristalográficos calculados a partir dos refinamentos são listados na Tabela 7.

Tabela 7: Parâmetros estruturais e índices de refinamento dos pós precursores das soluções sólidas de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, calcinado a 900° C por 3 horas e dos pós precursores do $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, calcinados a 950° C por 6 horas, em atmosfera de ar.

Dados Cristalográficos				
Composto	SrTiO_3	$\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$	$\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$	$\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$
Temperatura de Calcinação	900° C	900° C	950° C	950° C
Sistema Cristalino	Cúbico	Cúbico	Cúbico	Cúbico
Grupo Espacial	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (n°221)	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (n°221)	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (n°221)	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (n°221)
a=b=c [Å]	3,9063	3,9056	3,9046	3,9045
V [Å ³]	59,6069	59,5749	59,5304	59,5269
Massa molecular	183,484	180,134	178,474	175,134
Índices do Refinamento				
Programa	FullProf	FullProf	FullProf	FullProf
Função para nível de fundo	Polinomial-ordem 5	Polinomial-ordem 5	Polinomial-ordem 5	Polinomial-ordem 5
Função para formato de pico	Pseudo-Voigt	Pseudo-Voigt	Pseudo-Voigt	Pseudo-Voigt
χ^2	4,658	4,658	5,712	8,64

A Tabela 7 lista a evolução dos parâmetros de rede com a concentração em mol de cátions de cobre e potássio. De acordo com a Tabela 7 observa-se uma diminuição dos valores dos parâmetros de rede e o volume da cela unitária das soluções sólidas de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, com o aumento da concentração de cátions cobre e potássio na estrutura hospedeira do SrTiO_3 .

Considerando uma posição de rede ocupada por um cátion de raio específico, ao introduzir outro cátion de raio menor, é esperado que quanto menor o raio iônico do cátion dopante, maior o volume da cela unitária. Neste caso o Cu^{+2} possui raio iônico (0,73 Å), maior que o raio iônico do Ti^{+4} (0,61 Å), bem como o raio iônico do K^+ (1,78 Å) em relação ao do Sr^{+2} (1,44 Å) [65,66]. Assim, observa-se que a adição de íons de Cu^{+2} e K^+ na estrutura hospedeira do SrTiO_3 , provoca uma diminuição dos parâmetros de rede e do volume da cela unitária.

4.3.2 Evolução do Tamanho Médio de Cristalito dos Pós de SrTiO_3 e das Soluções Sólidas de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$

O tamanho médio de cristalito do SrTiO_3 e das soluções sólidas de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ foi 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 [67]. Os fatores instrumentais foram corrigidos utilizando o padrão de Silício (Si). A Tabela 8 mostra os valores de tamanho médio de cristalito para os pós do SrTiO_3 e das soluções sólidas de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, em função da dopagem de cátions cobre e potássio na estrutura hospedeira do SrTiO_3 , calculados pela equação de Scherrer,

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (3)$$

onde, D é o tamanho médio de cristalito, K é a constante de proporcionalidade, λ é o comprimento de onda da radiação do Cu (1,5406 Å), β é a largura a meia altura do pico corrigida e θ o ângulo correspondente à difração.

Tabela 8: Tamanho Médio de Cristalito calculado pela equação de Scherrer para o SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$.

Compostos	Tamanho Médio de Cristalito (nm)
SrTiO_3	19,30
$\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$	27,60
$\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$	30,00
$\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$	37,60

O maior tamanho médio de cristalito foi observado para solução sólida de $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$. O aumento do tamanho médio de cristalito, com o aumento da concentração de íons Cu^{+2} e K^+ na estrutura hospedeira, podem estar relacionados com o aumento dos processos de difusão e nucleação dos cristais. O aumento da concentração do dopante promoveu um aumento da anisotropia estrutural [68].

4.3.3 Evolução da Microdeformação da Rede dos Pós de SrTiO_3 e das Soluções Sólidas de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$

A microdeformação da rede cristalina dos pós precursores do SrTiO_3 e da solução sólida de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, calcinados a 900°C por 3 horas e dos pós precursores do $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, calcinados a 950°C por 6 horas, foi calculada utilizando-se a equação de Williamson-Hall [69].

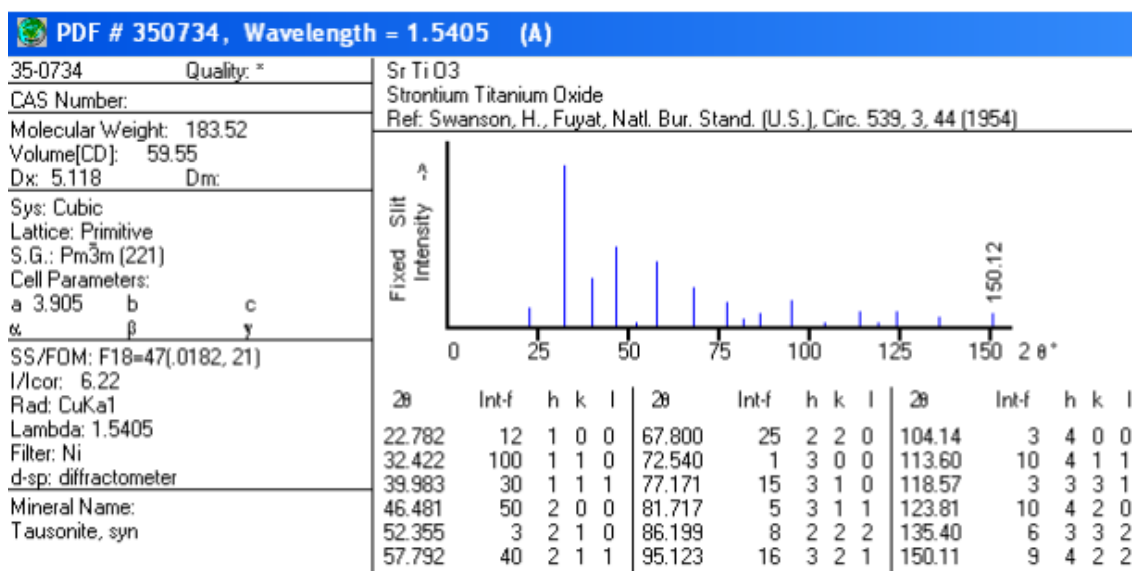
$$\beta \frac{\cos \theta}{\lambda} = 2\varepsilon \left(\frac{2\sin \theta}{\lambda} \right) + \frac{k}{D} \quad (4)$$

onde β é a largura meia altura do pico corrigida, θ o ângulo correspondente à difração, λ é o comprimento de onda da radiação do Cu (1,5406 Å), k é a

constante de proporcionalidade, D é o tamanho médio de cristalito e ε é a microdeformação da rede, que pode ser encontrada pelo coeficiente angular da reta, do gráfico de $\beta \cos \Theta / \lambda$ vs. $2 \sin \Theta / \lambda$.

O cálculo da microdeformação foi realizado considerando os planos cristalográficos ($h k l$), referente aos ângulos de difração como mostrado na Figura 41, no intervalo entre $15^\circ \leq 2\Theta \leq 80^\circ$.

Figura 41: Ficha JCPDS 35-0734 do SrTiO_3 .



Fonte: Reproduzida da referência [70].

As Figuras 42 e 43 (a) e (b) mostram os gráficos de Williamson-Hall para os pós de SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, respectivamente, considerando os planos de difração da ficha JCPDS 35-0734 do SrTiO_3 , no intervalo entre $15^\circ \leq 2\Theta \leq 80^\circ$.

Figura 42: Gráfico de Williamson-Hall no plano de difração (cte, k, 0) para: (a) SrTiO_3 , (b) $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$.

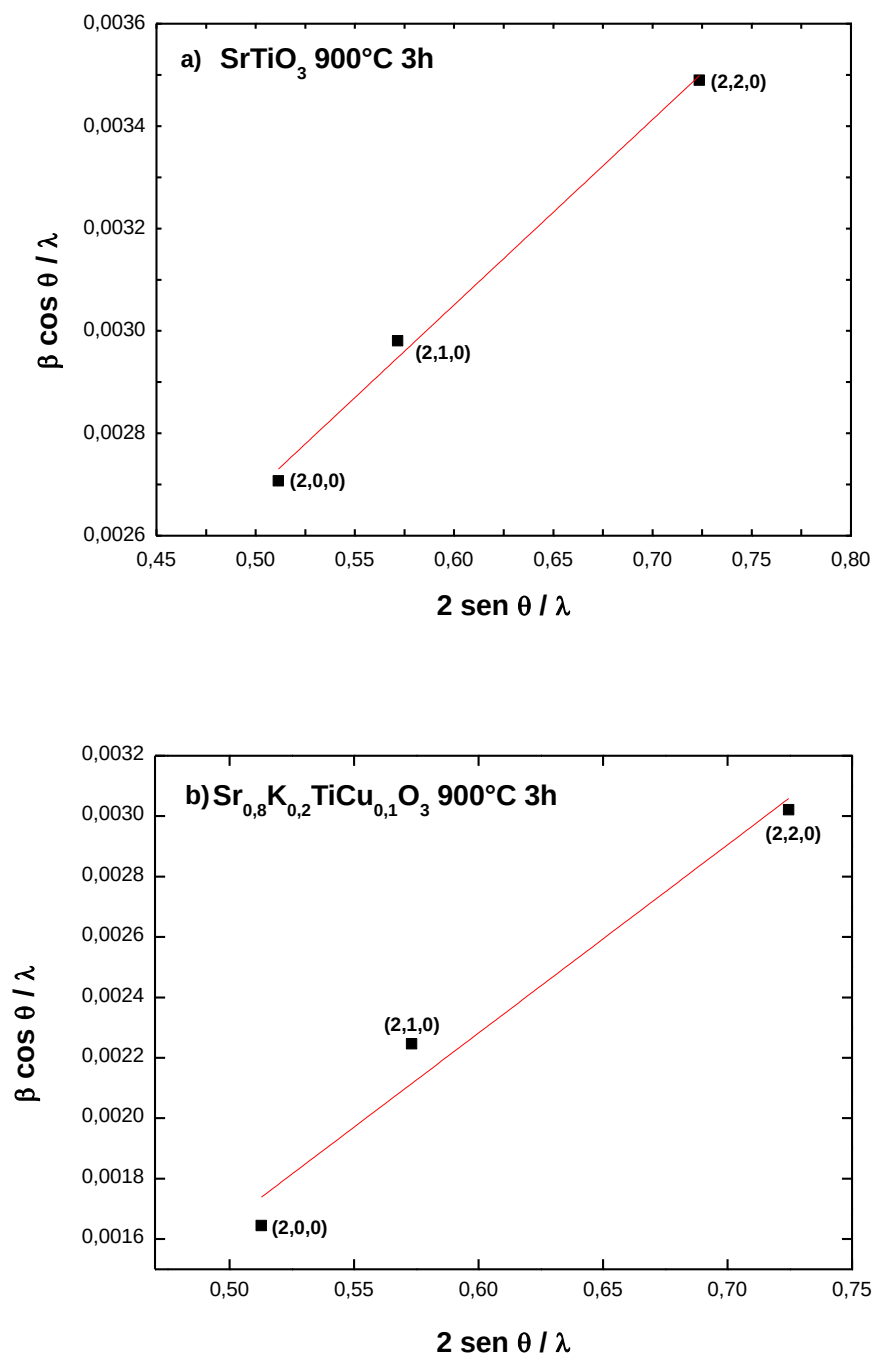
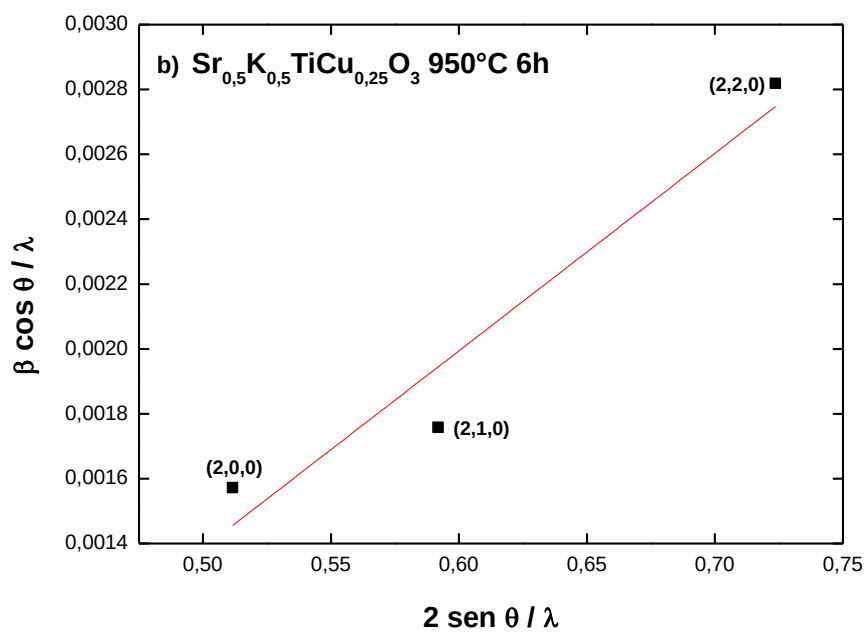
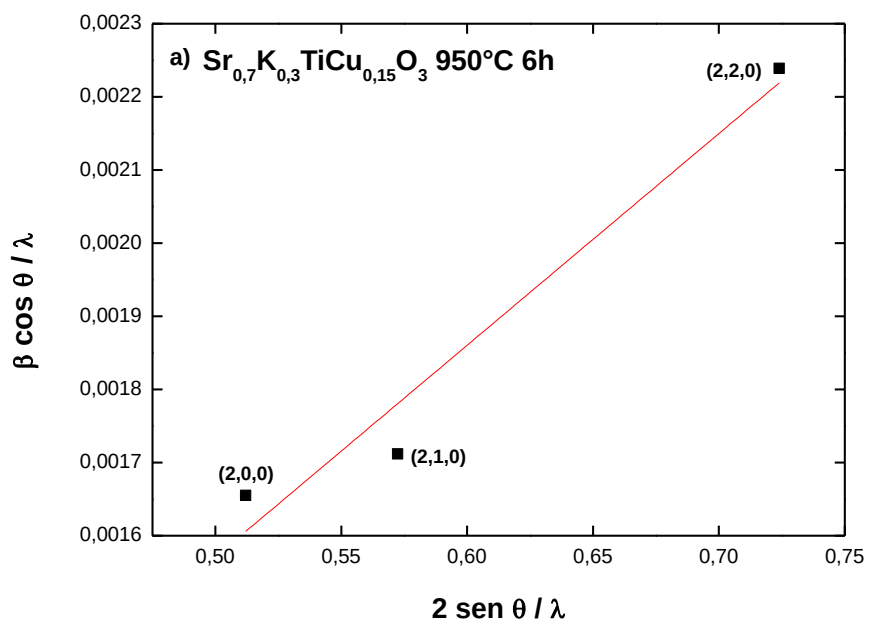


Figura 43: Gráfico de Williamson-Hall no plano de difração (cte, k, 0) para : (a) $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e (b) $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$.



A Tabela 9 lista os valores da microdeformação obtidos a partir das Figuras 42 e 43.

Tabela 9: Microdeformação média (ϵ_m) e correlação linear do gráfico de Williamson-Hall para os planos (Cte,k,0) para o SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, calcinados a 900° C e $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, calcinados a 950° C.

