

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JULIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS – CÂMPUS DE BAURU

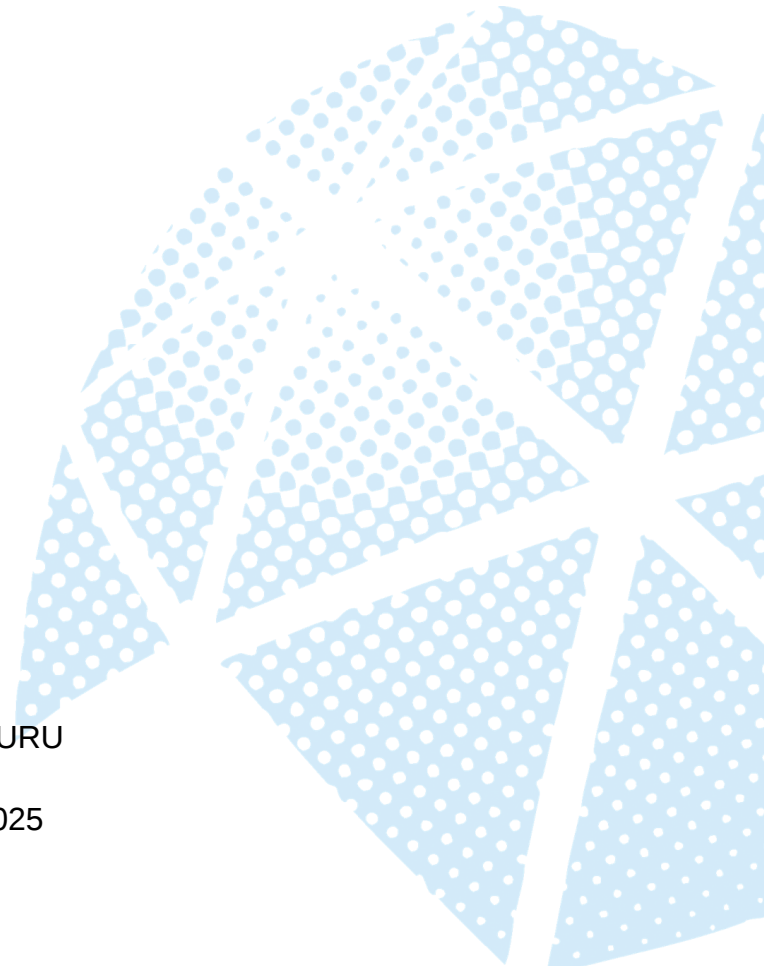
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA
DOS MATERIAIS

BRUNO DOS SANTOS POTENSA

Síntese e Caracterização de Catalisadores de Estrutura Perovskita Baseados em
Titanatos e Zirconatos de Estrôncio Dopados com Potássio para a Produção de
Ésteres Etílicos

BAURU

2025



BRUNO DOS SANTOS POTENSA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE ESTRUTURA
PEROVSKITA BASEADOS EM TITANATOS E ZIRCONATOS DE ESTRÔNCIO
DOPADOS COM POTÁSSIO PARA A PRODUÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de
Doutor à Universidade Estadual Paulista “Júlio de
Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Tecnologia dos Materiais, área de
Concentração: Química dos Materiais, sob orientação da
Prof^a.Dr^a. Agda Eunice de Souza e coorientação do Prof.
Dr. Eduardo René Pérez González

BAURU
2025

P861s

Potensa, Bruno dos Santos

Síntese e Caracterização de Catalisadores de Estrutura Perovskita Baseados em Titanatos e Zirconatos de Estrôncio Dopados com Potássio para a Produção de Ésteres Etílicos / Bruno dos Santos Potensa. -- Bauru, 2025

138 p.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Ciências, Bauru

Orientadora: Agda Eunice de Souza Albas

Coorientador: Eduardo René Pérez González

1. titanato. 2. zirconato. 3. perovskita. 4. catálise. 5. ésteres etílicos.

I. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE BRUNO DOS SANTOS POTENSA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 29 de outubro de 2025, às 14h, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de TESE DE DOUTORADO de BRUNO DOS SANTOS POTENSA, intitulada "Síntese e caracterização de catalisadores de estrutura perovskita baseados em titanatos e zirconatos de estrôncio dopados com Potássio para a produção de ésteres etílicos". A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Profa. Dra. AGDA EUNICE DE SOUZA ALBAS (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências e Tecnologia - Unesp/Câmpus de Presidente Prudente, Prof. Dr. ERNESTO ANTONIO URQUIETA GONZALEZ (Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia Química / Universidade Federal de São Carlos - UFSCAR - São Carlos, Prof. Dr. LUIZ GUSTAVO POSSATO (Participação Virtual) do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências - Unesp/Câmpus de Bauru, Prof.^a Dra. MARCELA PRADO SILVA PARIZI (Participação Virtual) do(a) Departamento de Planejamento, Urbanismo e Ambiente / Faculdade de Ciência e Tecnologia - Unesp/Câmpus de Presidente Prudente, Prof. Dr. GERALDO NARCISO DA ROCHA FILHO (Participação Virtual) do(a) Faculdade de Química / Universidade Federal do Pará, Após a exposição pelo doutorando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: ___ APROVADO ___. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por minha vida. Aos meus pais, por todo apoio e incentivo aos estudos.

À minha orientadora, Prof^a Agda, pela confiança depositada em mim, ensinamentos, conselhos e por toda ajuda no desenvolvimento deste trabalho. Pela paciência e compreensão nos momentos mais difíceis e pelo carinho que sempre me tratou.

Ao meu coorientador, Prof Eduardo, pela parceria, dedicação e esforço no desenvolvimento deste trabalho. Por torcer pelo meu crescimento profissional e acreditar no meu potencial.

Ao Prof Silvio, pelas conversas e ensinamentos sobre cinética de cristalização de vidros.

Ao Prof Ernesto e ao seu aluno Henrique, pelas medidas de Dessorção à temperatura programada, que contribuíram enormemente para a compreensão das propriedades ácidas e básicas dos materiais.

À Prof^a Sandra, ao Prof Celso, e aos alunos Willian e Caio, pelas medidas de Fisissorção de nitrogênio, que contribuíram para o conhecimento das características texturais dos materiais.

Ao Prof Luiz Possato, pela parceria no desenvolvimento do MOF-Ni, pela ajuda com o refinamento.

Ao Eduardo Zampieri pelas medidas de RMN.

Aos meus amigos de laboratório, Luis Fernando, Tharyane, pelas caronas, risadas e companheirismo.

Ana Karla, Lauren, por todas as conversas, boa convivência e todo incentivo.

A todos os colegas do Laboratório de Caracterização e Gestão de Resíduos Sólidos e as Prof^{as} Rosane e Marcela.

A minha amiga Luana, por estar sempre ao meu lado, por toda ajuda, conselhos e conversas.

À Central de laboratórios de Química.

Ao Programa de Pós-graduação em Ciências e Tecnologia dos materiais.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de financiamento 001.

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados, pelo Método Pechini, catalisadores de estrutura perovskita baseados em titanatos de estrôncio e zirconatos de estrôncio dopados com potássio, de estequiometria $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{TiO}_3$ (STO_K) e $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$ (SZO_K), na qual x variou de 0 a 0,5 mol de potássio. Os materiais sintetizados foram testados como catalisadores heterogêneos em reações de transesterificação etílica para produção de ésteres etílicos (biodiesel) a partir do óleo de soja. Os catalisadores foram caracterizados pelas técnicas: difração de raios X (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), dessorção à temperatura programada de CO_2 e NH_3 (TPD) e fisissorção de nitrogênio (BET e BJH), espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS). Os difratogramas de raios X confirmaram a obtenção das fases de SrTiO_3 de simetria cúbica, para o material puro e dopados com potássio, bem como a obtenção das fases de SrZrO_3 de simetria ortorrômbica, para o material puro e dopado com potássio até $x=0,2$. Para essa amostra, a partir de $x=0,3$ foi observado picos referentes à ZrO_2 . Os espectros de FTIR apresentaram bandas características das ligações metal-oxigênio, na região abaixo de 600 cm^{-1} , para ambos os materiais, STO_K e SZO_K. Os espectros de fotoelétrons por raios X determinou a composição química e os estados eletrônicos dos materiais $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{TiO}_3$ e $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$, na qual confirmou-se a dopagem de potássio e a presença de vacâncias de oxigênio. A técnica de TPD- CO_2 e TPD- NH_3 indicaram a presença de sítios ácidos e básicos em ambos os materiais, indicando um caráter anfótero. Entretanto, a força básica total é maior em comparação à força ácida, aumentando em função da dopagem de potássio. A conversão foi determinada por GC-FID e RMN. Os ésteres etílicos presentes no biodiesel foram identificados por GC-MS. Os melhores catalisadores foram o $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$, na qual a conversão de óleo de soja em ésteres etílicos foram de 95,5% e 93,3%, respectivamente. O aumento na conversão pode estar relacionado com o aumento da força básica total devido à substituição parcial de cátions Sr^{2+} por K^+ na estrutura perovskita, por um mecanismo bifuncional de ativação eletrofílica e nucleofílica.

Palavras-chaves: titanato, zirconato, perovskita, catálise, ésteres etílicos.

ABSTRACT

In this work, perovskite-structured catalysts based on strontium titanates and strontium zirconates doped with potassium were synthesized using the Pechini method. The catalysts had the stoichiometry $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{TiO}_3$ (STO_K) and $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$ (SZO_K), where x ranged from 0 to 0.5 mol of potassium. The synthesized materials were tested as heterogeneous catalysts in ethylic transesterification reactions for the production of ethyl esters (biodiesel) from soybean oil. The catalysts were characterized using the following techniques: X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), temperature-programmed desorption of CO_2 and NH_3 (TPD), nitrogen physisorption (BET and BJH), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The XRD patterns confirmed the formation of cubic-symmetry SrTiO_3 phases for both the pure and potassium-doped materials, as well as the formation of orthorhombic-symmetry SrZrO_3 phases for the pure and potassium-doped materials up to $x = 0.2$. For this sample, from $x = 0.3$ onward, peaks corresponding to ZrO_2 were observed. The FTIR spectra showed characteristic bands of metal–oxygen bonds in the region below 600 cm^{-1} for both STO_K and SZO_K materials. XPS analysis determined the chemical composition and electronic states of the $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{TiO}_3$ and $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$ materials, confirming potassium doping and the presence of oxygen vacancies. TPD- CO_2 and TPD- NH_3 analyses indicated the presence of both acidic and basic sites in both materials, suggesting amphoteric behavior. However, the total basic strength was higher compared to the acidic strength and increased with potassium doping. Conversion was determined by GC-FID and NMR. The ethyl esters present in the biodiesel were identified by GC-MS. The best-performing catalysts were $\text{Sr}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ and $\text{Sr}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{ZrO}_3$, with soybean oil conversion to ethyl esters of 95.5% and 93.3%, respectively. The increase in conversion may be related to the increase in total basic strength due to the partial substitution of Sr^{2+} cations by K^+ in the perovskite structure, through a bifunctional mechanism of electrophilic and nucleophilic activation.

Keywords: titanate, zirconate, perovskite, catalysis, ethyl esters.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Célula unitária da perovskita ABO_3 .	14
Figura 2 – Transição de fase do SrTiO_3 em função da temperatura.	16
Figura 3 – Transições de Fase do SrZrO_3 em função da temperatura.	18
Figura 4 – Diagrama de energia de uma reação catalítica heterogênea.	19
Figura 5 – Reação de transesterificação.	21
Figura 6 – Etapas da reação de transesterificação.	22
Figura 7 – Molécula de Triglicerídeo.	23
Figura 8 – Principais ácidos graxos presentes no óleo de soja.	24
Figura 9 – Mecanismo de reação de transesterificação por catalisador heterogêneo, com sítio básico de Lewis “B” e “R ¹ ” e “R ² ” são radicais.	27
Figura 10 - Mecanismo de reação de esterificação por catalisador heterogêneo com sítio ácido de Lewis “L ⁺ ” e “R” é um radical.	28
Figura 11 – Mecanismo de reação de transesterificação por catalisador heterogêneo com sítio ácido de Lewis “A ⁺ ” e “R” e “R ¹ ” são radicais.	29
Figura 12 – Reação de complexação.	32
Figura 13 – Reação de poliesterificação.	32
Figura 14 – Termograma de TG e DSC dos pós-precursores obtidos via método Pechini do: (a) SrTiO_3 , (b) $\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{TiO}_3$, (c) $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiO}_3$, (d) $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiO}_3$, (e) $\text{Sr}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{TiO}_3$ e (f) $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$.	45
Figura 15 – Difractogramas de raios X dos pós: (a) SrTiO_3 , (b) $\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{TiO}_3$, (c) $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiO}_3$, (d) $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiO}_3$, (e) $\text{Sr}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{TiO}_3$ e (f) $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$.	47
Figura 16 - Difractograma de raios X da amostra $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ com a indexação das fases extras identificadas.	48
Figura 17 - Ampliação do pico principal.	49
Figura 18 - Difractograma de raios X com refinamento estrutural pelo Método de Rietveld da amostra: (a) SrTiO_3 , (b) $\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{TiO}_3$, (c) $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiO}_3$, (d) $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiO}_3$, (e) $\text{Sr}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{TiO}_3$ e (f) $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$.	54
Figura 19 – Espectros de varredura completos por XPS dos catalisadores $\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{TiO}_3$ e $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiO}_3$.	57
Figura 20 – Espectros de XPS de O 1s, Sr 3d, K 2p e Ti 2p dos catalisadores $\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{TiO}_3$ e $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiO}_3$.	58
Figura 21 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos pós de $\text{Sr}_{(1-x)}\text{K}_{(x)}\text{TiO}_3$.	59
Figura 22 – Microscopias dos pós de (a) SrTiO_3 , (b) $\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{TiO}_3$, (c) $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiO}_3$, (d) $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiO}_3$, (e) $\text{Sr}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{TiO}_3$ e (f) $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$.	61
Figura 23 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos pós: (a) SrTiO_3 , (b) $\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{TiO}_3$, (c) $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiO}_3$, (d) $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiO}_3$, (e) $\text{Sr}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{TiO}_3$ e (f) $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$.	62
Figura 24 – Perfil de dessorção à temperatura programada de CO_2 dos $\text{Sr}_{(1-x)}\text{K}_{(x)}\text{TiO}_3$.	64
Figura 25 – Perfil de dessorção à temperatura programada de NH_3 dos $\text{Sr}_{(1-x)}\text{K}_{(x)}\text{TiO}_3$.	66