Compostos	ϵ_m	R (correlação linear)
SrTiO_3	0,00362	0,989
$\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$	0,00342	0,942
$\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$	0,00149	0,926
$\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$	0,00119	0,881

De acordo com a Tabela 9, o valor da microdeformação da rede mostra uma diminuição aparente com o aumento da concentração de cátions cobre e potássio na estrutura hospedeira do SrTiO_3 , devido às mudanças nos parâmetros de rede e no tamanho médio de cristalito, resultante do efeito da dopagem com tais cátions. A correlação dos pontos em torno da reta ficou acima de 0,880, indicando que os cristalitos são aproximadamente isotrópicos no tamanho ^[73].

O sinal positivo da microdeformação da rede observado para o pó de SrTiO_3 e das soluções sólidas de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ indicam uma expansão da rede cristalina ^[71,72].

Tabela 10: Tamanho de cristalito (nm), a microdeformação (%) e cristalinidade relativa (%) dos pós precursores de SrTiO_3 e das soluções sólidas de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ tratados termicamente em diferentes temperaturas por 3 horas.

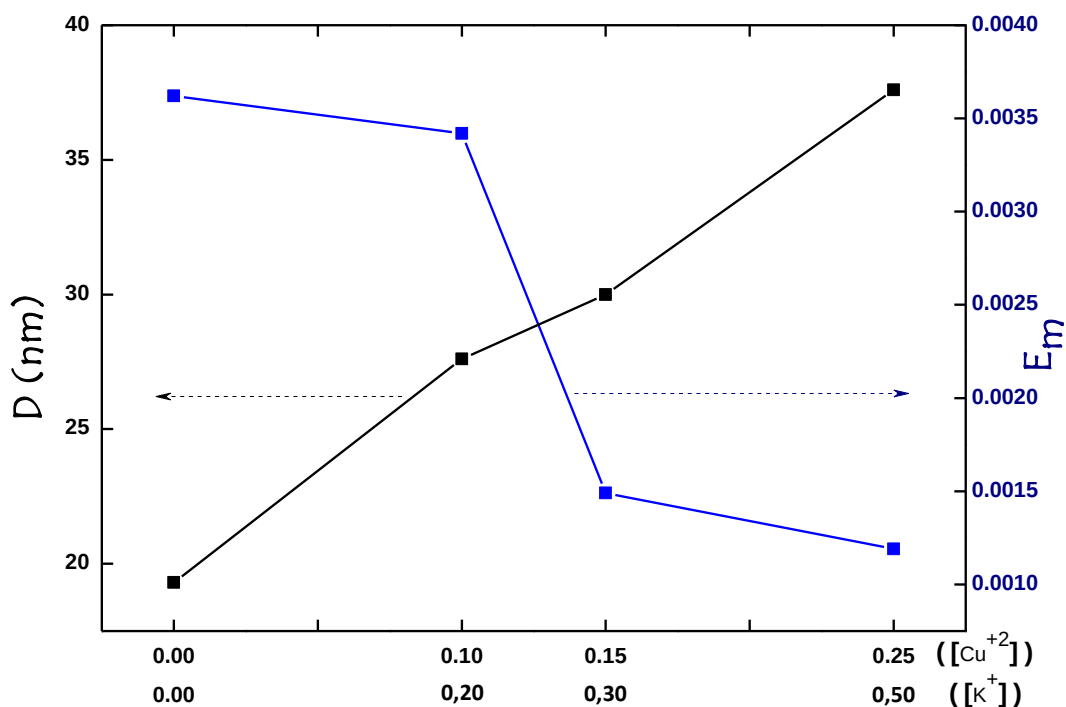
Sistemas	Temperatura de Calcinação	Tamanho de Cristalito (nm)	Microdeformação (%)	Cristalinidade Relativa (%)
SrTiO_3	500° C	17,30	1,16	50,30
$\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$		19,20	0,82	48,30
$\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$		20,60	0,59	44,10
$\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$		22,00	0,50	38,50
SrTiO_3	700° C	18,00	0,91	81,60
$\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$		19,50	0,57	69,30
$\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$		23,90	0,47	58,20
$\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$		22,70	0,23	51,40
SrTiO_3	900° C	19,30	0,36	100,00
$\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$	900° C	27,60	0,34	100,00
$\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$	950° C	30,00	0,14	87,30
$\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$	950° C	37,60	0,11	78,80

De acordo com a tabela é possível identificar que o tamanho médio de cristalito das amostras não dopadas e dopadas, aumenta segundo taxas distintas de crescimento, em função da temperatura e com a adição íons cobre e potássio na estrutura hospedeira. Processos de difusão dos cristais, assim como transições de fases, a partir do aumento da temperatura, em geral leva a mudança da simetria do grupo espacial, o que modifica o transporte de massa no cristal e provavelmente podem contribuir na evolução apresentada ^[13]. Neste trabalho a evolução da microdeformação da rede mostrou-se decrescente com o aumento da temperatura, o que é compatível com o aumento da cristalinidade e aumento do tamanho médio de cristalito dos pós. O aumento da temperatura ocasiona uma formação bem definida e alta cristalinidade relativa, o que provavelmente pode estar associado a uma possível redução dos defeitos da

rede ^[13]. Nos difratogramas de $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ foram observadas linhas de baixa intensidade relativa, que estão associadas a não cristalinidade total da fase SrTiO_3 . Estas linhas foram indexadas a partir da ficha JCPDS 35-0734 do SrTiO_3 (anexo), indicando que são decorrentes da formação de uma fase secundária.

Para melhor observação, a figura 44 mostra a correlação entre o tamanho médio de cristalito e a microdeformação média, a partir da adição de dopantes cobre e potássio na estrutura hospedeira.

Figura 44. Correlação entre o tamanho médio de cristalito (nm) e a microdeformação média (ϵ_m), sem adição de dopantes e a partir da adição de dopantes Cu e K, para o SrTiO_3 e $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, calcinados a 900°C e $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, calcinados a 950°C .



A partir da figura 44 observa-se que o tamanho médio de cristalito aumenta com o aumento da concentração de dopantes na estrutura do SrTiO_3 ,

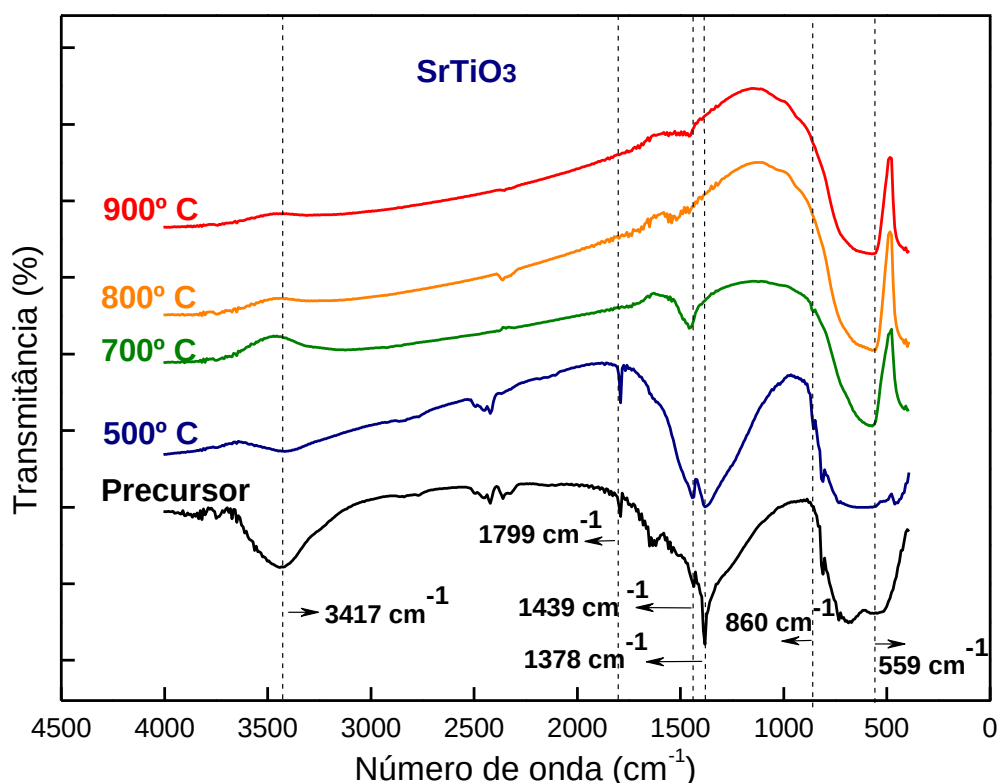
acompanhado da diminuição da microdeformação. A análise da microdeformação permite inferir que nas amostras dopadas, as tensões dentro da rede cristalina são menores, uma vez que os dopantes apresentam raios iônicos diferentes ^[73].

4.4 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho

4.4.1 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho para o Pó Precursor do SrTiO₃, Calcinado em Diferentes Temperaturas por 3 horas

A Figura 45 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho da estrutura hospedeira do SrTiO₃, sem tratamento térmico (pó precursor) e tratados termicamente a diferentes temperaturas por 3 horas, no intervalo de número de onda de 400 a 4000 cm⁻¹.

Figura 45: Espectro de absorção na região do infravermelho do pó precursor do SrTiO_3 , sem tratamento térmico (precursor) e calcinado nas temperaturas de 500°C , 700°C , 800°C e 900°C por 3 horas.



A Figura 45 mostra que em todos os espectros observam-se bandas de moderadas intensidades em torno de 3400 cm^{-1} , relacionados com os modos vibracionais de estiramento simétrico ($\nu_s \text{ O-H}$), que podem ser atribuídas a moléculas de água, provavelmente adsorvidas na superfície dos pós. À medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta observa-se que essas bandas diminuem de intensidade. Observam-se também bandas de moderadas intensidades, em torno de 2350 cm^{-1} , associadas às vibrações de estiramento simétrico do dióxido de carbono ($\nu_s \text{ C=O}$), presente na atmosfera de medida. No intervalo de 1378 a 1800 cm^{-1} , as bandas de pequena intensidade, podem ser associadas às vibrações de estiramentos simétricos das ligações

$\nu_s(\text{C}=\text{O})$, $\nu_s(\text{C}-\text{O})$ e $\nu_s(\text{C}-\text{C})$, o que indica uma pequena fração de matéria orgânica não decomposta do pó precursor. Foi possível observar que essas vibrações diminuem de intensidade com o aumento da temperatura de tratamento térmico dos pós precursores. Ainda, os espectros mostram bandas de fortes intensidades abaixo de 1000 cm^{-1} , característica do SrTiO_3 . No intervalo entre 400 e 900 cm^{-1} pode ser observado bandas de absorção referentes às ligações $\text{Ti}-\text{O}-\text{Sr}$ e $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$, característica do grupo dos titanato [74,79,80]. Com o aumento da temperatura de calcinação do pó precursor pode-se observar uma diminuição da banda em torno de 860 cm^{-1} , a qual sofre uma interferência dos grupos carbonatos, relacionada às deformações angulares fora do plano $\delta(\text{CO}_3)$ [75]. Assim, com a decomposição dos grupos carbonatos para $T > 700^\circ\text{C}$, observado a partir da análise térmica e da difração de raios X, a banda de vibração em torno de 860 cm^{-1} diminui de intensidade e se desloca para maior número de onda para os sistemas dopados com cobre e potássio.

4.4.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho para os Pós Precursores das Soluções Sólidas de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, Calcinados em Diferentes Temperaturas por 3 horas

As Figuras 46, 47 e 48 mostram os espectros de absorção na região do infravermelho das soluções sólidas do $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, respectivamente, sem tratamento térmico (pó precursor) e tratados termicamente a diferentes temperaturas por 3 horas, no intervalo de número de onda de 400 a 4000 cm^{-1} .

Os espectros mostram bandas com fortes intensidades no intervalo de 1378 a 1800 cm^{-1} , a baixa temperatura, que podem ser associadas às ligações $\nu_s(\text{C}=\text{O})$, $\nu_s(\text{C}-\text{O})$ e $\nu_s(\text{C}-\text{C})$ [75,76,77,78], o que indica uma pequena fração de matéria orgânica não decomposta do pó precursor até 700°C . Acima desta temperatura não se observa bandas relacionadas a compostos orgânicos. As bandas observadas abaixo de 1000 cm^{-1} são características da ligação metal-oxigênio [79,80].

Figura 46: Espectro de absorção na região do infravermelho do pó precursor de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$ sem tratamento térmico (precursor), e calcinado nas temperaturas de 500° C, 700° C, 800° C e 900° C por 3 horas.

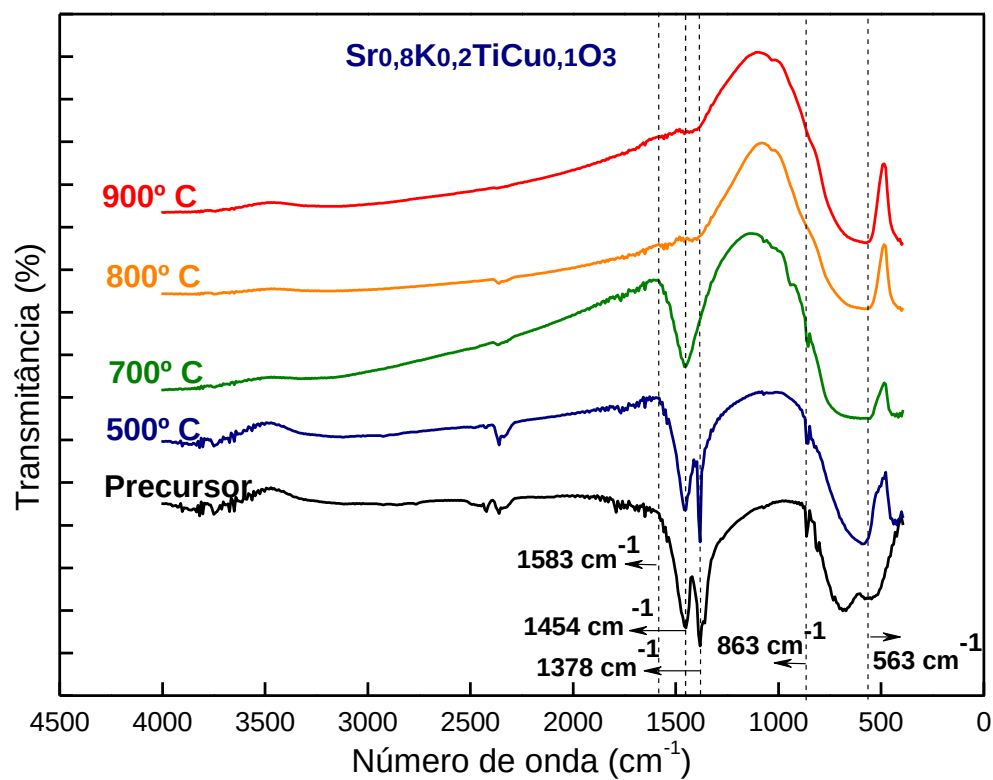


Figura 47: Espectro de absorção na região do infravermelho do pó precursor do $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$, sem tratamento térmico (precursor), e calcinado nas temperaturas de 500° C, 700° C, 800° C, 900° C e 950° C por 3 horas.