Figura 26 – Cromatograma de GC-MS dos produtos de reação catalisada pelo $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$	68
Figura 27 – Espectro de massas do Palmitato de etila (tempo de retenção = 5,7 min, $\text{C}_{16}:\text{O}$).	69
Figura 28 – Espectro de massas do Estearato de etila (tempo de retenção = 8,8 min, $\text{C}_{18}:\text{O}$).	69
Figura 29 – Espectro de massas do Oleato de etila (tempo de retenção = 9,1 min, $\text{C}_{18}:\text{1}$).	69
Figura 30 – Espectro de massas do Linoleato de etila (tempo de retenção = 9,9 min, $\text{C}_{18}:\text{2}$).	69
Figura 31 – Espectro de massas do Linoleato de etila (tempo de retenção = 9,9 min, $\text{C}_{18}:\text{2}$).	70
Figura 32 – Cromatogramas de GC-FID das amostras de biodiesel catalisadas por (a) SrTiO_3 , (b) $\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{TiO}_3$, (c) $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiO}_3$, (d) $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiO}_3$, (e) $\text{Sr}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{TiO}_3$ e (f) $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$	71
Figura 33 – Curva analítica de linoleato de etila.....	72
Figura 34 – Conversão em ésteres etílicos em função da basicidade total.....	73
Figura 35 – Representacao do Mecanismo ($\text{S}_{\text{N}}\text{Ac}$) da reação de transesterificação catalisada com as peroskitas $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$	75
Figura 36 – Espectro de RMN de ^1H do óleo de soja.....	76
Figura 37 – Espectro de RMN de ^1H do oleato de etila.....	77
Figura 38 – Espectro de RMN de ^1H do linoleato de etila.....	78
Figura 39 – Espectro de RMN de ^1H do biodiesel sintetizado com o $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$	80
Figura 40 – Comparação dos espectros de RMN de ^1H do óleo de soja (vermelho) e do biodiesel sintetizado com o $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ (azul).....	80
Figura 41 – Difratoograma de raios X do catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ antes e após o uso na reação de transesterificação.	84
Figura 42 – Espectro de FTIR do catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ antes e após o uso na reação de transesterificação.	85
Figura 43 – Mapeamento elementar e análise de EDS do catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ antes do uso na reação.....	87
Figura 44 – Mapeamento elementar e análise de EDS do catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ após o uso na reação de transesterificação.....	88
Figura 45 – Termograma de TG e DSC dos pós-precursores obtidos via método Pechini do: (a) SrZrO_3 , (b) $\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{ZrO}_3$, (c) $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{ZrO}_3$, (d) $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{ZrO}_3$, (e) $\text{Sr}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{ZrO}_3$ e (f) $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$	89
Figura 46 – Difratoogramas de raios X dos pós de SrZrO_3 e $\text{Sr}_{(1-x)}\text{K}_{(x)}\text{ZrO}_3$	91
Figura 47 – Célula Unitária do SrZrO_3 de simetria ortorrômbica.....	92
Figura 48 – Ampliação do pico principal.....	93
Figura 49 – Difratoograma com refinamento estrutural pelo Método de Rietveld do (a) SrZrO_3 , (b) $\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{ZrO}_3$, (c) $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{ZrO}_3$, (d) $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{ZrO}_3$, (e) $\text{Sr}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{ZrO}_3$ e (f) $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$	96

Figura 50 – Espectro de varredura por XPS dos catalisadores SrZrO_3 e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$	98
Figura 51 – Espectros de XPS de O 1s, Sr 3d, Zr 3d e K 2p dos catalisadores SrZrO_3 e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$	100
Figura 52 – Espectro vibracional na região do infravermelho dos catalisadores SrZrO_3 e $\text{Sr}_{(1-x)}\text{K}_{(x)}\text{ZrO}_3$	101
Figura 53 – Microscopias dos pós de (a) SrZrO_3 , (b) $\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{ZrO}_3$, (c) $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{ZrO}_3$, (d) $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{ZrO}_3$, (e) $\text{Sr}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{ZrO}_3$ e (f) $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$	102
Figura 54 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 catalisadores SrZrO_3 e $\text{Sr}_{(1-x)}\text{K}_{(x)}\text{ZrO}_3$	104
Figura 55 – Dessorção de CO_2 a temperatura programada dos catalisadores SrZrO_3 e $\text{Sr}_{(1-x)}\text{K}_{(x)}\text{ZrO}_3$	106
Figura 56 – Dessorção de NH_3 a temperatura programada dos catalisadores SrZrO_3 e $\text{Sr}_{(1-x)}\text{K}_{(x)}\text{ZrO}_3$	107
Figura 57 – Cromatograma de GC-FID dos produtos de reação catalisadas pelo: (a) SrZrO_3 , (b) $\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{ZrO}_3$, (c) $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{ZrO}_3$, (d) $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{ZrO}_3$, (e) $\text{Sr}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{ZrO}_3$ e (f) $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$	109
Figura 58 – Conversão em função da basicidade dos catalisadores	111
Figura 59 – Proposta de mecanismo de reação na presença de catalisador zirconato	113
Figura 60 – Espectro de RMN de ^1H do biodiesel sintetizado com o $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$	114
Figura 61 – Comparação dos espectros de RMN de ^1H do óleo de soja (vermelho) e do biodiesel sintetizado com o $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$ (azul)	114
Figura 62 – Difratoograma de raios X do catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$ antes e após o uso na reação de transesterificação	118
Figura 63 – Espectro de FTIR do catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$ antes e após o uso na reação de transesterificação	119
Figura 64 – Mapeamento elementar e análise de EDS do catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$ antes do uso na reação	121
Figura 65 – Mapeamento elementar e análise de EDS do catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$ após o uso na reação de transesterificação	122

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Lista de ácidos graxos presentes no óleo de soja.	23
Tabela 2 – Reagentes utilizados na síntese dos materiais SrTiO_3 e $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{TiO}_3$	34
Tabela 3 – Quantidades estequiométricas dos reagentes utilizados para a síntese dos materiais SrTiO_3 e $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{TiO}_3$	35
Tabela 4 – Reagentes utilizados na síntese dos materiais SrZrO_3 e $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$	36
Tabela 5 – Quantidades estequiométricas dos reagentes para a síntese dos materiais SrZrO_3 e $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$	36
Tabela 6 – Perda de massa dos pós-precursores obtidas a partir das curvas de TG.	46
Tabela 7 – Tamanho de cristalito dos $\text{Sr}_{(1-x)}\text{K}_{(x)}\text{TiO}_3$	51
Tabela 8 – Fator de tolerância calculados para os $\text{Sr}_{(1-x)}\text{K}_{(x)}\text{TiO}_3$	52
Tabela 9 – Parametro de rede e volume de célula unitária obtidos a partir do refinamento.	55
Tabela 10 – Quantificação das fases presentes nas amostras de titanato.	55
Tabela 11 – Características Texturais dos $\text{Sr}_{(1-x)}\text{K}_{(x)}\text{TiO}_3$	63
Tabela 12 – Quantificação da força básica e ácida total dos catalisadores.	67
Tabela 13 – Tempo de retenção, porcentagem relativa e massa molecular dos ésteres etílicos presentes no biodiesel.	68
Tabela 14 – Percentuais de conversões calculadas via dados do GC-FID e RMN.	73
Tabela 15 – Deslocamentos químicos (ppm) dos sinais do oleato de etila.	78
Tabela 16 – Deslocamentos químicos (ppm) dos sinais do linoleato de etila.	79
Tabela 17 – Efeito da temperatura na conversão em ésteres etílicos.	81
Tabela 18 – Efeito do tempo na conversão em ésteres etílicos.	82
Tabela 19 – Efeito da % em massa de catalisador na conversão em ésteres etílicos.	82
Tabela 20 – Efeito do tratamento térmico no catalisador recuperado sobre a conversão em ésteres etílicos.	83
Tabela 21 – Perda de massa dos pós precursores obtidas a partir das curvas de TG.	90
Tabela 22 – Tamanho e densidade dos catalisadores.	94
Tabela 23 – Fator de tolerância calculados para os $\text{Sr}_{(1-x)}\text{K}_{(x)}\text{ZrO}_3$	94
Tabela 24 – Porcentagem das fases presentes nas amostras de $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$	97
Tabela 25 – Parametros de rede, volume de célula unitária, microdeformação das amostras $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$ determinadas pelo refinamento.	97
Tabela 26 – Propriedades texturais dos catalisadores.	105
Tabela 27 – Quantificação dos sítios ácidos e básicos do $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$	108
Tabela 28 – Porcentagem de conversão em ésteres etílicos.	110
Tabela 29 – Efeito da temperatura na conversão.	115
Tabela 30 – Efeito da porcentagem em massa de catalisador na conversão.	116
Tabela 31 – Efeito do tempo na conversão.	116
Tabela 32 – Efeito do tratamento térmico no catalisador recuperado sobre a conversão em ésteres etílicos.	117

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 Estrutura Perovskita	14
2.2 SrTiO_3 : estrutura e aplicações	15
2.3 SrZrO_3 : estrutura e aplicações	17
2.4 Atividade catalítica de óxidos	19
2.5 Propriedades catalíticas de perovskitas	20
2.6 Reação de transesterificação	21
2.7 Composição Química de óleos vegetais	22
2.8 Biodiesel	24
2.9 Catalisadores sólidos	25
2.10 Mecanismos de reação de transesterificação	26
2.11 Titanatos como catalisadores na síntese de biodiesel (FAAEs)	29
2.12 Zirconatos como catalisadores na síntese do biodiesel (FAEEs)	30
2.13 Método Pechini	31
3 OBJETIVOS	33
3.1 Objetivos Específicos	33
4 MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1 Síntese dos catalisadores	34
4.1.1 Síntese do $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{TiO}_3$	34
4.1.2 Síntese do $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$	36
4.2 Caracterização dos catalisadores	37
4.2.1 Análise térmica (TG/DSC)	37
4.2.2 Difração de raios X – (DRX)	37
4.2.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X – (XPS)	38
4.2.4 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho – (FTIR)	38
4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura – (MEV)	39
4.2.6 Isotermas de Fisissorção de Nitrogênio – (BET e BJH)	39
4.2.7 Dessorção a Temperatura programada de CO_2 e NH_3 – (TPD- CO_2 e TPD- NH_3)	39

4.3 Avaliação da atividade catalítica dos catalisadores na produção de ésteres etílicos	40
4.3.1 Avaliação do efeito da temperatura, tempo e porcentagem de catalisador sobre a conversão em ésteres etílicos	41
4.3.2 Reuso do catalisador.....	41
4.4 Quantificação da conversão em ésteres etílicos nos testes catalíticos ...	42
4.4.1 Cromatografia Gasosa acoplada a um espectrômetro de massas (GC-MS)	42
4.4.2 Cromatografia Gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID)	42
4.4.3 Medidas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	43
5 RESULTADOS.....	45
5.1 Titanatos	45
5.1.1 Análise térmica dos pós-percursores de $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{TiO}_3$ obtidos via Método Pechini	45
5.1.2 Caracterização Estrutural por Difração de raios X	47
5.1.3 Tamanho de Cristalito	50
5.1.4 Fator de tolerância do SrTiO_3 e $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{TiO}_3$	51
5.1.5 Refinamento estrutural utilizando método de Rietveld	52
5.1.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X – (XPS).....	56
5.1.7 Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (FTIR).....	59
5.1.8 Microscopia Eletronica de Varredura.....	60
5.1.9 Isotherma de Fisissorção de N_2	62
5.1.10 Dessorção à temperatura programada de CO_2 e NH_3	64
5.1.11 Identificação dos produtos de reação por GC-MS.....	67
5.1.12 Quantificação do percentual de conversão em ésteres etílicos por GC-FID	70
5.1.13 Caracterização por RMN	75
5.1.14 Avaliação do efeito da temperatura, tempo e porcentagem de catalisador sobre a conversão de triglicerídeos em ésteres etílicos.....	81
5.1.15 Reuso do catalisador.....	83
5.1.16 Caracterização do catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ após uso na reação de transesterificação	83
5.2 Zirconatos.....	89

5.2.1 Análise Térmica dos pós-precursores de $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$ obtidos via Método Pechini	89
5.2.2 Difração de raios X dos catalisadores $\text{Sr}_{(1-x)}\text{K}_{(x)}\text{ZrO}_3$	91
5.2.3 Tamanho de cristalito	93
5.2.4 Fator de tolerância do SrZrO_3 e $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$	94
5.2.5 Refinamento estrutural utilizando método de Rietveld	95
5.2.6 Espectroscopia de Fotoelétrons por raios X (XPS)	98
5.2.7 Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho	101
5.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura	101
5.2.9 Fisissorção de Nitrogênio	104
5.2.10 Dessorção a temperatura programada de CO_2 e NH_3	106
5.2.11 Quantificação da conversão por GC-FID	109
5.2.12 Caracterização por RMN	114
5.2.13 Avaliação do efeito da temperatura, tempo e porcentagem de catalisador sobre a conversão em ésteres etílicos	115
5.2.14 Reuso do catalisador	117
5.2.15 Caracterização do catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$ após uso na reação de transesterificação	117
6 CONCLUSÕES	123
7 REFERÊNCIAS	125

1 INTRODUÇÃO

Existe uma preocupação global com a crise energética, devido às reservas finitas de petróleo. Além disso, as principais fontes tradicionais de energia são decorrentes de fontes não renováveis, como carvão, petróleo e gases combustíveis. Essas fontes são responsáveis pelas emissões globais de CO₂, aproximadamente 85% do total das emissões. Sendo 29% da energia é consumida pelo sistema de transporte. Nesse sentido, existe a busca pelo uso de fontes de energias renováveis, dando ênfase aos biocombustíveis, em especial ao biodiesel [1].

O uso dos óleos vegetais e animais em motores a diesel são limitados, pois pode provocar problemas no motor, causado pela combustão incompleta e bloqueio dos bicos injetores [2]. Uma alternativa para reduzir ou sanar este problema, é produzir ésteres metílicos ou etílicos de óleos vegetais ou gorduras, por uma reação de transesterificação. O produto dessa reação, os ésteres de ácidos graxos, são considerados um biocombustível ambientalmente favorável. Esse biocombustível é conhecido como biodiesel, podendo ser usado da mesma forma que o diesel de petróleo, porém, causando menores danos aos motores [3]. Além disso, o biodiesel é um combustível renovável e biodegradável e apresenta uma série de vantagens, como, por exemplo, ser isento de enxofre, possuir alto ponto de fulgor e boa lubrificidade [1].

O biodiesel é miscível no óleo diesel e tem propriedades físicas e químicas semelhantes, o que possibilita seu uso nos motores à diesel. No Brasil, foi sancionada a lei nº 14.993/24, a lei do combustível do futuro, que regulamenta a mistura de biodiesel ao diesel do petróleo. Atualmente, a mistura de biodiesel ao óleo diesel é de 15%. A lei prevê que a mistura de biodiesel ao diesel do petróleo deverá chegar em 20% até 2030 e poderá atingir 25% a partir de 2031 [4].

A produção de biodiesel é dependente dos catalisadores utilizados na reação de transesterificação, podendo ser classificados como catalisadores homogêneos, heterogêneos, enzimáticos e nanoparticulados [1]. Industrialmente o biodiesel é produzido a partir de catalisadores homogêneos, utilizando bases como NaOH ou KOH, principalmente devido seu baixo custo, alta velocidade de reação e alta taxa de conversão. Entretanto, apresenta algumas desvantagens como a necessidade de lavar o biodiesel e a não recuperação do catalisador. Como alternativa, pode-se utilizar os catalisadores heterogêneos, que podem ser recuperados após o processo

e ser reutilizados (dentro de uma vida útil). Nesse sentido, existe a necessidade de desenvolver novos catalisadores que sejam baratos e eficientes [5].

Uma série de catalisadores vem sendo testados na síntese do biodiesel, como óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos, óxidos de metais de transição, zeólitas, dentre uma vasta gama de possibilidades [6]. Óxidos mistos de estrutura perovskita têm despertado a atenção para atuarem como catalisadores, devido à versatilidade da sua estrutura. A fórmula geral da estrutura perovskita é ABO_3 , sendo A e B dois cátions e O ânions de oxigênio. Entretanto, é possível fazer substituições parciais dos cátions A ou B, gerando novas estequiometrias, podendo alterar sua atividade catalítica [7]. Na catálise heterogênea, a reação acontece nos sítios ativos do material e sua eficiência está relacionada com a sua acidez ou basicidade [8].

Diversos catalisadores vêm sendo testados e catalogados na literatura, para produção de biodiesel, como o $SrTiO_3$ [9], $CaTiO_3$ [10], $CaMnO_3$ e $CaZrO_3$ [11], $LiNbO_3$ [12], dentre outros. Entretanto, os efeitos da substituição parcial de cátions Sr^{2+} por K^+ no sítio A da estrutura perovskita do $SrTiO_3$ e $SrZrO_3$ ainda não foram reportados na literatura. Nesse sentido, este trabalho tem como objetivo principal, avaliar a atividade catalítica destas perovskitas em função da dopagem de potássio.

Conforme relatado na literatura, a substituição de cátions de metais alcalinos terrosos por metais alcalinos geralmente leva a um aumento na basicidade do material, entretanto também pode levar um aumento simultâneo na acidez. Essa observação pode classificar os materiais como anfóteros, sugerindo que podem catalisar reações por meio dos seus sítios ácidos quando básicos, de maneira bifuncional [13]. Nesse sentido, pretendeu-se estudar a presença dos sítios ácidos e básicos nos catalisadores $Sr_{1-x}K_xTiO_3$ e $Sr_{1-x}K_xZrO_3$ e avaliar seu potencial bifuncional na reação de transesterificação, com presença simultânea dos sítios ácidos e básicos promovendo a reação.

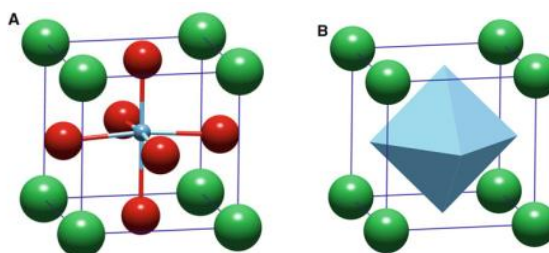
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Estrutura Perovskita

Os materiais de estrutura perovskita possuem fórmula geral ABX_3 , sendo A e B dois cátions metálicos e X ânions, geralmente oxigênio. Os óxidos de estrutura perovskita ABO_3 são uma família originadas do mineral $CaTiO_3$ [14]. A estrutura perovskita ABO_3 é composta por dois sítios, sendo o sítio A ocupado por um cátion com raio iônico maior, coordenado com 12 íons de oxigênio, formando um dodecaedro (AO_{12}). O sítio B é ocupado por um cátion com raio iônico menor e coordenado com 6 íons de oxigênio, formando um octaedro (BO_6) [15].

Na estrutura perovskita, o cátion A e os ânions oxigênio formam uma estrutura cúbica de face centrada (CFC) com um octaedro dentro da célula unitária, conforme é mostrado na Figura 1 [16].

Figura 1 – Célula unitária da perovskita ABO_3 .



Fonte: [16]

Os raios iônicos do ânion O^{2-} e do cátion A^{2+} são semelhantes e se combinam para formar uma disposição compacta com o cátion B^{4+} , que tem raio iônico menor, situado nos interstícios octaedros do oxigênio, que, então, se ligam compartilhando os vértices. Como exemplo, pode-se citar o $BaTiO_3$. Nele, os raios iônicos do $rBa^{2+}=136$ pm e do $rO^{2-}=140$ pm são semelhantes, enquanto o raio iônico do $rTi^{4+}=61$ pm é menor [16].

Para formar uma estrutura perovskita, o raio iônico do cátion A (r_A) deve ser maior que 0,09 nm e o raio iônico do cátion B (r_B) deve ser maior que 0,051 nm. Além disso, o fator de tolerância (t) deve estar dentro da faixa $0,8 < t < 1,0$, de acordo com a relação dada pela equação 1 [17]:

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

A estrutura perovskita ideal ABO_3 possui grupo espacial $Pm-3m$, de simetria cúbica, exemplificada pelo $SrTiO_3$ [18]. Entretanto, outras simetrias podem ser formadas, devido três mecanismos: deslocamento dos cátions, distorções dos

octaedros e inclinação dos octaedros. Esses desvios da estrutura ideal resultam em perovskitas com menor grau de simetria, como aquelas tetragonais e ortorrômbicas, dentre outras [19].

Cerca de 90% dos elementos da tabela periódica podem compor a estrutura perovskita. Os cátions de lantanídeos, metais alcalinos e metais alcalinos terrosos ocupam o sítio A na estrutura. Já os cátions metálicos de transição ocupam o sítio B. Diferentes composições podem ser adotadas para a estrutura perovskita, devido à valência dos cátions A e B, formando estruturas como: $A^{1+}B^{5+}O_3$, $A^{2+}B^{4+}O_3$ e $A^{3+}B^{3+}O_3$. Além disso, é possível fazer substituições no sítio A, resultando em $A_{(1-x)}A'_{(x)}BO_3$, bem como fazer substituições no sítio B, resultando em $AB_{(1-y)}B'_{(y)}O_3$ e também em ambos os sítios, resultando em $A_{(1-x)}A'_{(x)}B_{(1-y)}B'_{(y)}O_3$ [20].

Além disso, o estado de oxidação dos cátions A e B podem diferir da estrutura perovskita ideal, dependendo se houver um excesso ou deficiência de oxigênios na rede cristalina. Uma das estratégias utilizadas para modificar as propriedades dos materiais, é substituir os cátions A e B por outros dopantes, com mesma valência ou valências diferentes, ou ainda, com raios iônicos diferentes, podendo gerar vacâncias de oxigênio [20].

A estrutura perovskita é interessante por uma série de razões, como por exemplo, por apresentarem o fenômeno de ferroeletricidade, piezoeletricidade ou por possuírem alta constante dielétrica [16]. Também podem apresentar propriedades supercondutoras, ferromagnéticas, bem como catalíticas. Os materiais de estrutura perovskita são amplamente utilizados como catalisadores, tal como em reações fotocatalíticas, reações de oxidação, reações de produção de hidrogênio, reações de síntese de álcoois superiores, reação de hidrogenação do CO_2 , dentre outras reações que podem ser catalisadas por materiais de estrutura perovskita [17,21].

Nesse sentido, despertou-se nosso interesse em estudar os materiais $SrTiO_3$ e $SrZrO_3$ dopados com potássio de estrutura perovskita, a fim de conhecer suas propriedades catalíticas em função do seu carácter ácido-base.

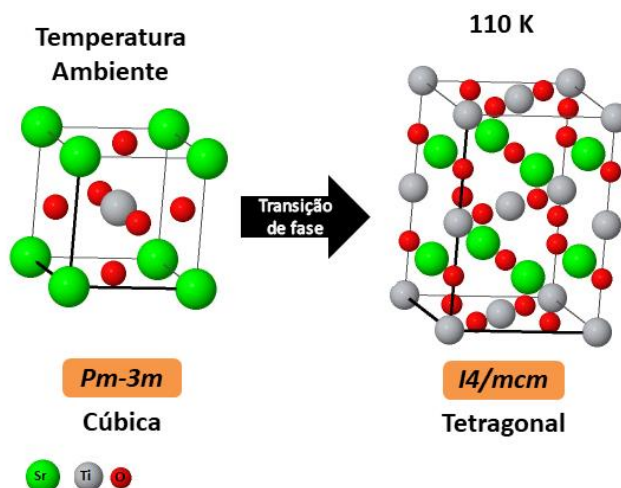
2.2 $SrTiO_3$: estrutura e aplicações

O titanato de estrôncio é um material cerâmico de estrutura perovskita com estequiometria $SrTiO_3$, onde o cátion Sr^{2+} ocupa o sítio A da estrutura e o cátion Ti^{4+}

ocupa o sítio B da rede cristalina. O SrTiO_3 possui simetria cúbica, com grupo espacial $Pm-3m$, conforme representada na Figura 2.

O SrTiO_3 apresenta uma transição de fase em (110K) para tetragonal, com grupo espacial $I4/mcm$ [22].

Figura 2 – Transição de fase do SrTiO_3 em função da temperatura.



Fonte: Elaborada pelo autor a partir dos PDF: 01-073-0661 e PDF: 01-073-3119, disponível no site BdEC (Bases de estrutura cristalina) [23]

O SrTiO_3 tem sido aplicado em dispositivos termoelétricos, devido seu alto coeficiente de Seebeck e alta estabilidade térmica em temperaturas elevadas, pode ser usado para geração de energia e em processos de refrigeração com eficiência considerável [24]. Também devido às suas propriedades elétricas e dielétricas, podem ser utilizados para fabricar células solares, atuar como biossensores e supercapacitores, dentre outras aplicações [25].

O SrTiO_3 tem sido estudado como fotocatalisador para degradação de corantes, como azul de metileno, alaranjado de metila e rodamina B [26,27,28]. Sua atividade fotocatalítica na reação de evolução de hidrogênio também tem sido amplamente estudada, em função de diferentes dopantes, como La, Cr e Co, dentre outros, para produção de H_2 ambientalmente amigável [29, 30].

O SrTiO_3 dopado com potássio, de estequiometria $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{TiO}_3$, foi estudado como catalisador para combustão de fuligem de diesel. Foi demonstrado que a dopagem de potássio contribuiu para diminuir a temperatura de ignição da fuligem. A atividade catalítica foi discutida em função da basicidade de superfície e a criação de vacâncias de oxigênio devido a substituição parcial de cátions Sr^{2+} divalentes por cátions K^+ monovalentes [31,32].