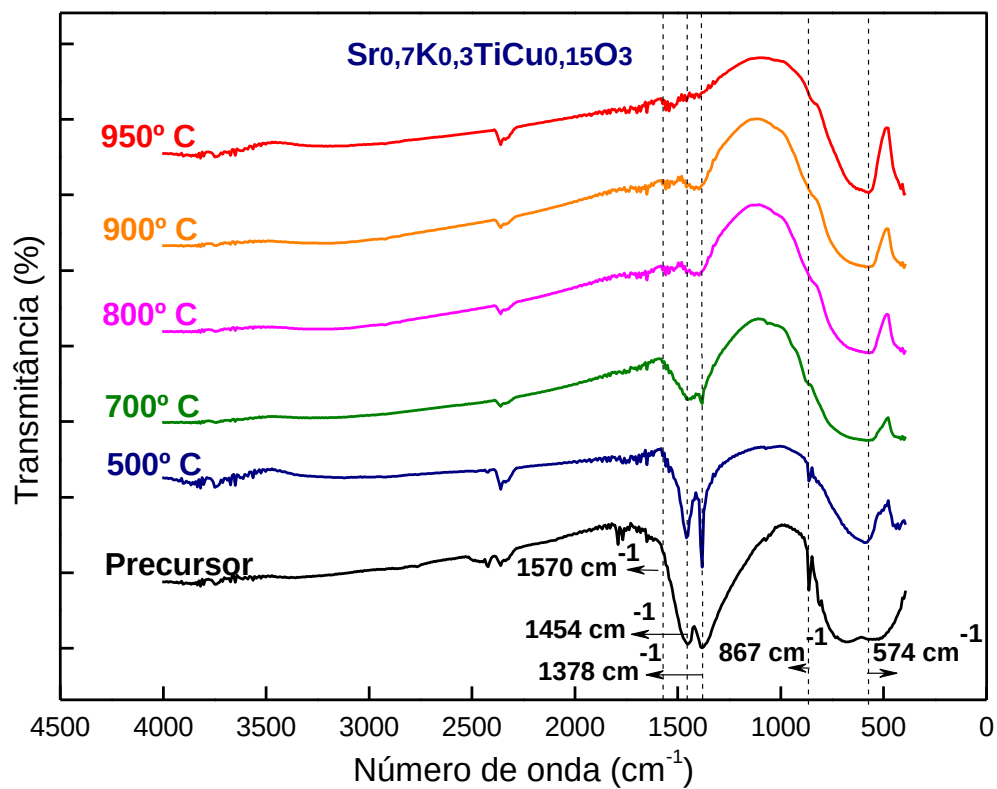
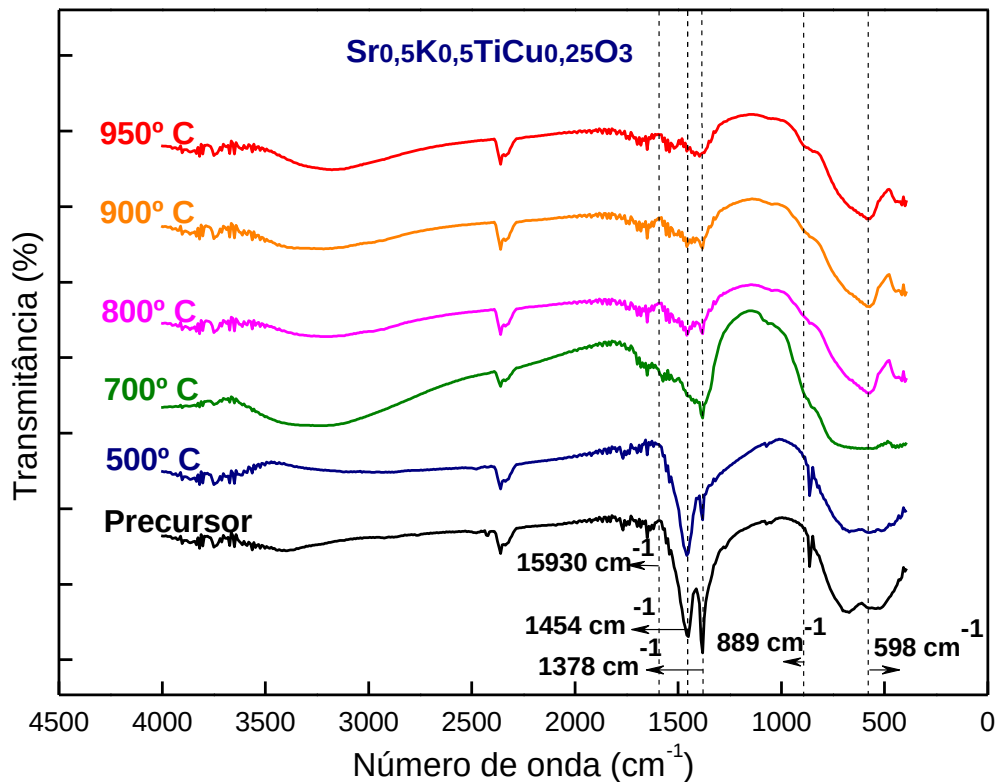


Figura 48: Espectro de absorção na região do infravermelho do pó precursor do $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ sem tratamento térmico (precursor), e calcinado nas temperaturas de 500° C, 700° C, 800° C, 900° C e 950° C por 3 horas.



A partir das análises das Figuras 46, 47 e 48 é possível notar que para os pós precursores dos sistemas $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, calcinados em temperaturas abaixo de 800° C, não apresentam bandas definidas, características das ligações metal oxigênio ^[74], indicando assim, de acordo com os resultados obtidos por difração de raios X, que a completa formação da fase do titanato de estrôncio não ocorreu abaixo desta temperatura. No entanto, com o aumento da concentração de íons Cu^{+2} e K^+ na estrutura hospedeira do SrTiO_3 observa-se um deslocamento das bandas relacionados ao Ti-O-Sr e Ti-O-Ti, ^[82] para maior número de onda, o que indica a

substituição dos cátions na rede cristalina e formação da estrutura perovskita dupla.

Tabela 11: Atribuição tentativa das bandas de absorção na região do infravermelho para o SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$.

Bandas de absorção (cm^{-1})	Atribuição
496-889	ν_s Ti-O-Sr e / ou Ti-O-Ti
1378 – 1799	$\nu_s(\text{C}=\text{O})$, $\nu_s(\text{C}-\text{O})$ $\nu_s(\text{C}-\text{H})$
2320 – 2390	ν_s (C=O)
3000 a 3800	ν_s (O-H) provenientes

* ν_s indica estiramento simétrico, ν_{as} estiramento antissimétrico ^[82].

Para melhor visualizar os deslocamentos das bandas, na região de baixo número de onda, relacionados às ligações metal-oxigênio, é mostrado na Figura 48 os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho do SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, em uma faixa espectral ampliada entre 400 a 900 cm^{-1} .

As posições das bandas de absorção, associadas ao SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, estão listadas na tabela 12.

Figura 49: Espectro de absorção na região do infravermelho do SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, com a inserção da região ampliada entre 400 e 900 cm^{-1} .

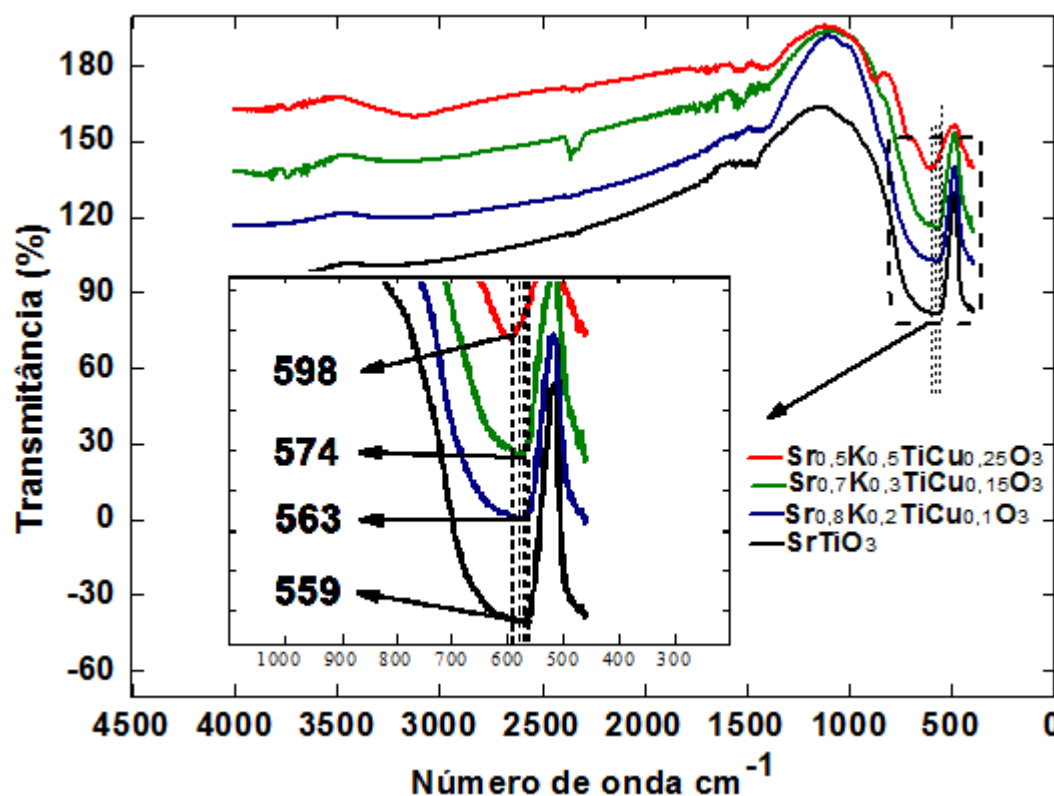


Tabela 12: Posição das bandas vibracionais de absorção do SrTiO_3 e das soluções sólidas de $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ características das ligações Ti-O e Ti-O-Ti.

Estrutura	Número de onda (cm^{-1})
SrTiO_3	559
$\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$	563
$\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$	574
$\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$	598

A partir dos dados da Tabela 12 observa-se um deslocamento das bandas características das ligações Ti-O e Ti-O-Ti ^[81] para regiões de maior número de onda, com o aumento da concentração de cátions cobre e potássio na estrutura hospedeira. As bandas mais estreitas e de baixa intensidade deslocam-se para regiões de maior número de onda, em torno de 559 a 598 cm⁻¹. Essas bandas são atribuídas aos modos vibracionais de estiramentos simétricos (Ti-O) ^[74] e (Ti-O-Ti) ^[82]. O deslocamento dessas bandas para a região de maior número de onda, nos espectros das soluções sólidas, mostra que as ligações entre cátions titânio e oxigênio apresentam-se mais longas em relação estrutura hospedeira do SrTiO₃. Este fato pode ser relacionado com o aumento do caráter covalente da ligação Ti-O, com o aumento da concentração de íons Cu⁺².

4.5 Análise Microestrutural do Pó de SrTiO₃ e de Suas Soluções Sólidas Sr_{0,8}K_{0,2}TiCu_{0,1}O₃, Sr_{0,7}K_{0,3}TiCu_{0,15}O₃ e Sr_{0,5}K_{0,5}TiCu_{0,25}O₃

A análise microestrutural dos pós precursores de SrTiO₃ e de suas soluções sólidas de Sr_{0,8}K_{0,2}TiCu_{0,1}O₃, Sr_{0,7}K_{0,3}TiCu_{0,15}O₃ e Sr_{0,5}K_{0,5}TiCu_{0,25}O₃, calcinados a 900° C por 3 horas, foi feita utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV), como mostrado nas Figuras 49 ((a),(b)) e 50 ((a) ,(b)), respectivamente.

As micrografias mostram a presença de partículas nanométricas ^[83], entre 30 e 50 nm, indicando coalescência de nanopartículas e o desenvolvimento de agregados.

Figura 50: Micrografias dos pós de: (a) SrTiO_3 e (b) $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, calcinados a 900°C por 3 horas.