A atividade fotocatalítica do SrTiO_3 dopado com potássio também já foi investigada na fotodegradação do azul de metileno sobre luz UV e visível. O fotocatalisador $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiO}_3$ demonstrou ser efetivo para a degradação do corante, com taxa de degradação de 80% após 160 min sob luz UV, sendo mais efetivo que o SrTiO_3 , devido a geração de vacâncias de oxigênio [33].

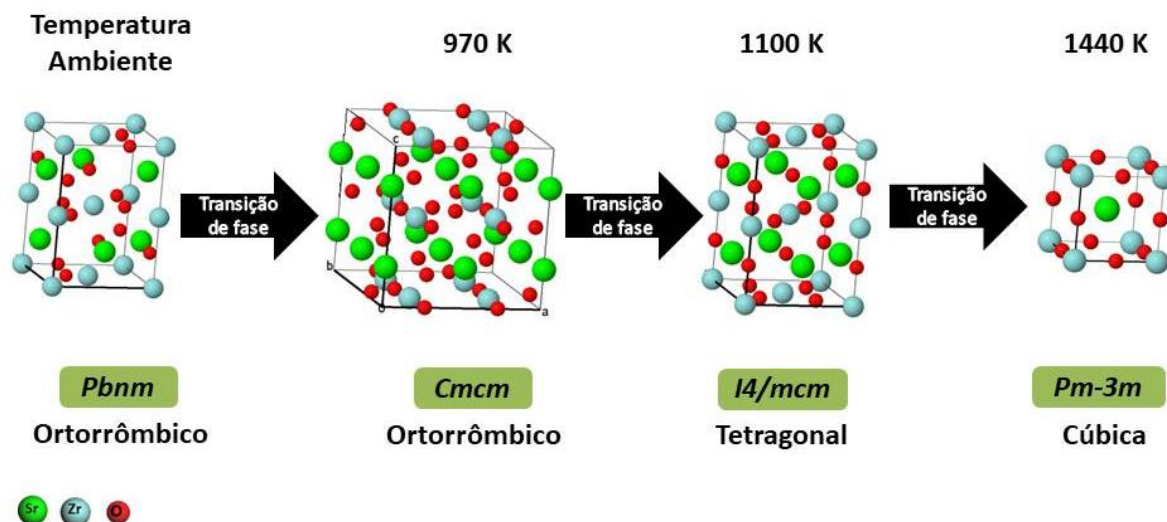
2.3 SrZrO_3 : estrutura e aplicações

Os zirconatos do tipo AZrO_3 , (A= Sr, Ca, Ba), são materiais versáteis, com potencial para diversas aplicações, devido às suas propriedades elétricas, ópticas, eletrônicas, catalíticas, fotocatalíticas, dentre outras [34,35]. Neste trabalho o SrZrO_3 será um dos materiais de interesse, visando avaliar a substituição parcial Sr-K para a formação da solução sólida $\text{Sr}_{(1-x)}\text{K}_{(x)}\text{ZrO}_{3-d}$. Vale lembrar que não foram encontrados trabalhos na literatura que estudaram a substituição parcial de cátions Sr^{2+} por K^+ no sítio A da estrutura.

O zirconato de estrôncio é um material cerâmico de estequiometria SrZrO_3 , que possui estrutura perovskita, de simetria ortorrômbica e grupo espacial $Pbnm$. O sítio A da estrutura é ocupado pelo cátion Sr^{2+} e o sítio B é ocupado pelo cátion Zr^{4+} [35].

Esse material apresenta transições de fase estrutural em função da temperatura. À temperatura ambiente, o SrZrO_3 possui simetria ortorrômbica ($Pbnm$). Em 995 K, sofre uma transição de fase para ortorrômbica ($Cmcm$); em 1105 K, sofre uma transição de fase para tetragonal ($I4/mcm$) e, em 1400 K, sofre uma transição de fase para cúbica ($Pm-3m$) [36,37,38]. O esquema mostrado na Figura 3 ilustra as transições de fase que ocorrem no material em função da temperatura.

Figura 3 – Transições de Fase do SrZrO_3 em função da temperatura.



Fonte: Elaborada pelo autor a partir dos PDF: 01-089-8994, PDF: 01-089-8995, PDF: 01-089-8998 e PDF: 01-089-9006 disponível no site BdEC (Bases de estrutura cristalina) [23].

O SrZrO_3 tem sido aplicado como fotocatalisador na evolução de H_2 a partir da água sob irradiação de luz UV [35,39]. Também têm sido estudados como capacitores em aplicações de alta tensão, devido aos seus valores de permissividade relativa e resistência média a ruptura, de 60 e 40 V/ μm para o SrZrO_3 sintetizado pelo Método Pechini e sinterizado à 1520°C por 1 hora [40].

O SrZrO_3 também já foi estudado como hospedeiro para o íon Eu^{3+} , devido sua alta estabilidade térmica e química. Neste caso, apresentou propriedades fotoluminescentes, com emissão de luz vermelha, com alta pureza de cor, alcançando 88% e eficiência quântica de 48%. Estes índices permitem que o SrZrO_3 dopado com Eu^{3+} possa ser aplicado na fabricação de diodos emissores de luz vermelha [41].

O BaZrO_3 , por outro lado, exibe alta atividade catalítica na reação de desidrogenação do etilbenzeno para a produção de estireno, enquanto os CaZrO_3 e SrZrO_3 não apresentaram. Estudos mostraram que há a formação de vacâncias durante a reação, o que possibilita a adsorção do etilbenzeno devido à criação do sítio ativo, resultando em uma alta atividade catalítica [42].

O SrZrO_3 tem sido estudado para remediação ambiental, na degradação de corantes. Estudos mostraram que o material, de estrutura ortorrômbica e band gap

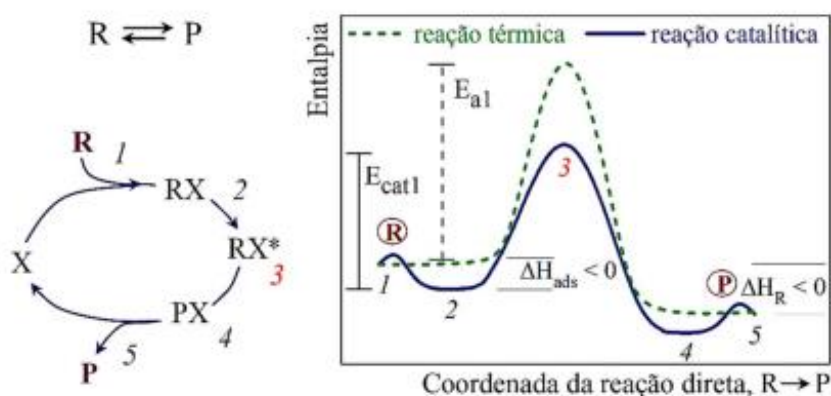
estimado de 5,31 eV, apresentou atividade fotocatalítica na degradação do azul de metileno na presença de H_2O_2 , sob irradiação de luz visível, com eficiência de degradação de 80% e cinética de reação de pseudo-segunda ordem [43].

2.4 Atividade catalítica de óxidos

Existem algumas reações químicas que são lentas, sendo necessário adicionar um material que acelere a velocidade da reação, um catalisador. Uma reação catalítica pode ser vista como um evento cíclico. O catalisador faz ligações com as moléculas dos reagentes A e B, permitindo que estes reajam para formar as moléculas de um produto P. Após esse processo, as ligações são desfeitas, restaurando o catalisador [44].

O catalisador acelera a velocidade de uma reação química, porque diminui a sua energia de ativação, conforme podemos observar no diagrama de energia mostrado na Figura 4. Na reação sem catalisador, as moléculas A e B precisam de colisões efetivas, com energias suficientes para superar a barreira de energia, chamada de energia de ativação. Já a reação na presença de um catalisador, inicia-se com uma ligação entre as moléculas A e B no catalisador, numa reação espontânea. Logo, a energia livre é reduzida, tendo em vista que a formação desse complexo ativado é uma reação exotérmica. Em seguida, ocorre uma reação entre as moléculas reagentes A e B ainda ligados ao catalisador. Essa etapa da reação está associada à energia de ativação, que é significativamente menor do que a reação sem catalisador. Por fim, o produto P se desliga do catalisador, em um processo endotérmico [44].

Figura 4 – Diagrama de energia de uma reação catalítica heterogênea.



Fonte: [45]

Portanto, o catalisador oferece um caminho alternativo para reação, mais complexo, porém com menor energia de ativação, sendo energeticamente mais favorável. Como a energia de ativação é menor, a velocidade da reação é maior. Entretanto, um catalisador só altera a cinética de uma reação, mas não sua termodinâmica. Ou seja, o catalisador não altera a constante de equilíbrio da reação [44].

Novos catalisadores podem ser desenvolvidos, alterando sua composição, estrutura cristalina ou modificações na sua superfície, visando aumentar sua atividade catalítica, seletividade e estabilidade. Três fatores são importantes para avaliar o desempenho de um catalisador:

1. **Atividade:** é a capacidade do catalisador de promover uma reação química na superfície. Um catalisador com alta atividade catalítica reduz a energia de ativação da reação, facilitando a sua ocorrência e aumentando a velocidade da reação.
2. **Seletividade:** é a capacidade do catalisador em produzir um produto específico durante a reação catalítica. Um catalisador seletivo promove a formação do produto desejado, evitando formação de sub-produtos indesejados.
3. **Estabilidade:** é a resistência do catalisador durante a reação química e está relacionada com a sua vida útil catalítica. Um bom catalisador precisa ser estável para ter um tempo de vida útil longo, estável termicamente e resistente à corrosão [46].

2.5 Propriedades catalíticas de perovskitas

Os materiais de estrutura perovskita têm despertado interesses devido às suas propriedades catalíticas, em razão da sua boa estabilidade térmica, mobilidade do oxigênio e a possibilidade de modificar as propriedades por meio da substituição parcial ou total dos cátions A e B, que contribui para alterar as propriedades redox e de superfície [47]. As propriedades catalíticas em função da propriedade redox (oxidação e redução) são bem conhecidas. Entretanto, as propriedades catalíticas em função da acidez e basicidade são menos conhecidas [48].

Uma das propriedades mais importantes de um catalisador é o caráter químico do sítio ativo, podendo ter sítios ácidos ou básicos [49].

Os sítios ácidos podem ser classificados de dois tipos:

- a) Sítios de Bronsted: são doadores de prótons [50]
- b) Sítios de Lewis: são receptores de pares de elétrons [51]

Os sítios ácidos de Bronsted geralmente são fortes, enquanto os sítios ácidos de Lewis possuem força ácida variável, dependendo da razão do número de cargas positivas por íons e do raio do íon ao cubo [49].

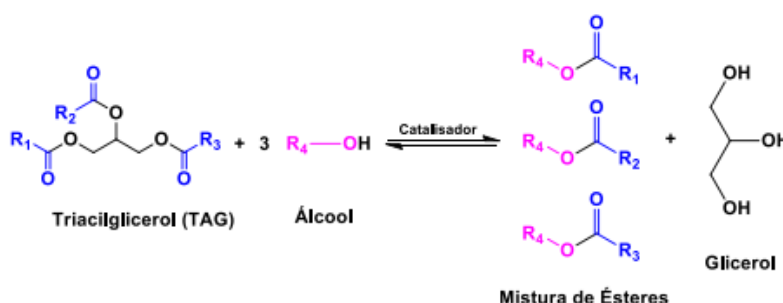
A quantidade de sítios ácidos e básicos na superfície do catalisador geralmente é expressa como número de sítios ácidos ou básicos por unidade de peso (g) ou por unidade de área superficial (m^2) [49].

Os sítios ácidos nos óxidos são os cátions metálicos, com carga positiva, ou seja, carência de elétrons, portanto atuam como sítios ácidos de Lewis. Já os sítios básicos nos óxidos são os ânions de oxigênio, com carga negativa, ou seja, presença de elétrons, portanto, atuando como sítios básicos de Lewis ou os átomos de oxigênio com pares de elétrons não ligantes que aceitam prótons e neste caso expressam uma basicidade de Bronsted. Assim, os óxidos possuem centros ácidos e básicos. Entretanto, a força de um dos sítios pode ser predominante, originando óxidos ácidos ou óxidos básicos [52].

2.6 Reação de transesterificação

A reação de transesterificação ou também chamada de alcoólise é uma reação entre um óleo vegetal ou gordura com um álcool para formar como produtos ésteres e o glicerol, ou seja, transforma um triglicerídeo (tri-éster) em glicerídeos (mono-ésteres), gerando produtos com menor viscosidade [53]. A reação de transesterificação é mostrada na Figura 5 abaixo.

Figura 5 – Reação de transesterificação.



Fonte: [54]

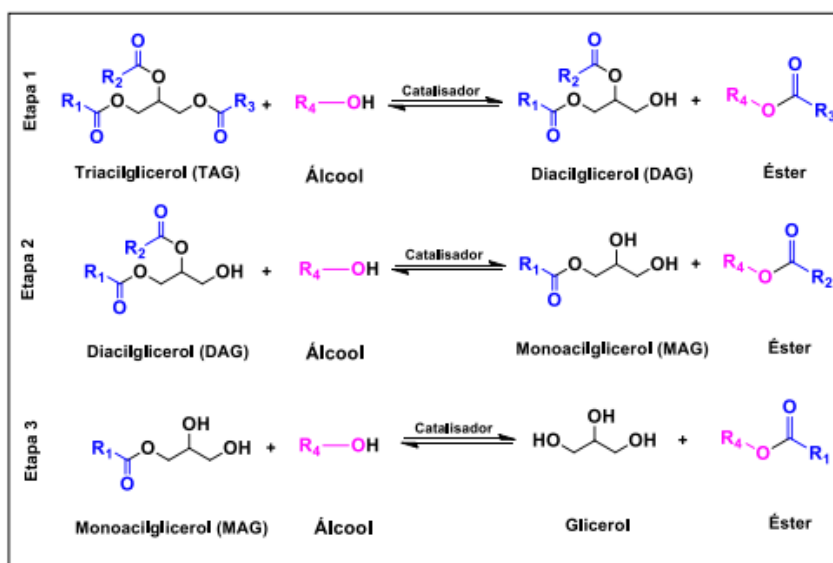
Nessa reação é usado um catalisador para aumentar a velocidade de reação e a conversão. Como essa reação é reversível, para deslocar a reação no sentido da

formação dos produtos, utiliza-se álcool em excesso. A estequiometria da reação é 3:1, ou seja, 3 mol de álcool para 1 mol de óleo [55].

Os álcoois utilizados nessa reação de transesterificação são álcoois alifáticos, sendo o metanol e etanol os mais frequentemente utilizados, devido às suas vantagens físico-químicas, já que são polares e possuem cadeia curta [55].

A reação de transesterificação ocorre em três etapas consecutivas, conforme mostrado na figura 6. Na primeira etapa, ocorre a conversão do triglicerídeo (TAG) em diglicerídeo (DAG), na segunda etapa o diglicerídeo é convertido em monoglicerídeo (MAG) e na terceira etapa, o monoglicerídeo é convertido em glicerol, resultando na formação de uma molécula de éster livre a partir de cada glicerídeo nas três etapas [56].

Figura 6 – Etapas da reação de transesterificação.

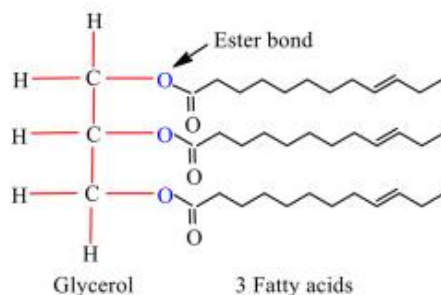


Fonte: [54]

2.7 Composição Química de óleos vegetais

Os óleos vegetais fazem parte da classe dos lipídios, compostos por triacilglicerídeos e ácidos graxos livres. Os triacilglicerídeos ou também chamados de triacilgriceróis ou triglicerídeos são tri-ésteres formados por três ácidos graxos esterificados ao glicerol, conforme exemplificado na figura 7. Os ácidos graxos são moléculas de ácidos carboxílicos alifáticos de cadeia longa, podendo ser saturados ou insaturados, ou seja, os ácidos graxos presentes nos óleos vegetais incluem ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poli-insaturados [57].

Figura 7 – Molécula de Triglicerídeo.



Fonte: [58]

Os ácidos graxos saturados possuem uma cadeia reta, formado por um número par de carbonos, entre 12 e 22. Por exemplo, o ácido palmítico é composto por 16 átomos de carbono, designado como 16:0, ou seja, 16 átomos de carbono sem ligação dupla [57].

Os ácidos graxos monoinsaturados possuem uma única ligação dupla. Por exemplo, o ácido oleico possui 18 átomos de carbono e uma dupla ligação, designado como 18:1 n-9, ou seja, 18 átomos de carbono e uma dupla ligação no carbono de posição 9 (relativamente da extremidade ao grupo carboxila) [57].

Os ácidos graxos poli-insaturados podem ter duas ou mais ligações duplas separadas. Por exemplo, o ácido linoleico possui 18 átomos de carbono e duas ligações duplas, designado como 18:2 n-6, ou seja, 18 átomos de carbono e uma ligação dupla no carbono da posição 9 e outra ligação dupla no carbono da posição 12. O ácido linolênico é formado por 18 átomos de carbono e três ligações duplas, designado como 18:3 n-3, com uma dupla ligação nos carbonos das posições 9, 12 e 15 [57].

Os principais ésteres de glicerol presente no óleo de soja são listados na Tabela 1.

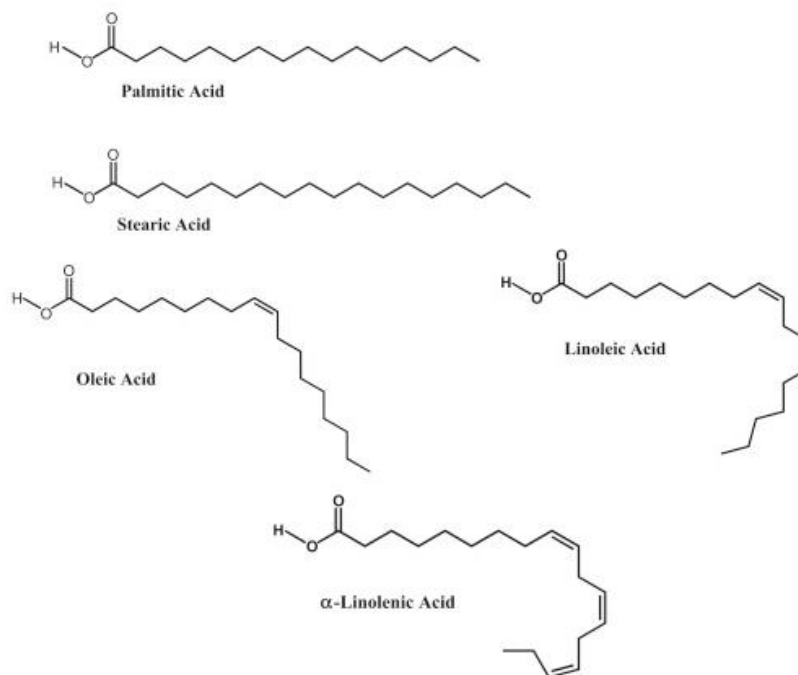
Tabela 1 – Lista de ácidos graxos presentes no óleo de soja.

Ácidos Graxos	%
Ácido Palmítico (16:0)	8,6 – 14
Ácido Estearico (18:0)	1,4 – 5,5
Ácido Oleico (18:1)	19 – 27,5
Ácido Linoleico (18:2)	49,3 – 62
Ácido Linolenico (18:3)	4,7 – 11

Fonte: [59]

A figura 8 mostra os principais ácidos graxos presentes no óleo de soja:

Figura 8 – Principais ácidos graxos presentes no óleo de soja.



Fonte: [60]

2.8 Biodiesel

O biodiesel é considerado um biocombustível, cuja composição é formada por ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, podendo ser obtido por uma reação de esterificação de ácidos graxos livres ou por uma reação de transesterificação de triglicerídeos na presença de um catalisador. Diferentes catalisadores podem ser utilizados, como catalisadores homogêneos (ácidos ou bases), catalisadores heterogêneos ou enzimáticos [61].

O processo industrial de síntese do biodiesel mais realizado é por catálise homogênea, na qual o catalisador está dissolvido no solvente da reação e está na mesma fase que os reagentes e produtos da reação, ou seja, todos em estado líquido. Os catalisadores homogêneos mais utilizados industrialmente são bases fortes, geralmente hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH). Mas também são utilizados ácidos fortes como catalisadores homogêneos, como o ácido sulfúrico (H₂SO₄) [62].

O uso de catalisadores homogêneos na síntese do biodiesel tem como vantagens, alta atividade catalítica, alta seletividade, baixo custo e facilidade de

operação. Entretanto, como o catalisador está na mesma fase que os reagentes e produtos, é mais difícil de separá-los, sendo necessário um processo adicional de lavagem. Além disso, certos catalisadores homogêneos podem ser corrosivos para os reatores químicos. Um cuidado adicional é em relação ao teor de água e a presença de ácidos graxos livres, devido à possibilidade da reação de saponificação e produção de sabão [63].

Uma alternativa são os catalisadores heterogêneos, que serão utilizados neste trabalho, na qual o catalisador está numa fase diferente dos reagentes e produtos, tipicamente na fase sólida. São exemplos de catalisadores heterogêneos, óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO). Sua principal vantagem é a facilidade de separação e reciclagem do catalisador [64]. Além disso, os catalisadores heterogêneos apresentam toxicidade reduzida ou nula, sua utilização reduz a corrosão dos reatores, evita a formação de sabão e permite seu reuso, um processo mais limpo que reduz a geração de efluentes [65].

Os catalisadores heterogêneos ácidos apresentam boa estabilidade, podendo ser utilizados em reações com temperaturas elevadas. Os catalisadores heterogêneos básicos, geralmente apresentam velocidades de reações mais lentas do que aquelas por catálise homogênea, sendo necessário mais tempo de reação. Além disso, outra desvantagem dos catalisadores heterogêneos básicos é que podem ser desativados durante reações longas, diminuindo sua atividade catalítica [66]. O potencial catalítico dos catalisadores heterogêneos depende da presença de sítios ácidos ou básicos na superfície, da quantidade, localização e disponibilidade dos sítios ativos, da área superficial específica, porosidade, estabilidade térmica e química e insolubilidade do meio reacional [65].

2.9 Catalisadores sólidos

Os catalisadores sólidos ou heterogêneos podem ser definidos como substâncias sólidas que aceleram a velocidade de uma reação química. Eles são estáveis termicamente, podem ser reutilizados, além de poder ser removidos mais facilmente após o término do processo reacional [67].

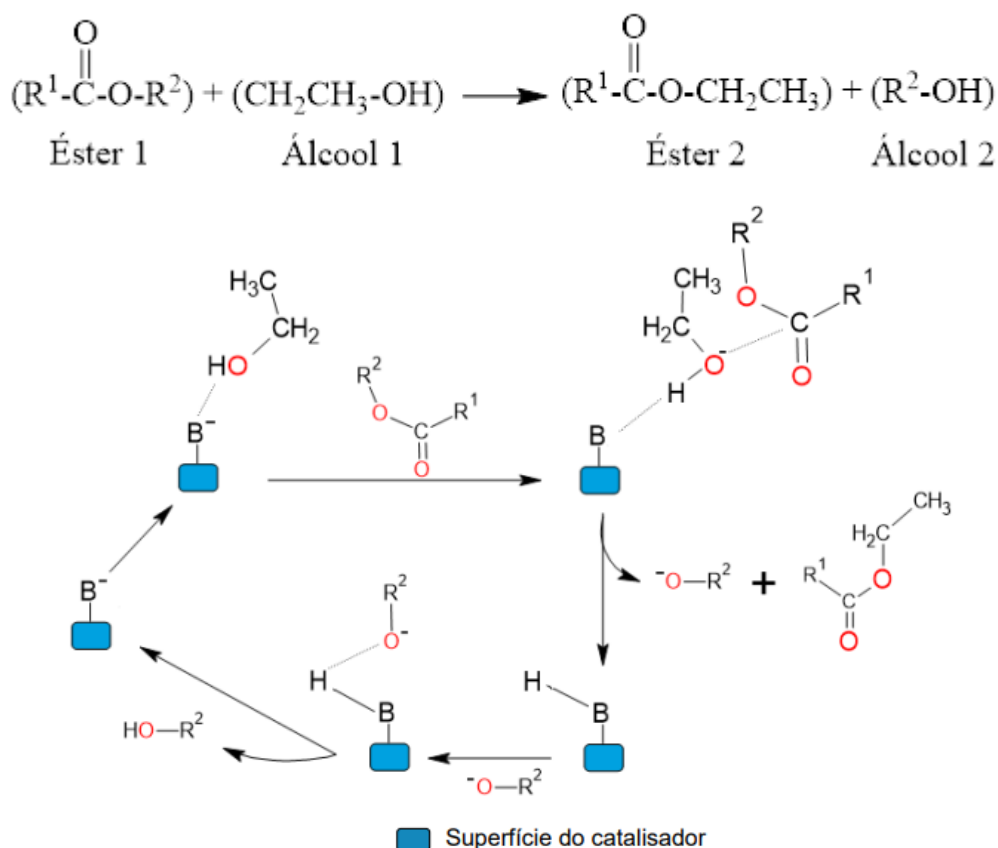
A atividade catalítica desses materiais está relacionada com os sítios ativos disponíveis na superfície, possibilitando que interajam com os reagentes. Esses materiais aceleram a velocidade das reações químicas, esses processos catalíticos envolvidos podem ser divididos em 4 etapas [68]:

1. **Adsorção:** nessa etapa, os reagentes são adsorvidos na superfície do catalisador sólido, formando uma camada de moléculas que podem interagir diretamente com o catalisador. Esse processo pode ser uma fisissorção ou quimiossorção, dependendo da força de atração. No caso de adsorção física, as moléculas dos reagentes são atraídas por forças de van der Waals, que são interações mais fracas. No caso de adsorção química, as moléculas formam ligações químicas com a superfície do catalisador, sendo interações mais fortes;
2. **Dissociação e formação de intermediários:** nessa etapa os reagentes são ativados quimicamente, geralmente através de uma quebra de ligações químicas de moléculas, facilitando a reação química desejada. Essa etapa também é chamada de dissociação, na qual os reagentes são dissociados formando intermediários mais reativos para a próxima etapa de reação;
3. **Reação de transformação:** nessa etapa ocorre a transformação dos intermediários de reação em produtos no sítio ativo do catalisador. Os intermediários gerados pela dissociação podem reagir com outras moléculas de reagentes na superfície do catalisador, resultando na formação do produto. Os intermediários sofrem rearranjos na superfície do catalisador para formar novas ligações químicas com outras moléculas reagentes e formar o produto da reação.
4. **Dessorção:** nessa etapa ocorre a dessorção dos produtos de reação dos sítios ativos da superfície do catalisador. Isso regenera o catalisador, deixando os sítios ativos disponíveis para um novo ciclo catalítico [69].