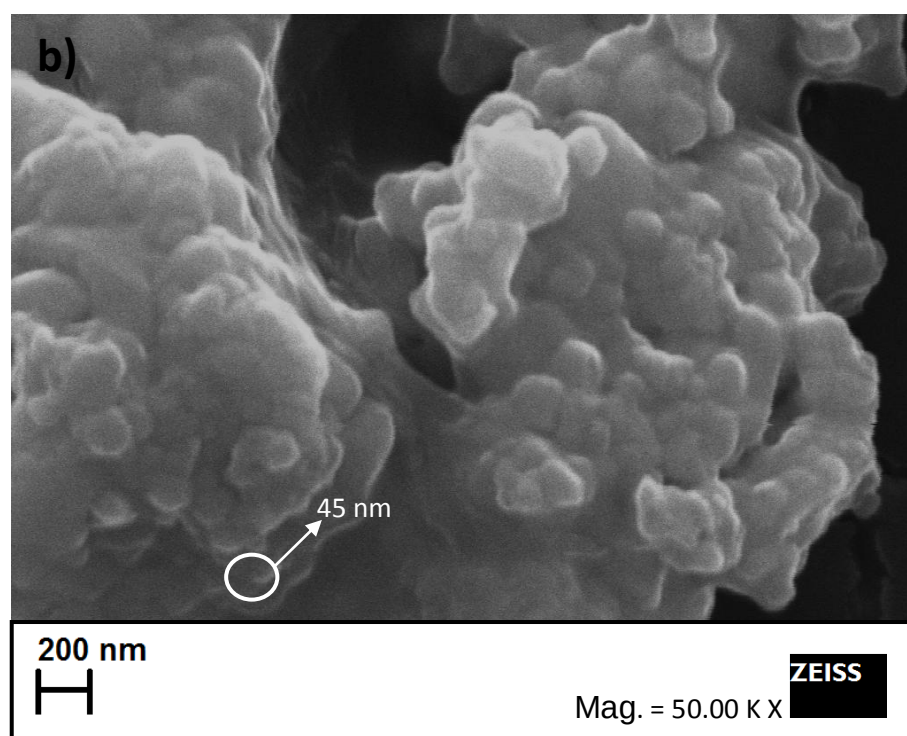
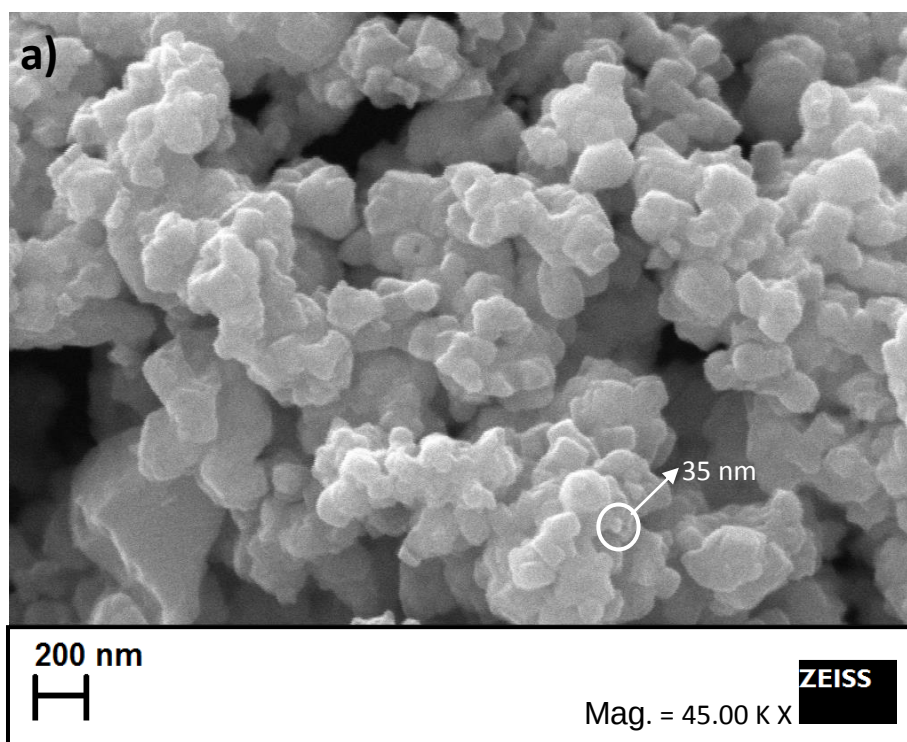
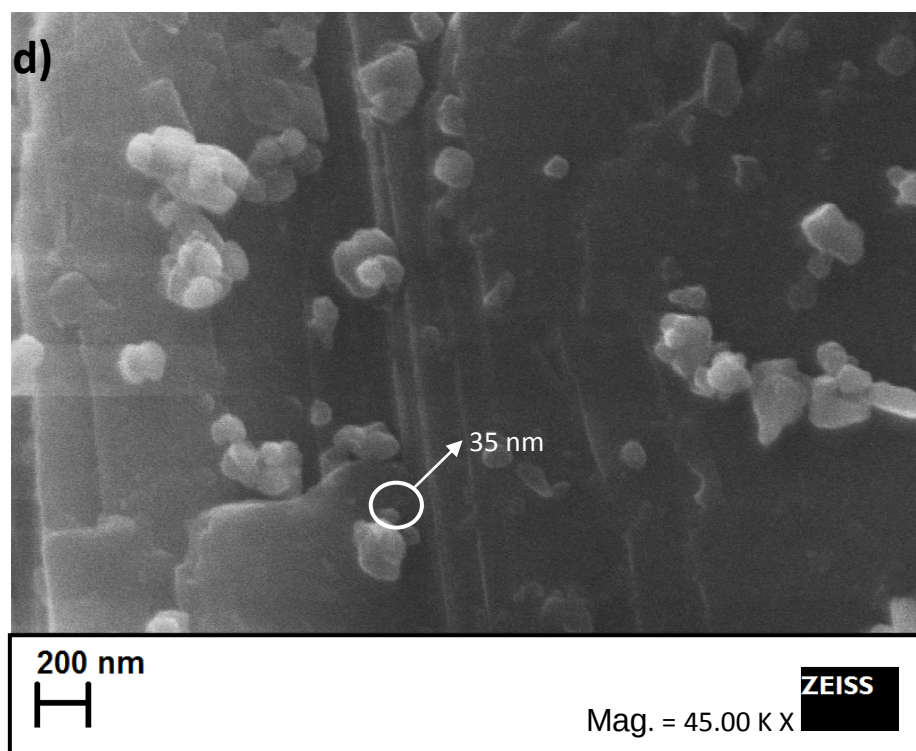
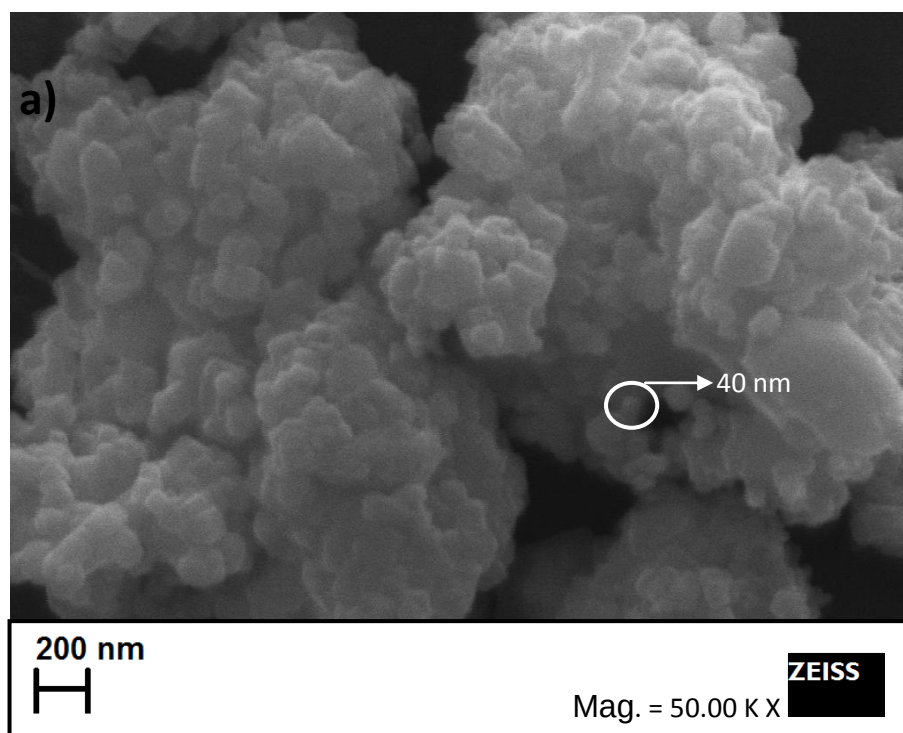


Figura 51: Micrografias dos pós de (a) $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e (b) $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, calcinados a 900°C por 3 horas.



4.6 Análise do Potencial Catalítico dos Pós de SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$.

Para os testes catalíticos dos nanopós de titanato de estrôncio, na produção de biodiesel, partiu-se da reação de transesterificação etílica do óleo de soja refinado comercial.

Neste trabalho realizou-se inicialmente os testes catalíticos dos pós de SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, a partir da reação de transesterificação etílica do óleo de soja comercial, utilizando 5% em massa de catalisador em relação ao óleo de soja com tempo reacional de 8 horas.

A tabela 13 lista os valores obtidos das massas de glicerol e das frações de biodiesel, utilizando 5% em massa de catalisador em relação ao óleo de soja e tempo reacional de 8 horas.

Tabela 13: Massa (g) de glicerol e das frações biodiesel preparadas com os catalisadores de SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ utilizando 5% em massa de catalisador em relação ao óleo de soja e tempo reacional de 8 horas.

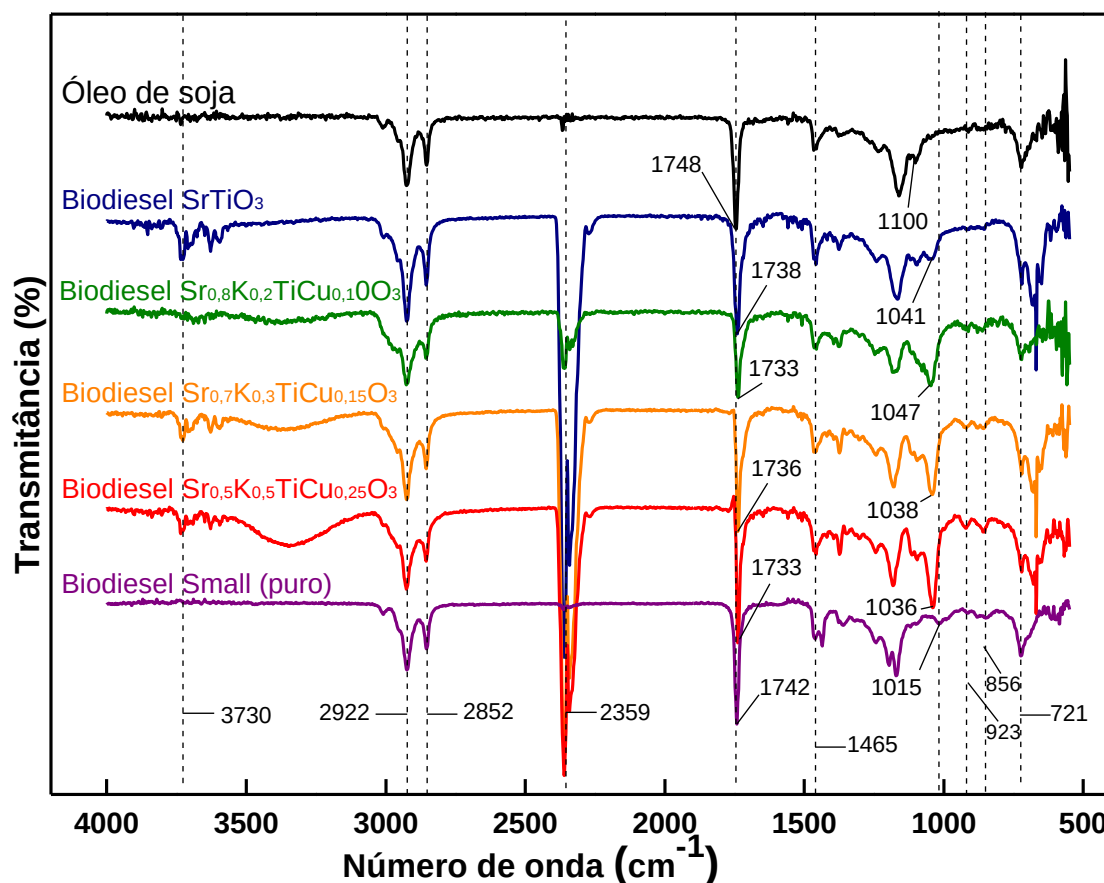
Catalisador	Massa Óleo (g)	Massa Glicerol (g)	Massa Biodiesel (g)
SrTiO_3 ,	27,34	0,77	26,40
$\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$	27,45	0,95	26,35
$\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$	27,37	1,84	26,10
$\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$	27,30	1,98	26,60

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. Por essas características, a espectroscopia na região do IV tem sido uma técnica escolhida para quantificação de biodiesel ^[84].

Para quantificar o rendimento de ésteres etílicos obtido, a partir da reação de transesterificação, realizou-se a caracterização do biodiesel obtido por espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

A Figura 52 mostra as bandas obtidas no espectro do óleo de soja e as bandas obtidas após a reação de síntese do biodiesel, utilizando nanocatalisadores sólidos de estrutura perovskita com as seguintes estequiometrias: SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, com tempo reacional de 8 horas utilizando 5% em massa do catalisador em relação a massa do óleo. Para comparação, nesta mesma figura, também é mostrado o espectro do óleo de soja comercial utilizado na reação e biodiesel puro da *Smaal*.

Figura 52: Espectros de absorção na região do infravermelho de óleo de soja comercial, biodiesel puro e biodiesel obtido na presença de SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ como catalisadores.



A partir dos espectros de absorção na região do infravermelho apresentados na Figura 51, pode-se observar a semelhança química existente entre os triglicerídeos constituintes do óleo de soja e do produto reacional, composto de ésteres etílicos. Os espectros mostram bandas fracas de absorção na região de 3730 cm^{-1} , atribuídas às vibrações de estiramentos simétricos da ligação (ν_s O-H) dos grupos hidroxila do glicerol, indicando que uma pequena fração deste produto estariam presentes no espectro do biodiesel. As bandas

com elevada intensidade na região de 2922 cm^{-1} e 2852 cm^{-1} , referem-se respectivamente, aos modos de vibrações de estiramentos antissimétricos ($\nu_{as}\text{ CH}_2$) e simétricos ($\nu_s\text{ CH}_2$), de grupos metileno. A banda de forte intensidade na região de 2350 cm^{-1} aparece em todas as amostras e está associada às vibrações de estiramentos simétrico do dióxido de carbono ($\nu_s\text{ C=O}$), presente na atmosfera de medida. As bandas com intensidades moderadas entre 1748 cm^{-1} e 1733 cm^{-1} , podem ser associadas às vibrações de estiramentos antissimétricos do grupamento funcional de ésteres ($\nu_{as}[\text{CH}_2(\text{C=O})\text{OCH}_3]$) ^[85,86]. Ainda, pequenos deslocamentos dessas bandas, para regiões de menor número de onda, 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* ^[87,88]. A banda de intensidade moderada, que apareceu em 1465 cm^{-1} , foi atribuída às deformações angulares simétricas no plano de grupos metileno ($\delta_s\text{ CH}_2$).

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 1036 a 1042 cm^{-1} . Estas bandas de absorção estão relacionadas às vibrações de estiramentos antissimétricos da ligação acoplada ($\nu_{as}\text{ C-O-C}$) de ésteres de álcoois primários ^[85,86], indicando que ocorreu a transesterificação do óleo de soja em *biodiesel*. Outra observação nos espectros do *biodiesel* são as bandas em 923 cm^{-1} e 856 cm^{-1} , com fraca intensidade, sendo atribuída às vibrações de estiramentos simétricos da ligação carbono-oxigênio ($\nu_s\text{ C-O-C}$) de ésteres etílicos. Essas bandas não foram observadas nos espectros dos triglicerídeos do óleo de soja, pois são bandas características dos ésteres etílicos ^[89]. A banda com fraca intensidade em 721 cm^{-1} foi atribuída a deformações angulares antissimétricas fora do plano ($\delta_{as}\text{ CH}_2$), na qual todos os grupos metilenos se deformaram em fase.

As tabelas 14 e 15 listam os espectros do óleo de soja, *biodiesel* puro *Small* e dos *biodieseis* obtidos na presença dos catalisadores de SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, com tempo reacional de 8 horas e massa do catalisador de 5% em relação ao óleo de soja.

Tabela 14: Atribuição das bandas de absorção na região do infravermelho em (cm^{-1}), do óleo de soja, biodiesel puro da *Small* e dos biodieseis obtidos na presença dos catalisadores de SrTiO_3 e $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$, com tempo reacional de 8 horas e massa do catalisador de 5% em relação ao óleo de soja.

Óleo de soja	Biodiesel SrTiO_3	Biodiesel $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$	Biodiesel <i>Small</i> (Puro)	Intensidade	Atribuição
-	3730	3722	-	Fraca	ν_s O-H
2926	2926	2926	2926	Muito forte	ν_{as} CH_2
2850	2855	2855	2852	Muito forte	ν_s CH_2
2359	2359	2359	2359	Muito forte	ν_s C=O
1748	1738	1733	1742	Moderada	ν_{as} {(C=O)O}
1465	1458	1457	1461	Moderada	δ_s CH_2
1100	1041	1047	1042	Moderada	ν_{as} C-O-C
-	-	923	-	Fraca	ν_s C-O-C
-	855	856	856	Fraca	ν_s C-O-C
721	721	721	721	Moderada	δ_{as} CH_2

ν_s Estiramentos simétricos, ν_{as} Estiramentos antissimétrico, δ_s Deformações angulares simétricas no plano e δ_{as} Deformações angulares antissimétricas fora do plano.

Tabela 15: Atribuição das bandas de absorção na região do infravermelho em (cm^{-1}) do óleo de soja, biodiesel puro da *Small* e dos biodieseis obtidos na presença dos catalisadores de $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, com tempo reacional de 8 horas e massa do catalisador de 5% em relação ao óleo de soja.

Biodiesel $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$	Biodiesel $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$	Biodiesel Small (Puro)	Intensidade	Atribuição
3731	3732	-	Fraca	ν_s O-H
2926	2926	2926	Muito forte	ν_{as} CH_2
2855	2855	2852	Muito forte	ν_s CH_2
2359	2359	2359	Muito Forte	ν_s C=O
1736	1733	1742	Muito forte	ν_{as} $\{(\text{C}=\text{O})\text{O}\}$
1461	1457	1461	Moderada	δ_s CH_2
1038	1036	1042	Moderada	ν_{as} C-O-C
923	923	-	Fraca	ν_s C-O-C
856	856	856	Fraca	ν_s C-O-C
721	721	721	Moderada	δ_{as} CH_2

ν_s Estiramentos simétricos, ν_{as} Estiramentos antissimétrico, δ_s Deformações angulares simétricas no plano e δ_{as} Deformações angulares antissimétricas fora do plano.

Com o intuito de investigar a influência da porcentagem em massa de catalisador na reação de transesterificação, variou-se a massa do catalisador em 10% e 15% em relação ao óleo comercial utilizado. Com tempo reacional de 8 horas. Os dados obtidos foram listados nas tabelas: 16 e 17.