2.10 Mecanismos de reação de transesterificação

Catalisadores heterogeneos podem possuir sítios ácidos ou básicos de Lewis e podem atuar na síntese do biodiesel na reação de transesterificação, na qual no mecanismo por catálise básica ocorre a adsorção do álcool no sítio ativo do catalisador, enquanto no mecanismo por catálise ácida, ocorre a adsorção do triacilglicerídeo no sítio ativo do catalisador [65]. Na figura 9 é ilustrada uma proposta de mecanismo de reação de síntese biodiesel por catálise básica.

Figura 9 – Mecanismo de reação de transesterificação por catalisador heterogêneo, com sítio básico de Lewis “B” e “R¹” e “R²” são radicais.

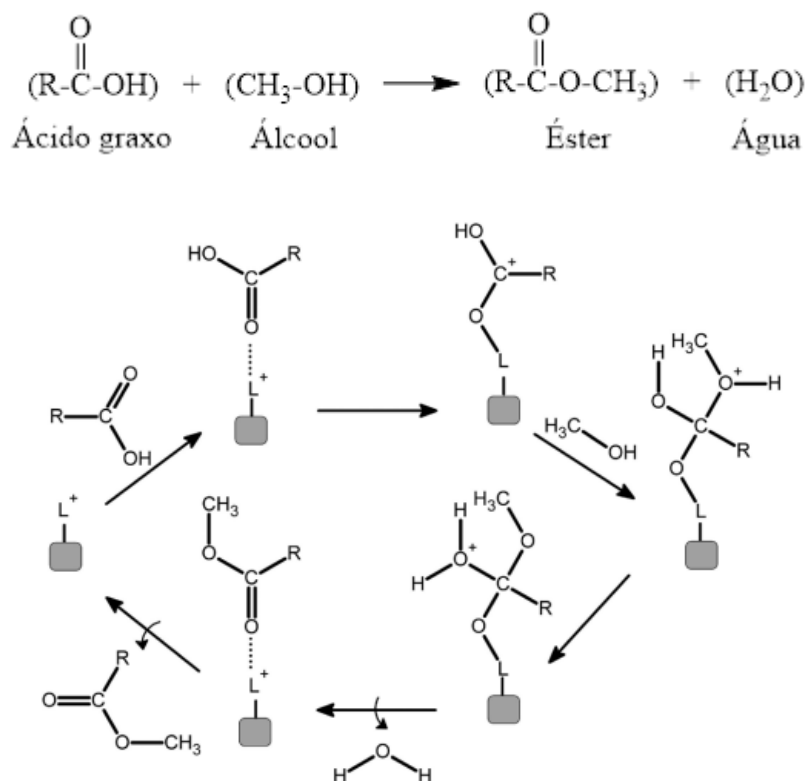


Fonte: [70]

Na figura 9, o B⁻ representa um sítio básico de Lewis, como exemplo átomos de oxigênio da superfície de óxidos. Inicialmente é observada uma interação ácido-base entre o sítio básico de Lewis e uma molécula de álcool. Essa interação favorece o ataque nucleofílico do par de elétrons do oxigênio da hidroxila da molécula de álcool ao carbono da carbonila do éster e conseqüentemente a formação de um intermediário tetraédrico com a formação de outra molécula de éster e um íon alcóxido. Por fim, o íon alcóxido remove um próton da superfície do catalisador, com a formação de outra molécula de álcool, regenerando assim o sítio básico de Lewis, tornando disponível para mais um ciclo catalítico [65,70].

Os óleos vegetais são compostos principalmente por triglicerídeos e em menor proporção também contêm ácidos graxos livres, portanto esses ácidos graxos livres podem participar de reações de esterificação em meio ácido, conforme o mecanismo ilustrado na figura 10.

Figura 10 - Mecanismo de reação de esterificação por catalisador heterogêneo com sítio ácido de Lewis “L⁺” e “R” é um radical.

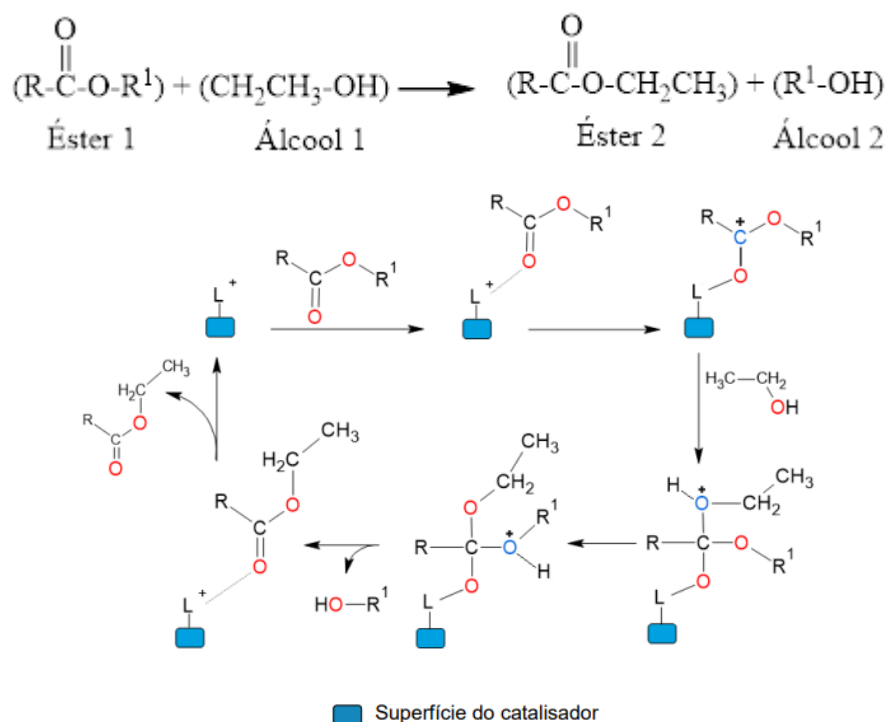


Fonte: [65]

Na figura 10, o L⁺ representa um sítio ácido de Lewis, como exemplo átomos de metais de transição na superfície de óxidos. Inicialmente, as moléculas de ácidos graxos são adsorvidas no sítio ácido de Lewis, ocorrendo uma interação ácido-base entre o par de elétrons do oxigênio carbonílico do ácido graxo e o sítio ácido, dessa forma aumentando a densidade da carga positiva no carbono carbonílico, isso favorece ao ataque nucleofílico do par de elétrons da hidroxila do álcool ao carbono carbonílico, gerando um intermediário tetraédrico. Em seguida, ocorre a eliminação de uma molécula de água. Por fim, ocorre a dessorção do éster formado, regenerando assim o sítio ácido, tornando disponível para um novo ciclo catalítico [65].

A figura 11 apresenta o mecanismo de transesterificação por um catalisador heterogêneo com sítio ácido de Lewis.

Figura 11 – Mecanismo de reação de transesterificação por catalisador heterogêneo com sítio ácido de Lewis “A⁺” e “R” e “R¹” são radicais.



Fonte: [70]

Inicialmente, ocorre a adsorção do triacilglicerídeo (éster 1) no sítio ácido de Lewis (L⁺), promovendo uma interação ácido-base, entre o par de elétrons do oxigênio da carbonila do éster e o sítio ácido, essa interação retira densidade eletrônica do oxigênio, tornando o carbono carbonílico (C=O) mais eletrofílico, tornando susceptível ao ataque nucleofílico do par de elétrons da hidroxila do álcool 1, formando um intermediário tetraédrico. Esse intermediário passa por um prototropismo, transferência de próton do grupo -OH do álcool para o -OR₂, tornando o grupo R₂-OH um bom grupo de saída. Portanto, com a eliminação do álcool 2, tem-se a geração de um novo ester substituído (R₁-COO-CH₂-CH₃), ou seja, o biodiesel. Por fim, o ester 2 se desorve do sítio ativo, regenerando o catalisador para um novo ciclo catalítico [65,70].

2.11 Titanatos como catalisadores na síntese de biodiesel (FAAEs)

Os titanatos também têm sido utilizados como catalisadores heterogêneos e a literatura dispõe de vários trabalhos que mostram sua performance. O SrTiO₃ mesoporoso, por exemplo, foi aplicado na reação entre o óleo de palma e metanol

para a síntese de biodiesel. A melhor conversão foi de 93% na reação com razão molar de metanol e óleo de palma de 15:1, com 6% em massa de catalisador, na temperatura de 170°C por 3 horas. O estudo de simulação molecular mostrou a bifuncionalidade do catalisador, na qual os sítios ocupados por átomos de Ti interagem com as moléculas de ácidos graxos livres e o sítio do Sr adsorvem o metanol na reação de esterificação [71].

Outro estudo investigou o efeito da substituição parcial de cátions Ti por cátions de Fe, de estequiometria $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x)}\text{O}_3$. O melhor resultado foi observado para a composição $\text{SrTi}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_3$, com conversão de 97,5% na reação de transesterificação, com 5% em massa de catalisador, razão molar de metanol e óleo de palma de 18:1, na temperatura de 150°C por 3 horas. A atividade catalítica foi atribuída à geração de vacâncias de oxigênio devido à dopagem de ferro, aumentando a densidade eletrônica dos sítios ativos. Além disso, a presença do ferro na estrutura levou a uma distorção dos octaedros, promovendo uma polarização da estrutura [72].

Esferas ocas de $\text{Ca}_{1-x}\text{K}_x\text{TiCu}_{x/2}\text{O}_3$ foram sintetizadas pelo método de spray pirólise e testados na reação de transesterificação entre o óleo de soja e etanol. A composição que apresentou melhor desempenho catalítico foi $\text{Ca}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiCu}_{0,15}\text{O}_3$, com conversão de 89% na reação utilizando 15% em massa de catalisador, razão molar de etanol e óleo de soja de 40:1, temperatura de 120°C por 24 horas, com 40 bar de pressão de N_2 [73].

2.12 Zirconatos como catalisadores na síntese do biodiesel (FAEEs)

A literatura tem mostrado diversos trabalhos sobre a performance de zirconatos utilizados como catalisadores. O Zirconato de sódio (Na_2ZrO_3), por exemplo, já foi sintetizado via reação de estado sólido a 900°C por 4 horas e testado como um catalisador básico para produção de biodiesel, utilizando uma reação de transesterificação entre o óleo de soja e metanol. O melhor desempenho catalítico de conversão do óleo nos ésteres metílicos usando o Na_2ZrO_3 foi de 98% em 3 horas de reação a 65°C, utilizando 3% em massa de catalisador [74].

Outro estudo investigou a atividade catalítica de uma solução sólida de $\text{ZnO}.\text{Na}_2\text{ZrO}_3$, sintetizado via reação de estado sólido a 700°C por 6 horas, na produção de ésteres metílicos a partir de óleo de soja. As condições de reação otimizadas, com relação molar de óleo e metanol de 1:14, a 65°C e 4,4% em massa

de catalisador levou obtenção de uma conversão de 99% em 15 minutos de reação, na presença desse catalizador. A alta atividade catalítica foi atribuída a um sinergismo entre as fases, estabeleceram uma hipótese de uma dessorção fácil do íon metoxila, devido a transferência de próton H^+ entre as fases ZnO e Na_2ZrO_3 . [75].

Outro trabalho mostrou que é possível melhorar a basicidade do Na_2ZrO_3 , impreguinando Cs, via reação do estado sólido. Neste caso, a performance catalítica do Cs- Na_2ZrO_3 , foi superior ao do Na_2ZrO_3 , 98,8% em 15 minutos ao invés de 96% em 1 hora de reação de transesterificação entre óleo de soja e metanol à 65°C, com 1% em massa de catalisador. A presença do cátion Césio conferiu uma alta propriedade básica ao material, resultando em uma alta conversão [76].

Zirconatos de estrutura perovskita também têm sido testados como catalisadores para a produção de biodiesel, como o zirconato de bário ($BaZrO_3$). O $BaZrO_3$ já foi sintetizado pelo método de co-precipitação e calcinado a 900°C por 4 horas. Este catalisador apresentou uma conversão de 98,8%, com 1% em massa, temperatura de 65°C e tempo de reação de 3 horas [77].

Além do $BaZrO_3$, o $SrZrO_3$ também foi estudado como catalisador na reação de transesterificação. Estudos mostraram que a atividade catalítica do zirconato de estrôncio ($SrZrO_3$) pode ser dependente do método de síntese. Por exemplo, $SrZrO_3$ sintetizado pelo método citrato, tratado termicamente a 900°C por 1 hora, apresenta atividade catalítica, cerca de 98% de conversão na reação entre o óleo de soja e metanol, com 3% em massa de catalisador, a 60°C por 3 horas, enquanto que, preparado por co-precipitação, sob as mesmas condições, não contribui como catalisador para as reações. Este estudo mostrou que a presença de $SrCO_3$ na superfície do catalisador leva a uma diminuição da atividade catalítica [78].

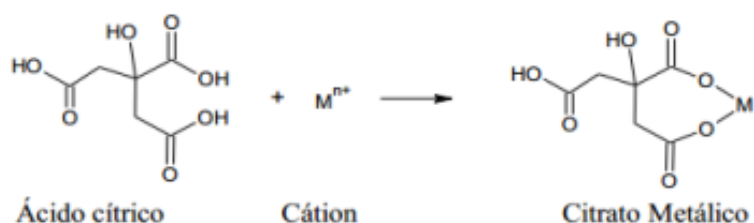
Nesse sentido, este trabalho propõe melhorar a atividade catalítica do $SrZrO_3$, por meio da substituição parcial de cátions Sr^{2+} por K^+ e estudar seus efeitos sobre a propriedade básica na conversão em ésteres etílicos. A síntese e caracterização desta solução sólida $Sr_{1-x}K_xZrO_3$ ainda não foi reportada na literatura, destacando a contribuição inédita deste trabalho.