Tabela 16: Massa (g) de glicerol e das frações biodiesel preparadas com os catalisadores de SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, com massa de 10% em relação ao óleo de soja e tempo reacional de 8 horas.

Catalisador	Massa Óleo (g)	Massa Glicerol (g)	Massa Biodiesel (g)
SrTiO_3 ,	27,20	1,10	26,45
$\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$	27,15	1,15	26,20
$\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$	27,35	2,00	26,34
$\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$	27,05	2,37	26,50

Tabela 17: Massa (g) de glicerol e das frações biodiesel preparadas com os catalisadores de SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, com massa de 15% em relação ao óleo de soja e tempo reacional de 8 horas.

Catalisador	Massa Óleo (g)	Massa Glicerol (g)	Massa Biodiesel (g)
SrTiO_3 ,	27,10	1,12	26,50
$\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$	27,15	1,45	26,18
$\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$	27,12	2,65	26,40
$\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$	27,10	3,36	26,75

De acordo com os dados listados nas Tabelas 13, 16 e 17, a utilização de 15% em massa do catalisador, com estequiometria $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, e tempo reacional de 8 horas, apresenta maior atividade nas reações de transesterificação, produzindo mais glicerol. Dessa forma, no intuito de otimizar o tempo reacional, partindo do catalisador com estequiometria $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ em 15% em massa, foi investigado neste trabalho a reação de transesterificação, variando-se os tempos entre 1, 2, 3, 4, 6, 8, 12 e 24, horas, a partir de alíquotas coletadas em cada tempo, respectivamente. Os dados obtidos foram listados na tabela 18.

Tabela 18: Lista de frações de glicerol e biodiesel em função do tempo de reação, contendo $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, como potencial catalisador, com 15% em massa em relação a massa do óleo.

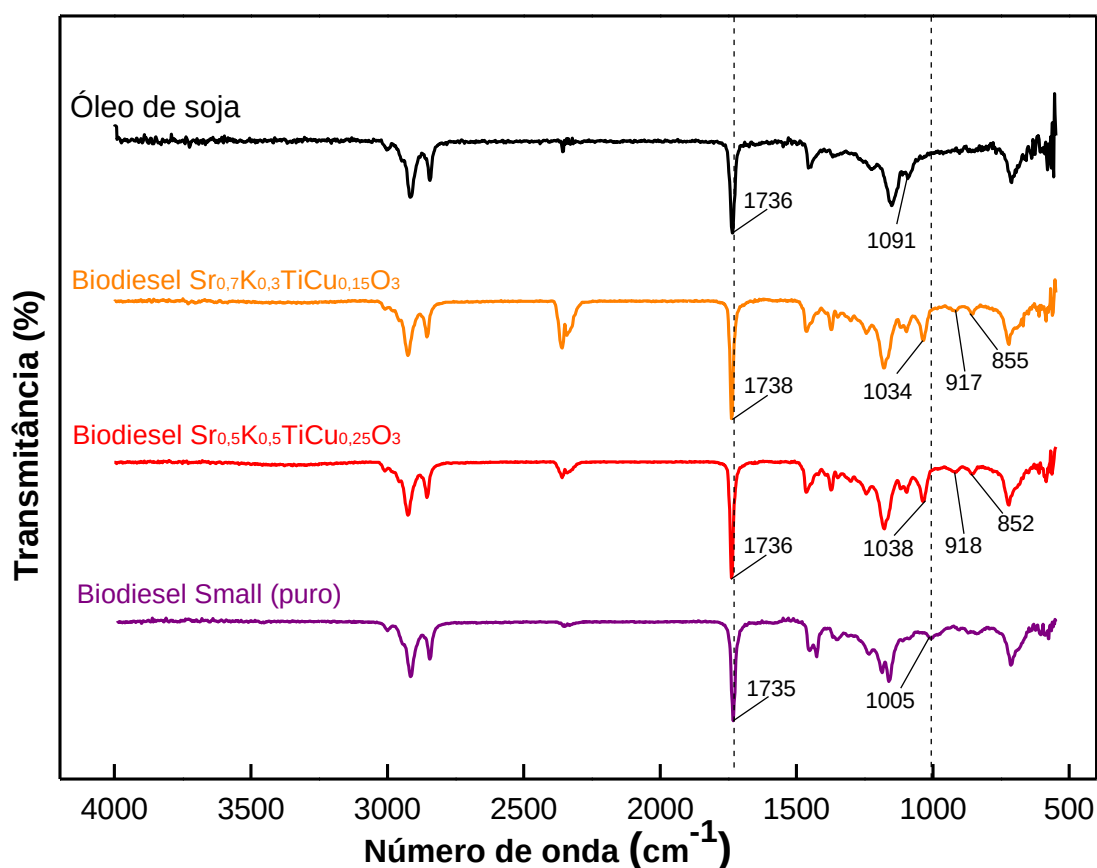
Alíquota (g)	Tempo (horas)	Glicerol (g)	Biodiesel (g)
8,05	1	0,70	7,75
8,20	2	0,78	7,82
7,95	3	0,75	7,70
8,12	4	0,87	7,85
8,13	6	0,98	7,90
8,10	8	1,00	7,99
8,15	12	1,03	8,05
7,90	24	0,95	7,92

De acordo com a Tabela 18, o aumento do tempo de reação conduz a uma maior eficiência na atividade catalítica, com aumento da quantidade em massa de glicerol. A partir de 8 horas de tempo reacional, não houve um aumento significativo da quantidade de glicerol em meio reacional. Assim,

partindo da quantidade de glicerol obtido, adotou-se o melhor tempo para a reação de transesterificação como sendo de 8 horas, em temperatura de 78° C e na presença de $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ em 15% em massa.

Para quantificar e qualificar o rendimento em ésteres etílicos a partir da reação de transesterificação, realizou-se a caracterização por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho e cromatografia gasosa dos biodieseis obtidos a partir dos catalisadores de $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ em 15% em massa. A Figura 53 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho de óleo de soja comercial, biodiesel puro *Small* e biodiesel obtido na presença de $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ como catalisadores.

Figura 53: Espectros de absorção na região do infravermelho de óleo de soja comercial, biodiesel puro *Small* e biodiesel obtido na presença de $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ como catalisadores, com tempo reacional de 8 horas e massa do catalisador de 15% em massa em relação a massa do óleo.



A partir da análise dos espectros dos biodieseis da Figura 53 é possível observar o surgimento de bandas de intensidade moderada na região de 1034 a 1038 cm^{-1} e bandas com fracas intensidades em 918 cm^{-1} e 855 cm^{-1} . Estas bandas de absorção estão relacionadas às vibrações de estiramentos antissimétricos (Vas C-O-C) e estiramentos simétricos (Vs C-O-C),

respectivamente, da ligação carbono-oxigênio de ésteres etílicos ^[91]. Essas bandas não foram observadas nos espectros dos triglicerídeos do óleo de soja, pois são bandas características dos ésteres de álcool de cadeia primária.

4.7 Determinação e Quantificação de Ésteres no Biodiesel de Soja por Cromatografia Gasosa

Para identificação e quantificação de *biodiesel* utilizou-se a Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa (CG-EM) ^[90]. 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 ^[93]. Como os pós de $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ foram identificados como potenciais catalisadores com 15% em massa, por apresentarem maiores quantidades de glicerol, realizou-se a caracterização do biodiesel, por cromatografia gasosa, apenas no biodiesel obtido por estes catalisadores.

As Figuras 54 e 55 apresentam, respectivamente, os cromatogramas do biodiesel etílico, obtidos na presença dos catalisadores de $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, com 15% em massa e com tempo reacional de 8 horas.

Figura 54: Cromatograma de determinação e de quantificação de ésteres de biodiesel etílico de soja a partir do catalisador $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$.

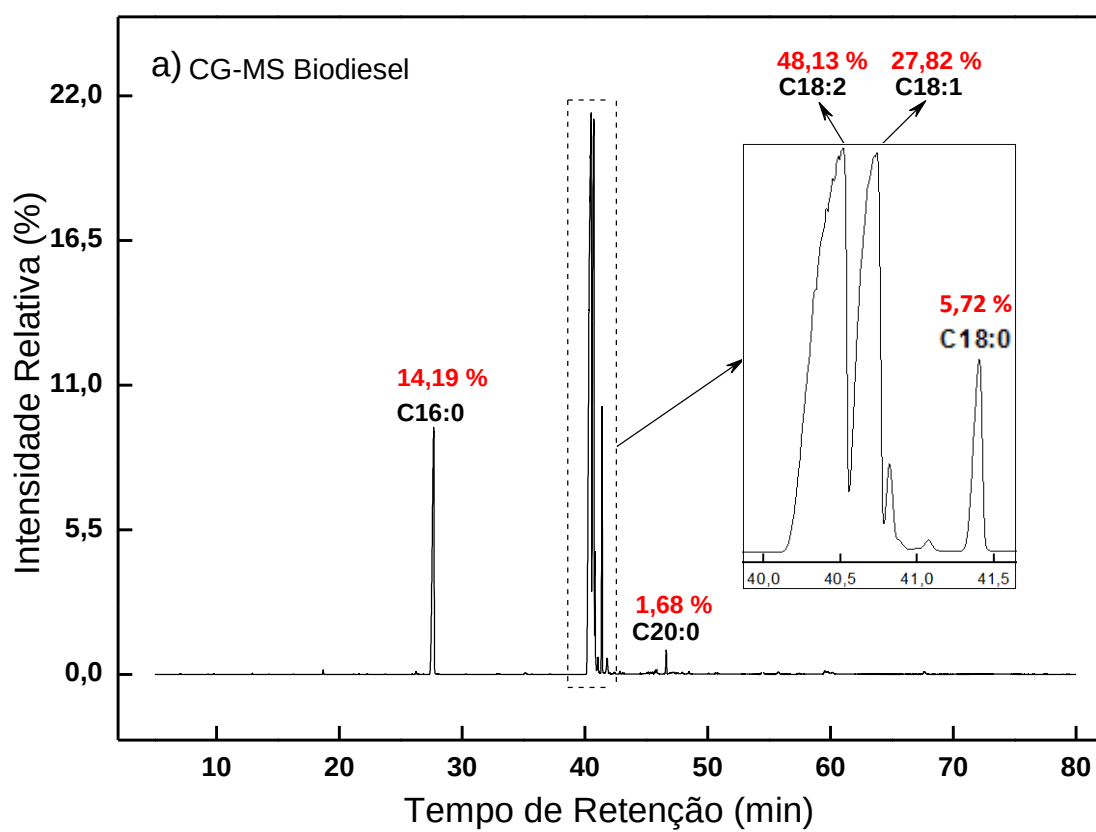
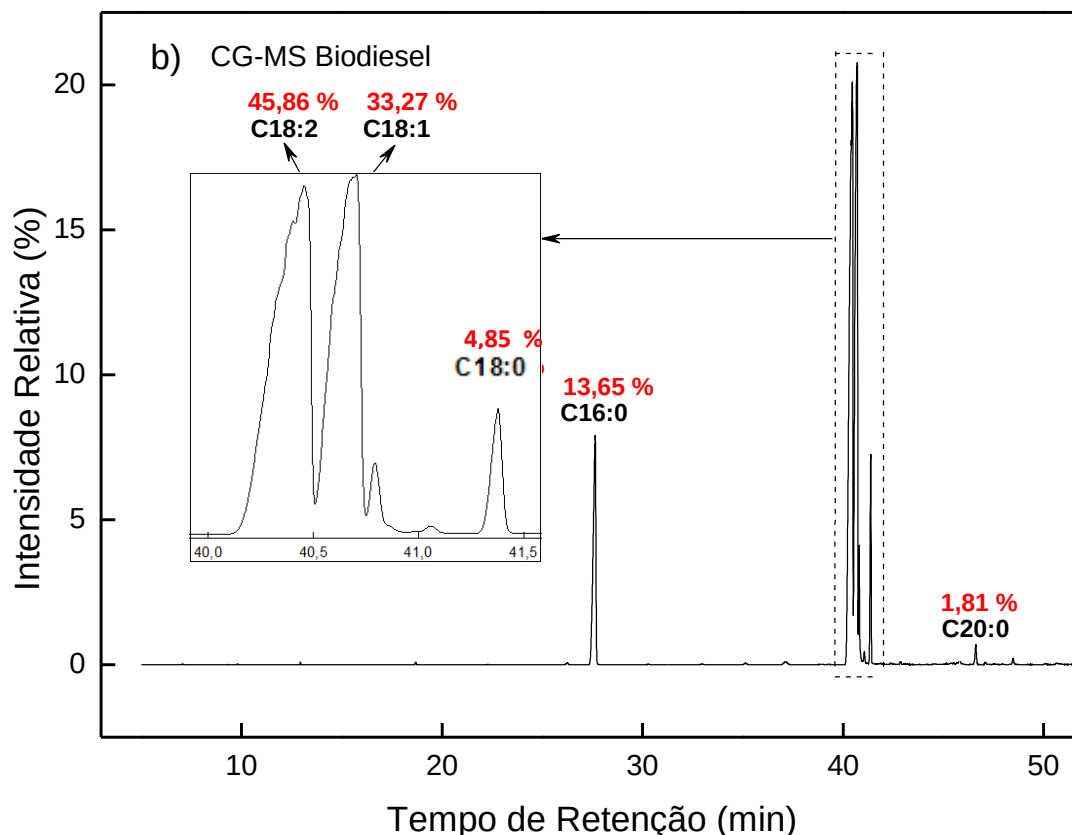


Figura 55: Cromatografia de determinação e de quantificação de ésteres de biodiesel etílico de soja a partir do catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$.



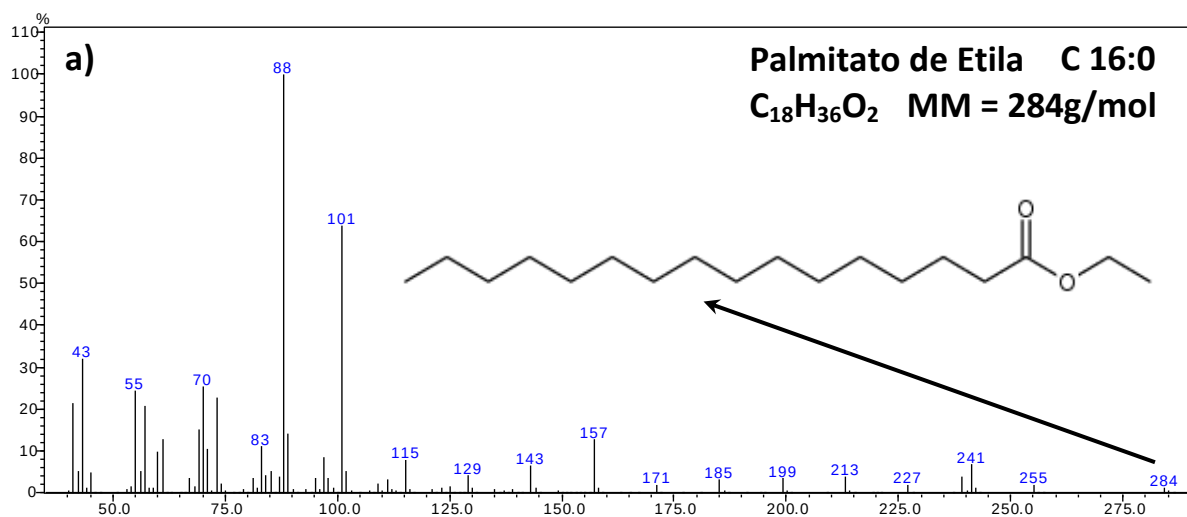
As figuras 54 e 55 mostram os picos relacionados aos ésteres etílicos obtidos a partir da reação de transesterificação do óleo de soja na presença de $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ como catalisadores. A análise cromatográfica destes ésteres, após a transesterificação, levou a determinação de três regiões de maiores eluição específica. A primeira região de eluição, com intensidade moderada, pode ser observada a partir de 27 minutos e representa o éster Palmitato de Etila (C16:0), de menor peso molecular. A segunda região de forte intensidade (inserção ampliada), em torno de 40 minutos, corresponde à região de eluição de três ésteres de massa moleculares muito próximas, sendo

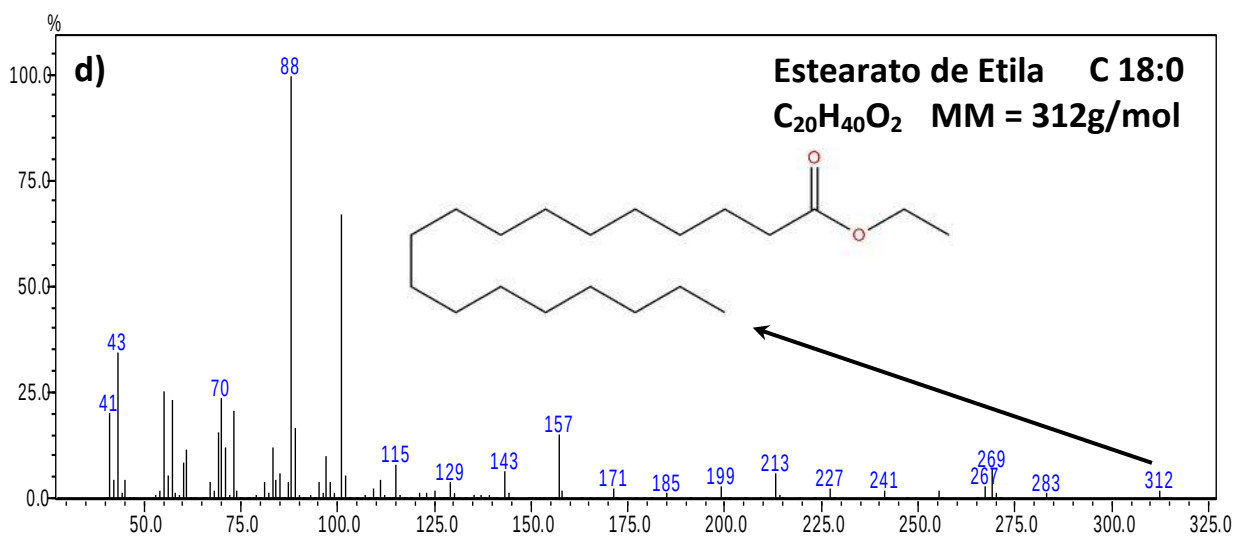
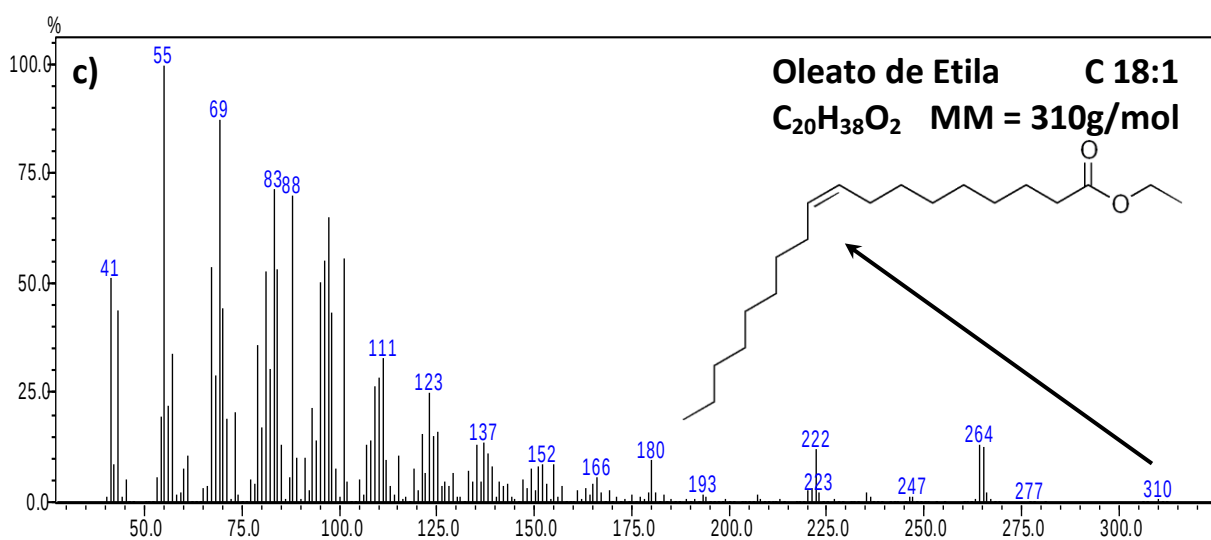
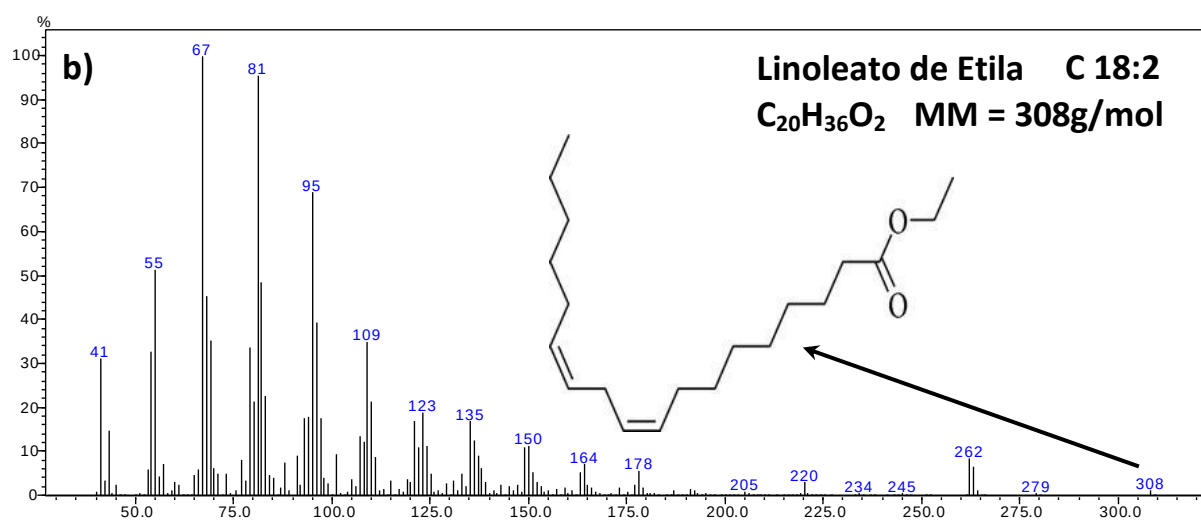
identificadas como sendo: Linoleato de Etila (18:2), Oleato de Etila (18:1) e Estearato de Etila (18:0), respectivamente. A última região de eluição de menor intensidade, em torno de 47 minutos, representa o éster Araquidato de Etila (20:0), de maior massa molecular.

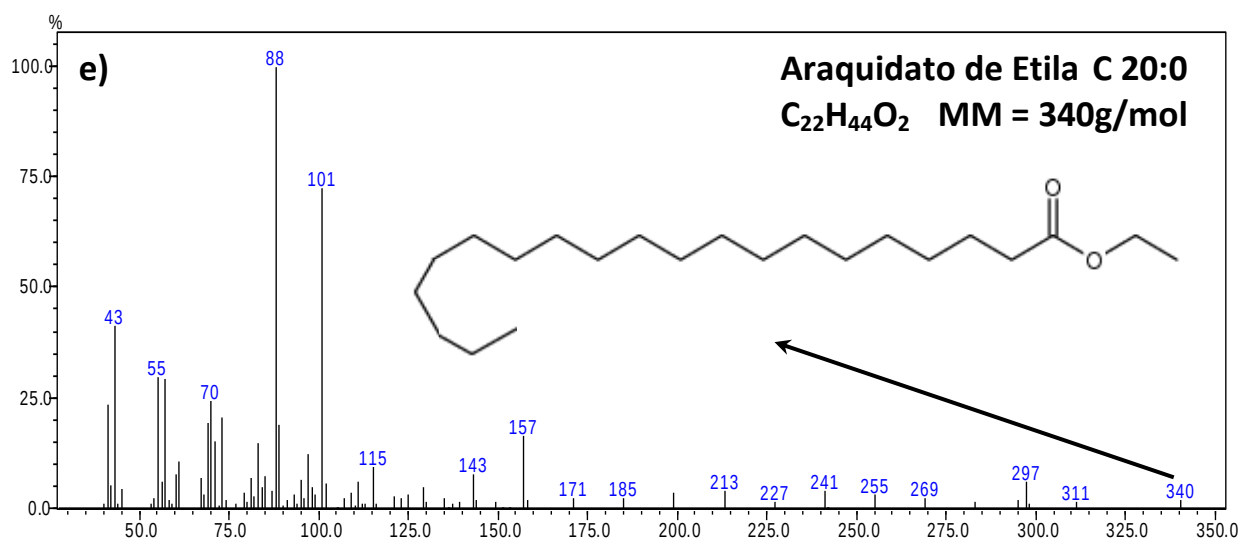
De acordo com a literatura, ^[91,92,93], cerca de 99 % dos triglicerídeos presentes no óleo de soja comercial tem uma composição média centrada em cinco ácidos graxos principais: palmítico (16:0), esteárico (18:0), oléico (18:1), linoléico (18:2) e araquídico (20:0) (Tabela 3). Pode-se dizer neste trabalho, 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, respectivamente: 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) Araquidato de Etila (C20:0).

Figura 56: Espectrometria de massa de: 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) Araquidato de Etila (C20:0), respectivamente.







A tabela 19 lista os rendimentos reacional para os catalisadores de $Sr_{0,7}K_{0,3}TiCu_{0,15}O_3$ e $Sr_{0,5}K_{0,5}TiCu_{0,25}O_3$, analisados pela técnica de cromatografia gasosa.

Tabela 19: Rendimento dos catalisadores de $Sr_{0,7}K_{0,3}TiCu_{0,15}O_3$ e $Sr_{0,5}K_{0,5}TiCu_{0,25}O_3$ na reação de transesterificação por cromatografia gasosa.

Tipo Catalisador	Massa Óleo (g)	Massa Glicerol (g)	Massa Biodiesel (g)	Rendimento (%)
$Sr_{0,7}K_{0,3}TiCu_{0,15}O_3$	27,12	2,65	26,40	97,34 %
$Sr_{0,5}K_{0,5}TiCu_{0,25}O_3$	27,10	3,36	26,75	99,44 %

A partir da análise cromatográfica foi possível observar que o catalisador $Sr_{0,5}K_{0,5}TiCu_{0,25}O_3$ apresenta maior rendimento que os demais. A somatória da integração das áreas dos picos demonstra um total de ésteres etílicos em torno de 99% e, em todas as reações de transesterificação investigadas, este catalisador produziu uma maior quantidade de glicerol em várias concentrações.

Os tempos de retenção dos íons monitorados e os percentuais (%m/m) de cada um dos ésteres detectados, através de cromatografia gasosa do biodiesel, estão listados na Tabela 20. O modo SCAN, na faixa de massa de 40 a 500 Dalton, foi utilizado para confirmação dos espectros de massas.

Tabela 20: Lista do tempo de retenção (min) e % m/m de ésteres, obtidos por cromatografia gasosa, para os catalisadores de $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$.

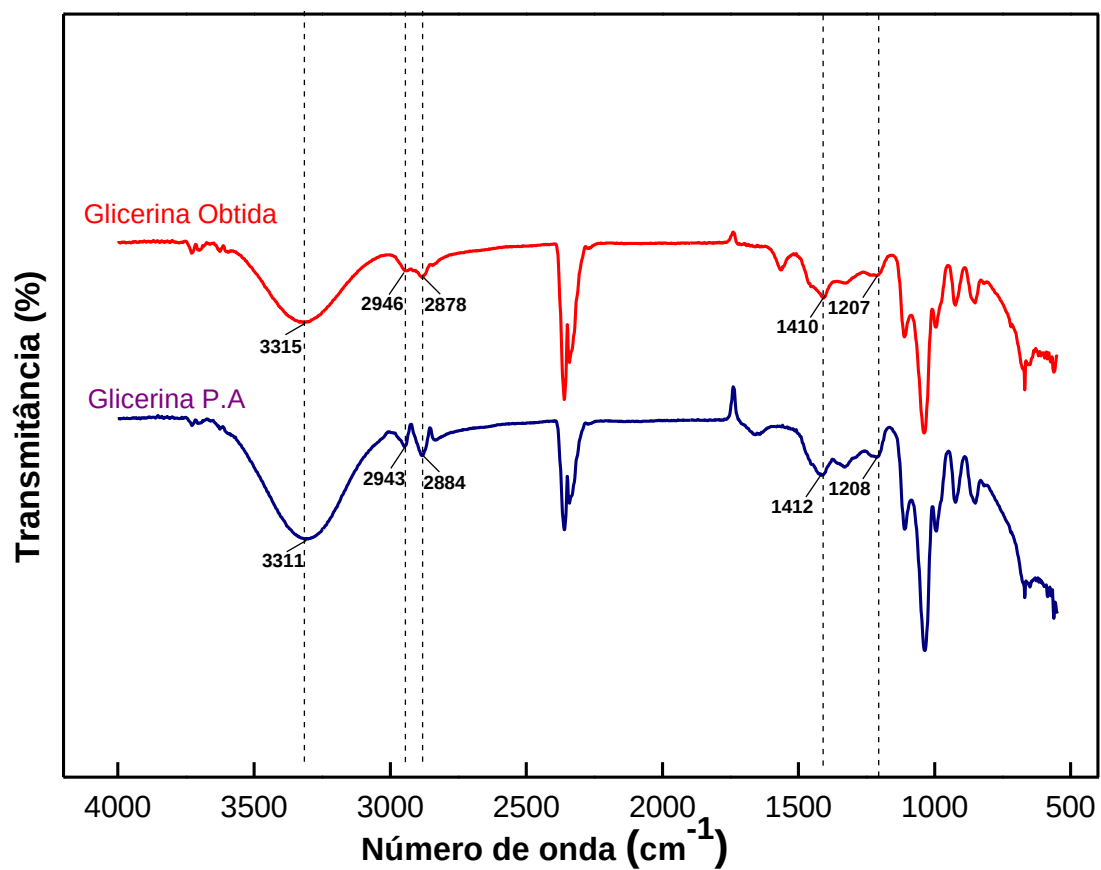
Ésteres	Potencial Catalisador $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$		Potencial Catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$	
	Tempo de Retenção (min)	% m/m	Tempo de Retenção (min)	% m/m
Palmitato (C 16:0)	0,27	14,19	0,25	13,65
Linoleato (C 18:2)	0,32	48,13	0,27	45,86
Oleato (C 18:1)	0,19	27,82	0,22	33,27
Estearato (C 18:0)	0,12	5,72	0,10	4,85
Araquidato (C 20:0)	0,11	1,48	0,15	1,81
Total de Ésteres	-	97,64	-	99,44

De acordo com o Regulamento Técnico da Agência Nacional do Petróleo ANP, N°1/2008, o teor de ésteres do B100 deve ser no mínimo 96,5%. Portanto, os biodieseis obtidos neste trabalho via rota etílica, estão de acordo com as especificações da legislação vigente ^[94].