2.13 Método Pechini

O Método dos Precursores Poliméricos ou também chamado de Método Pechini, foi criado por Magio Paul Pechini em 1967, na qual patenteou a síntese de

niobatos e titanatos para aplicação na indústria de capacitores [79]. O método baseia-se na capacidade de certos ácidos hidroxicarboxílicos, tal como o ácido cítrico, em formar um complexo estável com cátions metálicos em solução aquosa. A figura 12 mostra uma reação de complexação [54,80].

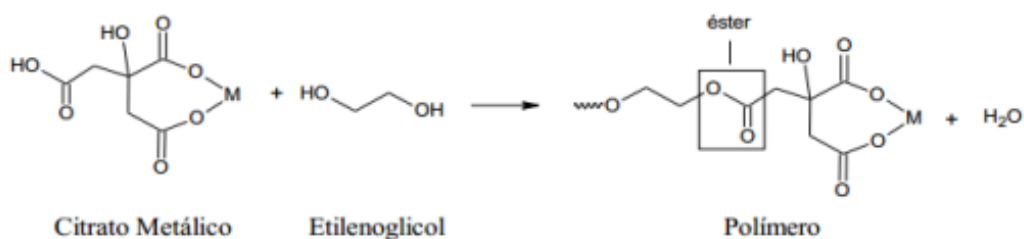
Figura 12 – Reação de complexação.



Fonte: [80]

Em seguida, um álcool polihidroxílico, tal como o etileno glicol, é adicionado, como a reação é aquecida em temperaturas em torno de 70 a 120°C, resultando numa poliesterificação, formando uma rede polimérica rígida. A figura 13 mostra uma reação de poliesterificação [54,80].

Figura 13 – Reação de poliesterificação.



Fonte: [80]

Posteriormente, esse poliéster formado com cátions distribuídos por toda rede é submetido a uma pré-calcinação à temperatura acima de 300°C, provocando a combustão parcial do polímero orgânico, formando uma resina expandida, semicarbonizada denominado de “puff”. Esse material semicarbonizado é desaglomerado e submetido a uma calcinação numa temperatura adequada para eliminação do restante de material orgânico e cristalização da fase desejada, obtendo-se um óxido cristalino [54,80].

3 OBJETIVOS

Este estudo tem como objetivo principal avaliar o potencial catalítico de materiais de estrutura perovskita baseados em titanatos e zirconatos de estrôncio, com substituição parcial do estrôncio por potássio, utilizando-se da reação de transesterificação etílica do óleo de soja para produção de ésteres etílicos livres, buscando compreender como os efeitos da acidez e basicidade influenciam no seu desempenho catalítico.

3.1 Objetivos Específicos

Para atingir o objetivo principal deste trabalho, foram delineados os seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar Titanatos e Zirconatos de estequiometria $Sr_{1-x}K_xTiO_3$ e $Sr_{1-x}K_xZrO_3$, na qual x varia de 0 a 0,5, pelo Método Pechini;
- Caracterizar os materiais sintetizados pelas técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), isotermas fisissorção de N_2 e dessorção à temperatura programada de CO_2 e NH_3 (TPD), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS);
- Avaliar a atividade catalítica dos materiais sintetizados na reação de transesterificação entre o óleo de soja e etanol para produção de ésteres etílicos livres;
- Identificar os ésteres etílicos presente no biodiesel por cromatografia gasosa acoplada com espectrômetro de massas (GC-MS);
- Identificar e quantificar os produtos de reação por cromatografia gasosa com detector de ionização de chamas (GC-FID) e ressonância magnética nuclear (RMN).
- Investigar os efeitos da temperatura, tempo e porcentagem em massa de catalisador sobre a conversão de triglicerídeos em ésteres etílicos;
- Investigar o reuso do catalisador e caracterizar por Difração de raios X, espectroscopia vibracional na região do infravermelho e microscopia eletrônica de transmissão com EDS os catalisadores após uso na reação de transesterificação;

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Síntese dos catalisadores

4.1.1 Síntese do $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{TiO}_3$

Os materiais cerâmicos SrTiO_3 e $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{TiO}_3$, com x variando de 0,1 a 0,5 mol, foram sintetizados pelo método Pechini. A Tabela 2 lista os reagentes utilizados na síntese dos materiais, com o grau de pureza e marca.

Tabela 2 – Reagentes utilizados na síntese dos materiais SrTiO_3 e $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{TiO}_3$.

Nome	Formula Química	Estado Físico	Massa Molar (g/mol)	Pureza (%)	Marca
Ácido cítrico Anidro P.A	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Sólido	192,12	99	Synth
Etileno Glicol P.A	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Líquido	62,07	99	Synth
Cloreto de Estrôncio P.A	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sólido	266,62	99	Synth
Isopropóxido de Titânio (IV)	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$	Líquido	284,22	97	Sigma Aldrich
Cloreto de Potássio P.A	KCl	Sólido	74,55	99	Synth

Fonte: o autor.

Inicialmente foi feito o cálculo estequiométrico para a síntese 0,01 mol dos materiais, utilizando a lista de reagentes descritas acima. Os valores de densidade dos líquidos foram retirados dos rótulos dos frascos dos reagentes, etileno glicol $d=1,11 \text{ g/mL}$ e do isopropóxido de titânio $d=0,96 \text{ g/mL}$. A Tabela 3 mostra os valores das massas e volume dos reagentes utilizados, de acordo com a estequiometria desejada do material.

Tabela 3 – Quantidades estequiométricas dos reagentes utilizados para a síntese dos materiais SrTiO_3 e $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{TiO}_3$.

Catalisador	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		KCl		$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$	
$\text{Sr}_{(1-x)}\text{K}_{(x)}\text{TiO}_3$	n (mol)	m (g)	n (mol)	m (g)	n (mol)	V (mL)
SrTiO_3	0,01	2,6662	-	-	0,01	3,05
$\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{TiO}_3$	0,009	2,3996	0,001	0,0745		
$\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiO}_3$	0,008	2,1329	0,002	0,0149		
$\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiO}_3$	0,007	1,8663	0,003	0,2236		
$\text{Sr}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{TiO}_3$	0,006	1,5997	0,004	0,2982		
$\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$	0,005	1,3331	0,005	0,3727		

Fonte: o autor.

A proporção molar de ácido cítrico e cátions metálicos utilizada, foi de 4:1, equivalente a 15,375 g e a proporção em massa de ácido cítrico e etileno glicol utilizada, foi de 60/40%, equivalente a 9,3 mL. Essas quantidades foram utilizadas para a síntese de todos os materiais.

Inicialmente, pesou-se o ácido cítrico e dissolveu-se em 100 mL de água destilada. Em seguida, adicionou-se o isopropóxido de titânio, na qual sofreu hidrólise em contato com água. O béquer foi mantido sob aquecimento e agitação para completa formação do citrato de titânio. Após obtenção de uma solução límpida, adicionou-se os cloretos de estrôncio e potássio. Em seguida, adicionou-se o etilenoglicol e elevou-se a temperatura para 120°C para evaporação da água e promover a reação de poliesterificação e obtenção de um gel polimérico de alta viscosidade.

Esse gel polimérico foi levado a um forno tipo Mufla, na temperatura de 350°C por 8 horas, com taxa de aquecimento de 1°C/min e sob atmosfera de ar. Após o tratamento térmico, foi obtido uma resina expandida, também conhecida como “puff”. Esse material foi desaglomerado em um almofariz de ágata, obtendo-se o pó precursor. Esse material foi macerado em almofariz de ágata, cujo pó obtido foi espalhado sobre uma barquinha cerâmica de alumina e levado ao forno na temperatura de calcinação de 850°C, por 2 horas, com taxa de aquecimento de 5°C/min e sob atmosfera de ar. Após a calcinação, foi obtido o pó cerâmico de $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{TiO}_3$.

4.1.2 Síntese do $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$

Os materiais cerâmicos de SrZrO_3 e $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$, com x variando de 0,1 a 0,5 mol, também foram sintetizados pelo método Pechini. A Tabela 4 lista os reagentes utilizados na síntese dos materiais, com o grau de pureza e marca.

Tabela 4 – Reagentes utilizados na síntese dos materiais SrZrO_3 e $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$.

Nome	Formula Química	Estado Físico	Massa Molar (g/mol)	Pureza (%)	Marca
Ácido cítrico Anidro P.A	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Sólido	192,12	99	Synth
Etileno Glicol P.A	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Líquido	62,07	99	Synth
Cloreto de Estrôncio P.A	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sólido	266,62	99	Synth
Oxicloreto de Zircônio (IV)	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Sólido	322,25	98	Sigma Aldrich
Cloreto de Potássio P.A	KCl	Sólido	74,55	99	Synth

Fonte: o autor.

A Tabela 5 mostra as quantidades estequiométricas de cada material precursor utilizado nas sínteses dos zirconatos.

Tabela 5 – Quantidades estequiométricas dos reagentes para a síntese dos materiais SrZrO_3 e $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$.

Catalisador	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		KCl		$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	
$\text{Sr}_{(1-x)}\text{K}_{(x)}\text{ZrO}_3$	n (mol)	m (g)	n (mol)	m (g)	n (mol)	m (g)
SrZrO_3	0,01	2,6662	-	-	0,01	3,2225
$\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{ZrO}_3$	0,009	2,3996	0,001	0,0745		
$\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{ZrO}_3$	0,008	2,1329	0,002	0,0149		
$\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{ZrO}_3$	0,007	1,8663	0,003	0,2236		
$\text{Sr}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{ZrO}_3$	0,006	1,5997	0,004	0,2982		
$\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$	0,005	1,3331	0,005	0,3727		

Fonte: o autor.

Em um béquer, dissolveu-se o ácido cítrico em 100 mL de água destilada. Posteriormente, adicionou-se o oxiclreto de zircônio. O sistema foi mantido sob aquecimento e agitação, até completa dissolução e formação do citrato de zircônio. Após adicionou-se os cloretos de estrôncio e potássio. Em seguida, adicionou-se o etileno glicol e a temperatura foi elevada para 120°C. É observada a formação de um gel polimérico altamente viscoso devido à reação de poliesterificação entre o ácido cítrico e o etileno glicol, após evaporação da água.

Em seguida, a resina polimérica foi levada a um forno tipo mufla para um tratamento térmico na temperatura de 350°C por 8 horas em atmosfera de ar, obtendo-se uma resina expandida ou “Puff”. Esse “Puff” foi desaglomerado em almofariz de ágata, obtendo-se o pó precursor. O pó precursor foi espalhado sobre uma barca cerâmica de alumina e submetida a um tratamento térmico a 850°C por 2 horas em atmosfera de ar, obtendo-se o óxido cristalino.

4.2 Caracterização dos catalisadores

4.2.1 Análise térmica (TG/DSC)

As análises de termogravimetria (TG) e Calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas em um equipamento da marca TA instruments, modelo SDTQ 600. As análises foram realizadas com os pós-precursores da síntese via Método Pechini, com aproximadamente 20 mg de amostra em um cadinho de alumina, taxa de aquecimento de 10°C/min da temperatura ambiente até 1200°C, com fluxo de ar sintético de 50 mL/min. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização e Gestão de Resíduos Sólidos LCGRS/Laboratório de Materiais Cerâmicos – LaMaC, da Universidade Estadual Paulista – FCT/UNESP - Campus de Presidente Prudente – SP.

4.2.2 Difração de raios X – (DRX)

A técnica de difração de raios X foi utilizada para a identificação e confirmação das fases cristalinas desejadas. A análise foi realizada em difratômetro de raios X da marca Shimadzu, modelo XRD 6000, com fonte de radiação de cobre ($\lambda_{K\alpha1} = 1,5406 \text{ \AA}$) e colimador de grafite. As medidas foram realizadas operando-se a uma tensão 40 KV e a uma corrente 30 mA, no intervalo de $5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, com velocidade de varredura de 2,0°/min, passos de 0,02°. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização e Gestão de Resíduos Sólidos

LCGRS/Laboratório de Materiais Cerâmicos – LaMaC, da Universidade Estadual Paulista – FCT/UNESP - Campus de Presidente Prudente – SP.

Também foi realizado refinamento estrutural utilizando o Método de Rietveld, utilizando o software GSAS-II. O tamanho médio de cristalito foi estimado utilizando a equação de Scherrer (2) [81]:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

Onde:

D_{hkl} é o diâmetro médio de cristalino, K é uma constante que depende do formato dos cristalitos (normalmente usa-se $K=0,9$), λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética, β é a largura na metade da altura do pico de difração e θ é o ângulo de difração [81].

4.2.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X – (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foi realizada utilizando um espectrômetro Scienta Omicron ESCA+ com fonte monocromática de raios X Al-K α ($h\nu = 1486,6$ eV). Apenas as amostras em pó de $\text{Sr}_{(1-x)}\text{K}_{(x)}\text{TiO}_3$ e $\text{Sr}_{(1-x)}\text{K}_{(x)}\text{ZrO}_3$ com $x = 0$ e $x = 0,5$ foram analisadas, com o objetivo de confirmar a incorporação de K^+ na estrutura perovskita. Foram obtidos espectros de energia para os elementos Sr, K, Zr, Ti e O. Uma correção de carga foi aplicada a todos os espectros, ajustando a energia de ligação do pico C 1s para 284,6 eV. As análises foram realizadas na Universidade de São Paulo (USP), no Instituto de Física de São Carlos (IFSC).