4.8 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 e glicerina P.A (99,5% - Merck), como mostrado na Figura 57. 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 3315 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 2946 cm^{-1} e 2878 cm^{-1} referem-se, respectivamente, aos modos de vibrações de estiramentos antissimétricos (V_{as} CH_2) e simétricos (V_s CH_2), de grupos metileno. Em torno de 1410 cm^{-1} , encontram-se bandas moderadas, relativa às vibrações de deformação angulares simétricas (δ_s CH_2), de grupos metileno. As bandas em 1207 cm^{-1} são relacionas às vibrações de estiramentos antissimétricos da ligação (O-H) das hidroxilas do glicerol ^[85]. 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.

Figura 57: Espectros no Infravermelho da glicerina obtida a partir da reação de transesterificação e a glicerina P.A



4.9 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 ^[95].

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

Tabela 21: Massa (g) de glicerol e das frações denominadas biodiesel preparadas a partir dos catalisadores de $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e de $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ reprocessados a 600° C por 3 horas, com tempo reacional de 8 horas e massa do catalisador de 15% em relação ao óleo de soja.

Tipo Catalisador	Massa Óleo (g)	Massa Glicerol (g)	Massa Biodiesel (g)
$\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$	27,55	1,80	27,00
$\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$	27,40	2,25	26,95

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

5. CONCLUSÕES

O método Poliol Modificado mostrou-se adequado para a obtenção de nanopós cristalinos de SrTiO_3 e de suas soluções sólidas de estequiometria $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$. O aumento da temperatura de calcinação levou a um aumento da cristalinidade relativa dos sistemas investigados, com a formação de nanopós cristalinos e monofásicos de SrTiO_3 e $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,1}\text{O}_3$. Nas soluções sólidas de $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ verificou-se a presença das fases secundárias associadas a CuO e SrCO_3 . A adição de cátions cobre e potássio na estrutura hospedeira do SrTiO_3 levou à uma diminuição dos valores dos parâmetros de rede e do volume da cela unitária, o que pode estar associado ao maior tamanho do raio iônico dos cátions dopantes, em relação ao cátion Sr^{2+} e Ti^{4+} . Ainda, observou-se um aumento do tamanho médio de cristalito relacionado com o processo de difusão e nucleação dos cristais e um aumento da anisotropia estrutural.

A partir das análises microestruturais dos pós precursores, por microscopia eletrônica de varredura, foi possível observar a presença de nanopartículas com tamanho médio de 40 nm.

As curvas termogravimétricas mostraram uma menor perda de massa para o pó precursor do $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ associada a uma menor perda de material orgânico, com o aumento da concentração dos cátions dopantes, Cu^{2+} e K^+ , na estrutura hospedeira do SrTiO_3 . Ainda, o aumento dos cátions dopantes na estrutura hospedeira induziu a um efeito autocatalítico, com a diminuição da temperatura de formação das soluções sólidas.

A partir da análise dos sistemas investigados, por espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho, foi possível identificar um conjunto de bandas características das ligações Ti-O-Ti e/ou Ti-O-Sr do SrTiO_3 , assim como o deslocamento dessas bandas para regiões de maior número de onda com o aumento da concentração de cátions cobre e potássio na estrutura hospedeira. Este deslocamento indica que as ligações entre cátions titânio e oxigênio, para as soluções sólidas dopadas com cobre e potássio, apresentam-se mais longas

em relação às ligações da estrutura hospedeira SrTiO_3 , o que pode ser associado a um aumento do caráter covalente.

Os espectros de absorção no infravermelho do biodiesel apresentaram bandas de baixa intensidade, adicional ao espectro do óleo de soja, na região de 1045 cm^{-1} , 917 cm^{-1} e 855 cm^{-1} , característica de ésteres de álcoois primários. Ainda, pequenos deslocamentos da banda, na região de absorção da carbonila ($\sim 1745\text{ cm}^{-1}$), para menor número de onda, está relacionado à substituição do glicerol por radicais etila, indicando a formação de biodiesel.

A partir da espectrometria de massa, acoplada à cromatografia gasosa, foi possível identificar a massa molecular dos principais ésteres presente no biodiesel como sendo: Palmitato de Etila ($\text{C}_{16:0}$), Linoleato de Etila ($18:2$), Oleato de Etila ($18:1$) e Estearato de Etila ($18:0$) Araquidato de Etila ($20:0$). O rendimento da reação de transesterificação, determinado por cromatografia a partir da integração da área dos picos, mostrou valores elevados, sendo que para a perovskita de $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ o rendimento foi de 97,64% e para o $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ o rendimento foi de 99,44%. Dessa forma, o catalisador de $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, com 15% em massa e 8 horas de reação a temperatura de 78°C , foi considerado o mais eficiente.

Os espectros de absorção na região do infravermelho da glicerina produzida na reação de transesterificação e da glicerina P.A (99,5% - Merck), comprovaram a semelhança química entre eles, apresentando bandas nas mesmas regiões. Estes dados são um indicativo que a glicerina obtida apresenta um alto teor de pureza.

Os catalisadores de $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$, após regenerados e submetidos a uma nova reação de transesterificação apresentaram significativa atividade catalítica, concluindo que eles podem ser regenerados e reutilizados em uma nova reação de síntese de biodiesel.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigação dos sítios básicos presentes na superfície da estrutura do catalisador;
- Determinar a área superficial dos pós catalisadores utilizando o método BET (Brunauer-Emmet-Teller)
- Reprocessar e reutilizar os catalisadores investigando o rendimento em ésteres pela sequência de diversas reações de transesterificação;
- Análise qualitativa e quantitativa, por cromatografia gasosa, para confirmar a formação de frações de biodiesel, a partir de catalisadores sintetizados de SrTiO_3 e $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$, bem como sua eficiência na conversão óleo-biodiesel e;
- Cromatografia de alíquotas em função do tempo reacional durante o processo de síntese do biodiesel.
- Investigar, por microscopia eletrônica de varredura, a variação do tamanho das nanopartículas após a regeneração do catalisador procedente da reação de transesterificação.
- Reflectância Difusa dos pós para estudo do bandgap.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- ¹ **WENK, R.H.; ANDREI, B;** Minerals: Their Constitution and Origin. New York. NY: Cambridge University Press, 2004.
- ² **ZHANG, L; ZHONG, W.L; WANG, C.L; ZHANG, P.L; WANG, Y.G;** Finite-size effects in ferroelectric solid solution $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$. **J. Phys. D: Appl. Phys.** v.32, p.546, 1999.
- ³ **MORENO, R;** The role of slip additives in tape-casting technology: part I. **American Ceramic Society Bulletin**, v.71, p.1521–1531, 1992.
- ⁴ **SCHARF, J;** Textiles – Ceramic Fiber Products for High Temperature Applications **United States Patent** 364-A7 St, 1991.
- ⁵ **MIKESKA, K. and CANNON, W.R;** Advances in Ceramics. Forming in Ceramics, v.9, p.164, 1983.
- ⁶ **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.
- ⁷ **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.
- ⁸ **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.
- ⁹ **ZHAO, Z; BUSCAGLIA, V; VIVIANE, M;** Grain-size effects on the ferroelectric behavior of dense nanocrystalline BaTiO_3 ceramics. **Phys. Rev. B**, v.70, n.024107, 2004.
- ¹⁰ **TANABE, E.Y;** Óxidos do tipo Perovskitas para reação de decomposição direta de NO e redução de NO com CO. Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências (Físico-Química), 2006.

-
- ¹¹ **URA, B.** Effect of potassium addition on catalytic activity of SrTiO₃ catalyst for diesel soot combustion. **Applied Catalysis B: Environmental** v.101, p.169–175, 2011.
- ¹² **LANFREDI, S.** Síntese e Caracterização por Espectroscopia de Impedância das Cerâmicas de NaNbO₃ e das Soluções Sólidas Na_{1-x}Li_xNbO₃ e Na_{1-x}K_xNbO₃. Tese (Doutorado em Ciências – área Físico-Química) Universidade Federal de São Carlos – UFSCar – SP, 1998.
- ¹³ **BELLUCCI, F.S.** Caracterização dielétrica de partículas nanométricas e nanoestruturadas de óxido de niobato da família tetragonal tungstênio bronze com estequiometria KSr₂Nb₅O₁₅. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente, 2008.
- ¹⁴ **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.
- ¹⁵ **TEJUCA, L.G.; FIERRO, L.G.** Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides. Marcel Dekker, New York, v.50, p.541, 1993.
- ¹⁶ **XIAN, T.; YANG, H.; DAI, J.F.; WEI, Z.Q.; MA, J.Y.; FENG, W.J.** Photocatalytic properties of SrTiO₃ nanoparticles prepared by a polyacrylamide gel route. **Materials Letters** v.65, p.3254–3257, 2011.
- ¹⁷ **SHAHEEN, R.; BASHIR, J.; RUNDLÖF, H.; RENNIE, A.R.** The crystal structure of CaLaMnFeO₆ double perovskite, **Materials Letters** v.59, p.2296–2299, 2005.
- ¹⁸ **TANABE, E.Y.** Catalizadores de Níquel e Cobalto Obtidos Apartir de Óxidos do tipo Perovskitas para Reações de Reforma a Vapor de Etanol. Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do Título de Doutor em Ciências – Físico Química. 2010.
- ¹⁹ Handbook of **Materials Modeling** (v.1&2). <http://books.google.com.br/books>.

-
- ²⁰ **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.
- ²¹ **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, 2006.
<https://etd.ohiolink.edu/>
- ²² **URA, B.; TRAWCZYNSKI, J.; KOTARBA, A. BIENIASZ, W.; GÓMEZ. M.J.** Effect of potassium addition on catalytic activity of SrTiO₃ catalyst for diesel soot combustion. *Applied Catalysis B: Environmental* v.101, p.169–175, 2011.
- ²³ **FERRI, D.; FORNI, L.** Methane combustion on some perovskite-like mixed oxides *Applied Catalysis B: Environmental* v.16, p.119–126, 1998.
- ²⁴ **PRSENT, A.; DOMPIERRE, J.; LABBÉ, P.; BAULT, F.; CAMARERO, R.;** Proposal of Benchmarks for 3D Unstructured Tetrahedral Mesh Optimization. *CiteSeer*. v.53, p.1377–1391, 1998.
- ²⁵ **NAVARRO, R.M.; PENA, M.A.; FIERRO, J.L.G.** Production of Hydrogen by Partial Oxidation of Methanol over a Cu/ZnO/Al₂O₃ 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
- ²⁶ **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.
- ²⁷ **VIPARELLI, P.; VILLA, P.; BASILE, F.; TRIFIRO, F.; VACCARI, A.; NANNI, P.; VIVIANI, M.** Catalyst based on BaZrO₃ with different elements incorporated in the structure: II. BaZr_(1-x)Rh_xO₃ systems for the production of syngas by partial oxidation of methane *Applied Catalysis B: Environmental*, v.46, p.463-471, 2003.

-
- ²⁸ **URIESTE, D;** Produção de biodiesel por catálise enzimática do óleo de babaçu com álcoois de cadeia curta, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, 2004.
- ²⁹ **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.
- ³⁰ **FILHO, J.B.S.** Produção de Biodiesel Etílico de Óleos e Gorduras (OGR) em Reator Químico de Baixo Custo. **Projeto Aplicado - ENQ3BM/RJA**, 2010.
- ²¹ **SUARES, F.E.L.; GÓMEZ, L.; ADAMSKI, M.J.; URA, A.B.** Study of the uncatalyzed and catalyzed combustion of diesel and biodiesel soot. **Catalysis Today**, v.176, p.182-186, 2011.
- ³¹ **LÔBO, P.I.; FERREIRA, S.L.C.** Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos **Quim. Nova**, v.32, n.6, p.1596-1608, 2009.
- ³² **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,
- ³³ **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.
- ³⁴ **STREITWIESER, A; HEATCCOCK, C.H; KOSOWER, E.M;** Introduction to Organic Chemistry, 4a ed., Macmillan, New York, 1992.
- ³⁵ **VARGAS, R.M; SERCHELI, R.; SCCHUCHARDT, U; BRAZ, J.** Transesterification of vegetable oils: a review. **Chem. Soc.** v.3, p.199-210, 1998.
- ³⁶ **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.
- ³⁷ **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.

-
- ³⁸ **REFAAT, A.A.** Biodiesel production using solid metal oxide catalysts **Int. J. Environ. Sci. Tech.**, v.8 p.203-221, 2011.
- ³⁹ **PIETRE, M. K.** Produção de Biodiesel usando catalisadores Homogêneos e Heterogêneos Ácidos e Básicos. Dissertação de Mestrado Universidade Federal da Paraíba Centro de Ciências Exatas e da Natureza Dep. Química, 2006.
- ⁴⁰ **LANFREDI, S.; BRITO, I.A.O.; POLINI, C.; NOBRE, M.A.L.** Deriving The Magnitude Of Niobium Off-Center Displacement In Ferroelectric Niobates From Infrared Spectroscopy, **J. Appl. Spectroscopy.**, v.79, p.254-260, 2012.
- ⁴¹ **GUTIÉRREZ, J.B.; SALDIVAR, A.J.; LOPEZ, H.F.** Synthesis of Silver Nanocrystals by a Modified Polyol Method. **Journal of Applied Polymer Science** v.107, n.1, p.45–53, 2008.
- ⁴² **DANTAS, S.A.; LANFREDI, S.; NOBRE, M.A.L.**; Crystallographic Properties of $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ Synthesized by Modified Polyol Method. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v.45, n.43, 2012.
- ⁴⁵ **LANFREDI, S.; GÊNOVA, D.H.M.; BRITO, I.A.O.; LIMA, A.R.F.; NOBRE, M. A.L.** Structural characterization and Curie temperature determination of a sodium strontium niobate ferroelectric nanostructured powder. **Journal of Solid State Chemistry**, v.184, p.990-1000, 2011.
- ⁴⁴ **NOBRE, M.A.L.; LANFREDI, S.** Electrical characterization by impedance spectroscopy of $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ ceramic. **Materials Research**, v.6, n.2, p.151-156, 2003.
- ⁴⁵ **LANFREDI, S.; CARDOSO, C.X.; NOBRE, M.A.L.** Crystallographic properties of $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, **Materials Science And Engineering B-Solid State Materials For Advanced Technology**, v.112, p.139–143, 2004.
- ⁴⁶ **HUO, S. X.; YUAN, S. L.; QIU, Y.; MA, Z.Z.; WANG, C.H.** Crystal structure and multiferroic properties of $\text{BiFeO}_3\text{--Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ solid solution ceramics prepared by Pechini method. **Materials Letters**. v.68, p.8–10, 2012.

-
- ⁴⁷ **ZAKI, T.; KHALID, I.; KABEL, H.** Hassan Preparation of high pure α -Al₂O₃ nanoparticles at low temperatures using Pechini method. **Ceramics International**. v.38, p.2021-2026, 2011.
- ⁴⁸ **CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D.**; Análise Instrumental, Chile, Interciência. v.1, p.606, 2000.
- ⁴⁹ **CARVAJAL, J.R.** An introduction to the program FullProf. Laboratoire Léon Manual Brillouin, França, v.1, p.139, 2000.
- ⁵⁰ **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.
- ⁵¹ **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.
- ⁵² **GARCIA, J.; SATOS, M.; INSAUSTI, M.I.; ARRIOTUA, T.** Synthesis, Structure, Spectroscopic and Transport Properties of (Ba_{1-x}Sr_x)NbO₃. **Mater. Res. Bull**, v.31, n.12, p.1551-1558, 1996.
- ⁵³ **BRITO, I.A.O.** Análise das Interações Moleculares em Blendas Sintéticas tipo Biodiesel/Diesel por Espectroscopia Dielétrica e Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho. Dissertação Mestrado FCT- UNESP Presidente, 2011.
- ⁵⁴ **GOLDIN, A. D.** Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel de algodão. Tese de Doutorado, UFRN. Universidade Federal Rio Grande do Norte, 2009.
- ⁵⁵ **SANDRO, F.; LEITHOLD, J.** Transesterificação de óleos vegetais: Caracterização por cromatografia em camada delgada e densidade. **Quím. Nova** v.30 n.8, 2007.
- ⁵⁶ **ANVISA RDC 482/99** 2007.
- ⁵⁷ **AMARAL, L.; JAIGOBIND, S.** Dossiê Técnico Óleo de soja Instituto de Tecnologia do Paraná 2006.

-
- ⁵⁸ **GIBSON, I., BONFIELD, W.** Novel Synthesis and Characterization of an AB-type Carbonate-Substituted Hydroxyapatite, *J. Biom. Mat. Research*, v.59, p.697-708, 2001.
- ⁵⁹ **SANTOS, L.** Estratégias de Sínteses para obtenção de Niobatos e Perovskitas a base de chumbo. Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do Título de Doutor em Ciências – Físico Química, 2006.
- ⁶⁰ **JADE 8 PLUS**, XRD Pattern Processing, Identification & Quantification, **Materials Data**, Inc., Copyright©, 1995-2007.
- ⁶¹ **LIMA, R.** Taninos Hidrolisáveis em Bixa orellana L, **Química. Nova**, v.29, p.507, 2006.
- ⁶² **MULINARI, D.R.; LUÍZ, G.; SILVA, J.P.; CAETANO, M. L.;** Adsorção de Íons Dicromato nos Compósitos Celulose/ZrO₂.nH₂ Preparados Pelos Métodos da Precipitação Convencional e em Solução Homogênea, **Qui. Nova**, v.29, p.496, 2006.
- ⁶³ **LANFREDI, S.; TRINDADE, L.R.; BARROS, A.R.; FEITOSA, N.R.; NOBRE, M.A.L.** Síntese e Caracterização Estrutural do Niobato de Potássio e Estrôncio com Estrutura tipo Tetragonal Tungstênio Bronze TTB, **Cerâmica**, v.51, p.151, 2005.
- ⁶⁴ **AKIHIKO, K.; TANAKA, A.; DOMEN, K.; ONISHI, T.** The Effects of the Calcination Temperature of SrTiO₃ Powder on Photocatalytic Activities. **Journal of Catalysis**, v.111, p.296–301, 1988.
- ⁶⁵ **SHRIVER & ATKINS** Química Inorgânica 4ª Edição Editora Artmed. Apêndice 1. Raios Iônicos selecionados (em picômetros, pm), 2008.
- ⁶⁶ **XAVIER, R.P.; SCHRANK, A.** Mineralogia e Ciência da Terra GE-401 Unicamp, 1993
- ⁶⁷ **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.

-
- ⁶⁸ **BRINKS, P.; SIEMONS, W.; KLEIBEUKER, J.E.; KOSTER, G.** Anisotropic electrical transport properties of a two-dimensional electron gas at SrTiO₃–LaAlO₃ interfaces. **Applied Physics Letters**, v.98, p.242-904, 2011.
- ⁶⁹ **WILLIAMSOM, G.K.; HALL, W.H.** X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram, **Acta Metallurgica**, v.1, p.22-31, 1953.
- ⁷⁰ **SWANSON, H.; FUYAT, N.B.** Stand (U.S), Circ. 539, v.3, p.44, 1954.
- ⁷¹ **GONÇALVES, N.S.; CARVALHO, J.A.; LIMA, Z.M.; SASAKI, J.M.** Size-Strain Study of NiO nanoparticles by X-Ray powder diffraction line broadening. **Material Letters**, v.72, p.36-38, 2012.
- ⁷² **SILVA, A.C.S.; PIRES, A.M.; SOUZA, G.G.; NOBRE, M.A.L.** Efeito da Dopagem com Íons Eu(III) e Atmosfera de Preparação Sobre o Tamanho de Cristalito da Estrutura Hospedeira Zn₇Sb₂O₁₂. **Sociedade Brasileira de Química**, 2007.
- ⁷³ **ANDRADE, A.V.C.** Análise Estrutural, Nanoestrutural e Quantitativa de Fases em Materiais Cerâmicos de Interesse Tecnológico Utilizando Difração de Raios X pelo Método do Pó. Tese para obtenção do Título de Doutor, 2003.
- ⁷⁴ **NASCIMENTO, M. R.** Síntese e Caracterização Catalítica do Sistema Sr_{1-x}Ni_xSnO₃ **Journal of Physics and Chemistry** v.108, p.9221, 2007.
- ⁷⁵ **SILVA, D.; DEBACHER, N.A.; JUNIOR, A.B.C.; ROHERS, F.** Caracterização Físico-Química e Microestrutural de Conchas de Moluscos Bivalves Provenientes de Cultivos da Região Litorânea da Ilha de Santa Catarina; **Quim. Nova**, v.33, p.1053-1058, 2010.
- ⁷⁶ **BERGAMASCHI, V.S.** Influência de Parâmetros de Precipitação nas Características Físicas e Químicas do Carbonato de Zircônio; Dissertação (Mestrado), Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear- Materiais – IPEN, São Paulo, 2000.
- ⁷⁷ **WEI, F.; XIE, Y.; ZHAO, Q.; ZHAO, X.J.; LI, Y.** Preparation and characterization of N-S-codoped TiO₂ photocatalyst and its photocatalytic activity, J. Hazard. **Catalysis Letters**, v.1 p.135–140, 2008.

-
- ⁷⁸ **HE, P.; CHENG, H.R.; LE, Y.; CHEN, J.F.** Preparation and characterization of nanosized $\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$ crystallines by low temperature aqueous synthesis method, **Materials Letters**. v.62 p.2157–2160, 2008.
- ⁷⁹ **ZHU, Q.A.; XU, J.G.; XIANG, S.; CHEN, L.X.** Preparation of SrTiO_3 nanoparticles by the combination of solid phase grinding and low temperature calcining. **Materials Letters**. v.65, p.873–875, 2011.
- ⁸⁰ **SUASMORO, S.; PRATAPA, S.; HARTANTO, D.; SETYOKO, D.; DANI, U.M.** The characterization of mixed titanate $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{TiO}_3$ phase formation from oxalate coprecipitated precursor **Journal of the European Ceramic Society**, v.20, p.309–314, 2000.
- ⁸¹ **YAN, J.H.; CHEN, Q.; YIN, Z.** Study on the photocatalytic activity of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ doped with vanadium (V) **Journal Alloys and Compounds**, v.472 p.429–33, 2009.
- ⁸² **YAN, J.H. JIAGUO, Y.J.; HAI, Y.; CHENG, B.** Nitrogen-doped $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ composite photocatalysts for hydrogen production under visible light irradiation. **J Alloys Compd**, v.33, p.472-429, 2009.
- ⁸³ **XU, Y.; HUANG, G.; LONG, H.** Sol-Gel Synthesis and Characterization of LaAlO_3 Nanoparticles Using Gelatin as Organic Precursor **Ceram. Inter**, v.29, p.837, 2003.
- ⁸⁴ **FILHO, J.B.S.** Produção de Biodiesel Etílico de Óleos e Gorduras (OGR) em Reator Químico de Baixo Custo. UTEP. Universidade Tecnológica Federal do Paraná Dissertação Mestrado, 2010.
- ⁸⁵ **SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J.** Spectrométric Indetification of Orgânic Compouns. New York: John Wiley & Sons, v.29 p.503–507, 1998.
- ⁸⁶ **ALMEIDA, E.W.C.; SANTOS, H.F.; MIRNADAO, A.M.** Estudo Teórico e Esperimental de Espectros Infravermelho de Ésteres de Ácido Graxo Presentes na Composição do Biodiesel de Soja. **Química Nova**, v.35, p.1752-1757, 2012.

-
- ⁸⁷ **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.04, n.08, p.133-146, 2006.
- ⁸⁸ **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.
- ⁸⁹ **PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G.M.; KRIS. G.S.** Introduction to Spectroscopy A Guide for Students of Organic Chemistry, 2^a.ed., Sauders College Publishing: USA, v.1, p.64-69, 1996.
- ⁹⁰ **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.
- ⁹¹ **MA, F.; HANNA, M.** Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, v.70, p.1-15, 1999.
- ⁹² **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.
- ⁹³ **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.
- ⁹⁴ **ANP** Agência Nacional do petróleo, gás Natural e Biocombustíveis Resolução ANP Nº 14, De 11.5.2012 - DOU 18.5.2012
- ⁹⁵ **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.

8. ANEXOS

Figuras 58, 58, 60 e 61 mostram as indexações do difratograma experimental, com os valores das intensidades relativas 2θ listados na ficha JCPDS: 35-0734 referentes ao SrTiO_3 .

Figura 58: Difratograma de raios X para a solução sólida do SrTiO_3 obtidos a 900°C por 3 horas indexados pelas Fichas JCPDS 35-0734.

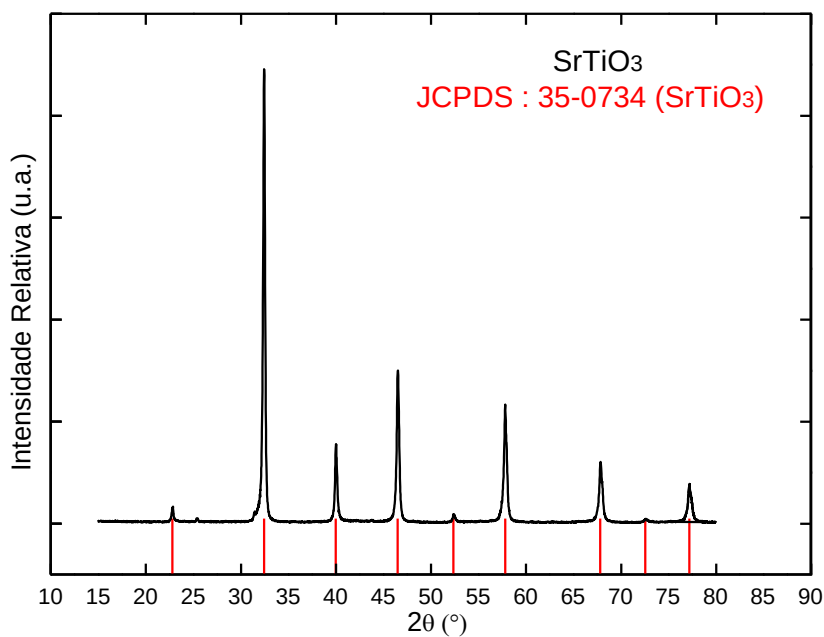


Figura 59: Difratoograma de raios X para a solução sólida do $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiCu}_{0,10}\text{O}_3$ obtidos a 900°C por 3 horas indexados pelas Fichas JCPDS JCPDS 35-0734.

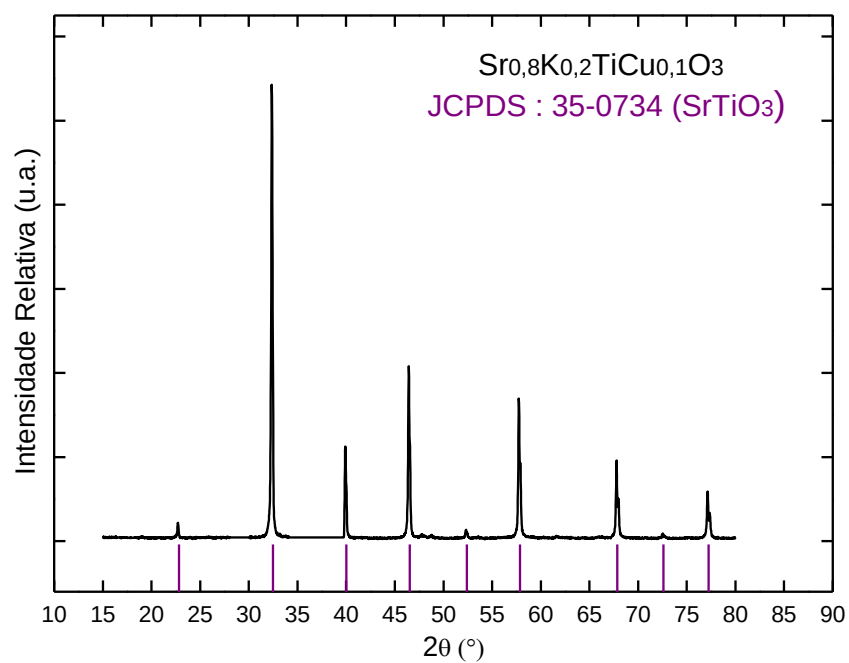


Figura 60: Difratoograma de raios X para a solução sólida do $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$ obtidos a 950°C por 6 horas indexados pelas Fichas JCPDS 35-0734, 05-0418 e 02-1041.

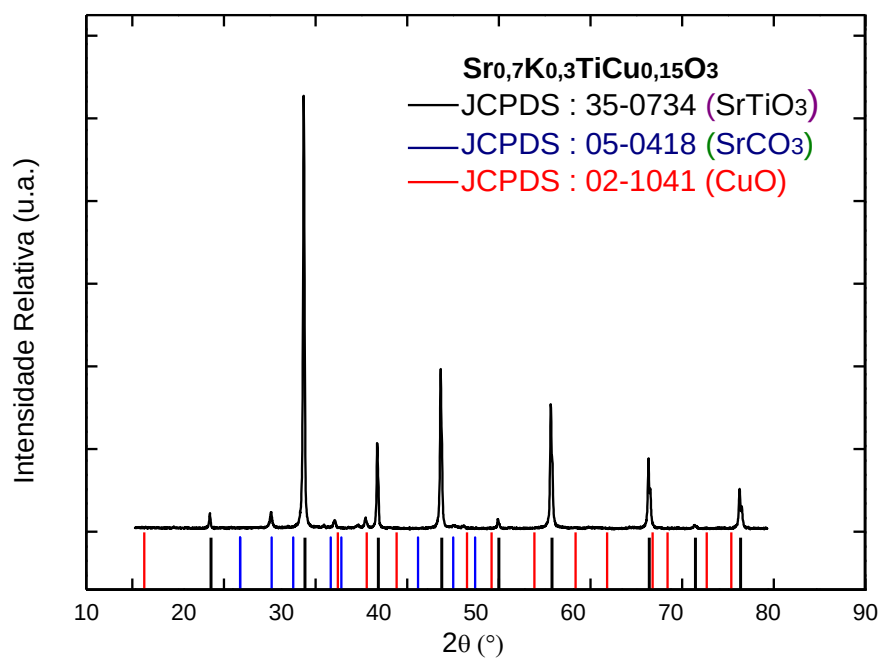


Figura 61: Difratoograma de raios X para a solução sólida do $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiCu}_{0,25}\text{O}_3$ obtidos a 950°C por 6 horas indexados pelas Fichas JCPDS 35-0734, 05-0418 e 02-1041.