4.2.4 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho – (FTIR)

Utilizou-se a técnica de espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (IV) para identificação dos modos vibracionais característicos das ligações químicas dos materiais sintetizados. Os espectros de infravermelho foram obtidos utilizando um espectrofotômetro da marca Perkin Elmer modelo Frontier, equipado com módulo ATR de diamante. As medidas foram feitas no intervalo de 300 a 4000 cm^{-1} com resolução de ± 1 cm^{-1} e 120 varreduras. As análises foram realizadas no Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais (LaCOM), da Universidade Estadual Paulista – FCT/UNESP - Campus de Presidente Prudente – SP.

4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura – (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para obter imagens com alta resolução para analisar as morfologias das partículas sintetizadas. Primeiramente as amostras foram dispersas em álcool etílico e colocadas em um banho de ultrassom por 5 minutos, em seguida, uma gota dessa dispersão foi depositada sob uma fita de carbono condutiva. Foram secas em estufas e posteriormente foram metalizadas em um equipamento Sputtering Quorum. As análises de MEV foram realizadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura Carls Zeiss, modelo EVO LS15, com detector de elétrons secundários (SE), operando a 30 KeV em alto vácuo e temperatura constante. As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica de Varredura (LabMMEV), da Universidade Estadual Paulista – FCT/UNESP - Campus de Presidente Prudente – SP.

4.2.6 Isotermas de Fisissorção de Nitrogênio – (BET e BJH)

As análises foram realizadas em um equipamento Micromeritics ASAP, modelo ASAP 2010 Plus, utilizando aproximadamente 0,1 g de material, na temperatura de ebulição do N₂ líquido (-195,8°C) e pressão relativa (p/po) entre 0,002 e 0,99. Os materiais foram previamente tratados a 200°C por 12 horas para eliminar vapores adsorvidos na superfície.

A partir das isotermas, a área superficial (S_{BET}) foi determinada utilizando o método de multicamadas desenvolvido por BET (Brunauer, Emmett e Teller). O volume e o diâmetro dos poros (V_p e d_p respectivamente) foram determinados utilizando o método de BJH (Barret-Joyner-Halenda). Além disso, também foi estimado o tamanho médio de partícula de modo indireto assumindo o formato esférico com base Terence Allen, Particle Size Measurement. As análises foram realizadas no Grupo de Físico-Química dos materiais do Instituto de Química da UNESP, campos de Araraquara – SP.

4.2.7 Dessorção a Temperatura programada de CO₂ e NH₃ – (TPD-CO₂ e TPD-NH₃)

A técnica de dessorção a temperatura programada (TPD) foi utilizada para determinação de sítios ácidos ou básicos na superfície dos catalisadores. A investigação dos sítios ácidos e básicos na superfície dos catalisadores foi feita com

moléculas sondas. A dessorção de NH_3 foi utilizada para quantificar sítios ácidos, pois a molécula de amônia tem caráter básico e baixo peso molecular, então, será adsorvida numa superfície ácida. Já a dessorção de CO_2 foi utilizada para quantificar sítios básicos, pois a molécula de dióxido de carbono tem caráter ácido e baixo peso molecular, e, então será adsorvida numa superfície básica [82,83].

As medições foram realizadas utilizando um instrumento Micromeritics modelo AutoChem II 2920. As amostras foram pré-tratadas a 250°C para remover água e outros adsorventes e, em seguida, foram resfriadas à 50°C , onde ocorreu a adsorção de CO_2 ou NH_3 . Finalmente, o excesso foi removido com fluxo de He para promover a dessorção de 50°C a 800°C . As medidas foram realizadas no Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE), no Laboratório de Adsorção e Catálise Aplicada (LACAp), no departamento de Engenharia Química, da Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR).

4.3 Avaliação da atividade catalítica dos catalisadores na produção de ésteres etílicos

A atividade catalítica dos catalisadores $\text{Sr}_{(1-x)}\text{K}_{(x)}\text{TiO}_3$ e $\text{Sr}_{(1-x)}\text{K}_{(x)}\text{ZrO}_3$ foi investigada na reação de transesterificação entre o óleo de soja e etanol para produção de ésteres etílicos. A reação de transesterificação foi realizada em um reator autoclave, modelo 4868 da Parr Instruments, equipado com um termopar e agitação mecânica. Os reagentes óleo de soja (Coamo Alimentos), o etanol (Sigma Aldrich, 99,5%) e o catalisador foram adicionados em um recipiente de aço inoxidável.

A relação molar de óleo de soja e etanol utilizada foi de 1:18 e a porcentagem de catalisador foi de 15% em massa com relação a massa do óleo de soja. A reação foi realizada na temperatura de 80°C por 9 horas, com agitação de 300 rpm. Após o término da reação, o sistema foi resfriado naturalmente até atingir a temperatura ambiente. Foi adicionado Hexano à mistura reacional para facilitar a separação do catalisador. Em seguida, a mistura foi transferida para tubos e centrifugados a 4000 rpm por 10 minutos. A mistura sem catalisador foi transferida para um balão de fundo redondo e os solventes foram separados por evaporação à pressão reduzida em rotaevaporador, eliminando o excesso de etanol e hexano, obtendo-se uma mistura bifásica, com a parte inferior composta por glicerol e a parte superior por ésteres etílicos.

Os ésteres etílicos sintetizados foram armazenados em frasco âmbar e deixado sob refrigeração. O catalisador recuperado foi lavado com hexano, para remover os resíduos de produtos e reagentes que possam ter ficado adsorvidos na superfície do material e, posteriormente, foi seco em estufa a 70°C por 12 horas.

4.3.1 Avaliação do efeito da temperatura, tempo e porcentagem de catalisador sobre a conversão em ésteres etílicos

Para esses testes, foram mantidas a proporção molar de óleo de soja e etanol de 1:18 e os testes foram realizados apenas para o catalisador que apresentou o melhor desempenho catalítico.

- **Efeito da temperatura:** Investigou-se o efeito da temperatura de reação de transesterificação para produção de ésteres etílicos. As reações foram realizadas nas temperaturas de 60°C, 80°C, 100°C e 120°C, por 9 horas, 15% em massa de catalisador.
- **Efeito do tempo:** Investigou-se o efeito do tempo sobre a conversão em ésteres etílicos. As reações foram realizadas na temperatura de 80°C, com 15% em massa de catalisador e tempos de reação de 3, 6, 9 e 12 horas.
- **Efeito da porcentagem de catalisador:** Investigou-se o efeito da porcentagem em massa de catalisador sobre a conversão. As reações foram realizadas na temperatura de 80°C, por 9 horas e variou-se a porcentagem em massa de catalisador com relação à massa de óleo de soja, de 5, 10, 15 e 20% em massa.

4.3.2 Reuso do catalisador

O catalisador com melhor desempenho catalítico foi recuperado e foi testado seu reuso na reação de transesterificação para produção de ésteres etílicos. Para esses testes, foram mantidas a proporção molar de óleo de soja e etanol de 1:18, temperatura de 80°C, 15% em massa de catalisador e 9 horas de reação.

Foram realizados 2 experimentos: no experimento 1, o catalisador foi recuperado, lavando-o com hexano e seco em estufa a 70°C por 12 horas; no experimento 2, o catalisador foi calcinado na temperatura de 650°C por 1 hora, para eliminação de resíduos de reagentes e produtos.

Os catalisadores recuperados foram caracterizados por Difração de raios X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e microscopia eletrônica de varredura com EDS.

4.4 Quantificação da conversão em ésteres etílicos nos testes catalíticos

4.4.1 Cromatografia Gasosa acoplada a um espectrômetro de massas (GC-MS)

Os ésteres etílicos de ácidos graxos (FAEE) produzidos na reação de transesterificação foram identificados utilizando um cromatógrafo gasoso acoplado a um detector de espectrômetro de massa (GC-MS). O cromatógrafo gasoso foi equipado com uma coluna Rtx-Wax (30 mm de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 μm de espessura), sendo o detector um espectrômetro de massa com ionização eletrônica.

Os parâmetros para o cromatógrafo otimizados utilizados para as análises foram: gás de arraste na coluna: Hélio; temperatura do injetor: 250°C; volume de injeção 1,00 μL ; Modo de injeção: split; taxa de split: -1.0; Modo de controle de fluxo: Pressão; Pressão: 82,1 kPa; Fluxo total: 50 mL/min; Fluxo da coluna: 0,8 mL/min; Velocidade linear: 45 cm/s. Temperatura inicial do forno: 180°C; Rampa de aquecimento do forno: 180°C por 5 minutos, aquecimento até 203°C em uma taxa de 5°C/min, isoterma de 2 minutos, aquecimento até 204°C em uma taxa de 1°C/min, isoterma de 1 minuto, aquecimento até 217°C em uma taxa de 5°C/min, isoterma de 3 minutos, totalizando 19,20 min de análise.

Os parâmetros do espectrômetro de massa foram: temperatura da interface, 250 °C; temperatura da câmara de ionização, 280 °C; tempo de corte do solvente, 2 minutos; tempo inicial, 3 minutos; tempo final, 35,4 minutos; modo de aquisição, varredura (scan); velocidade de varredura, 1000; e, faixa de leitura de massa, de 40 a 500 m/z [84].

Para a análise cromatográfica, uma alíquota de 500 μL de FAEE foi diluída em clorofórmio em um balão volumétrico de 10 mL, e dessa solução, foi injetado 1 μL no GC-MS. As análises foram realizadas no laboratório de Química Orgânica Fina e Ressonância Magnética Nuclear (LQOF), da Universidade Estadual Paulista – FCT/UNESP - Campus de Presidente Prudente – SP.

4.4.2 Cromatografia Gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID)

O experimento foi conduzido em um aparelho Shimadzu, modelo GC-2010AF, equipado com um injetor do tipo "split" e uma coluna capilar Rtx-Wax (30 m x 0,32 mm x 3 μm), com polietilenoglicol como fase estacionária. A temperatura inicial do

forno foi fixada em 180 °C. O programa de aquecimento foi o mesmo descrito no item 4.4.1.

Foi utilizado gás nitrogênio (N₂) como gás de arraste, com fluxo linear de 45 cm/s. O detector por ionização em chama (FID) teve sua temperatura ajustada para 300 °C, utilizando hidrogênio (H₂) e ar sintético como gases da chama [84].

Para a análise cromatográfica, uma alíquota de 500 µL dos produtos FAEE foi diluída em clorofórmio em um balão volumétrico de 10 mL, e 1 µL dessa solução foi injetado no GC-FID.

A partir das análises cromatográficas, a conversão em ésteres etílicos a partir da reação de transesterificação entre o óleo de soja e o etanol foi calculada utilizando uma curva analítica de linoleato de etila (Aldrich, 99%). Foi preparada uma solução estoque de 50 mL de linoleato de etila (100 mmol/L) em clorofórmio, e diluições foram realizadas para obter diferentes concentrações: 90, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, 10, 5 e 2,5 mmol/L.

Em seguida, a área do pico do linoleato de etila foi determinada em função da concentração, utilizando a curva analítica. Conhecendo-se a porcentagem relativa de linoleato de etila, foi possível determinar a concentração total de éster e, finalmente, calcular a conversão experimental.

As análises foram realizadas no Laboratório de Instrumentação e Análises, na Central Didática de laboratórios de Química da Universidade Estadual Paulista – FCT/UNESP - Campus de Presidente Prudente – SP.

4.4.3 Medidas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de ¹H foram registrados em um Bruker Avance III-HD – 500 MHz. A frequência de ressonância para RMN de ¹H foi de 500,16 MHz. Os deslocamentos químicos para RMN de ¹H foram referenciados ao TMS (tetrametilsilano), a análise foi realizada em CDCl₃, e todos os deslocamentos químicos foram relatados em ppm. Os espectros quantitativos foram obtidos utilizando 250 µL de CDCl₃ e 250 µL do produto da reação. Para comparação, também foram adquiridos espectros de RMN de ¹H dos padrões de oleato de etila (98%) e linoleato de etila (99%), ambos da Sigma-Aldrich.

A conversão total do óleo de soja em FAEE foi determinada utilizando a equação 3 [85]. Este método demonstrou ser confiável para quantificar FAEE,

mesmo na presença de ácidos graxos livres (FFA) e outras possíveis impurezas no óleo.

$$\%C_{EE} = 100 \left(\frac{(I_{TAG+EE} - I_{TAG})}{I_{\alpha CH_2(TAG+EE+FFA)} + 2(I_{TAG})} \right) \quad (3)$$

Na equação 3:

- $\%C_{EE}$ = porcentagem de éster etílico;
- I_{TAG} = integração dos hidrogênios metilênicos do gliceril do óleo, em 4,28–4,32 ppm;
- I_{TAG+EE} = integração conjunta dos hidrogênios metilênicos do gliceril do óleo e dos hidrogênios etoxilados dos ésteres sobrepostos em 4,10–4,17 ppm;
- $I_{\alpha CH_2(TAG+EE+FFA)}$ = integração conjunta dos hidrogênios metilênicos α -acila no óleo, ésteres etílicos e FFA entre 2,2 e 2,4 ppm.

As análises foram realizadas no laboratório de Química Orgânica Fina e Ressonância Magnética Nuclear (LQOF), da Universidade Estadual Paulista – FCT/UNESP - Campus de Presidente Prudente – SP.

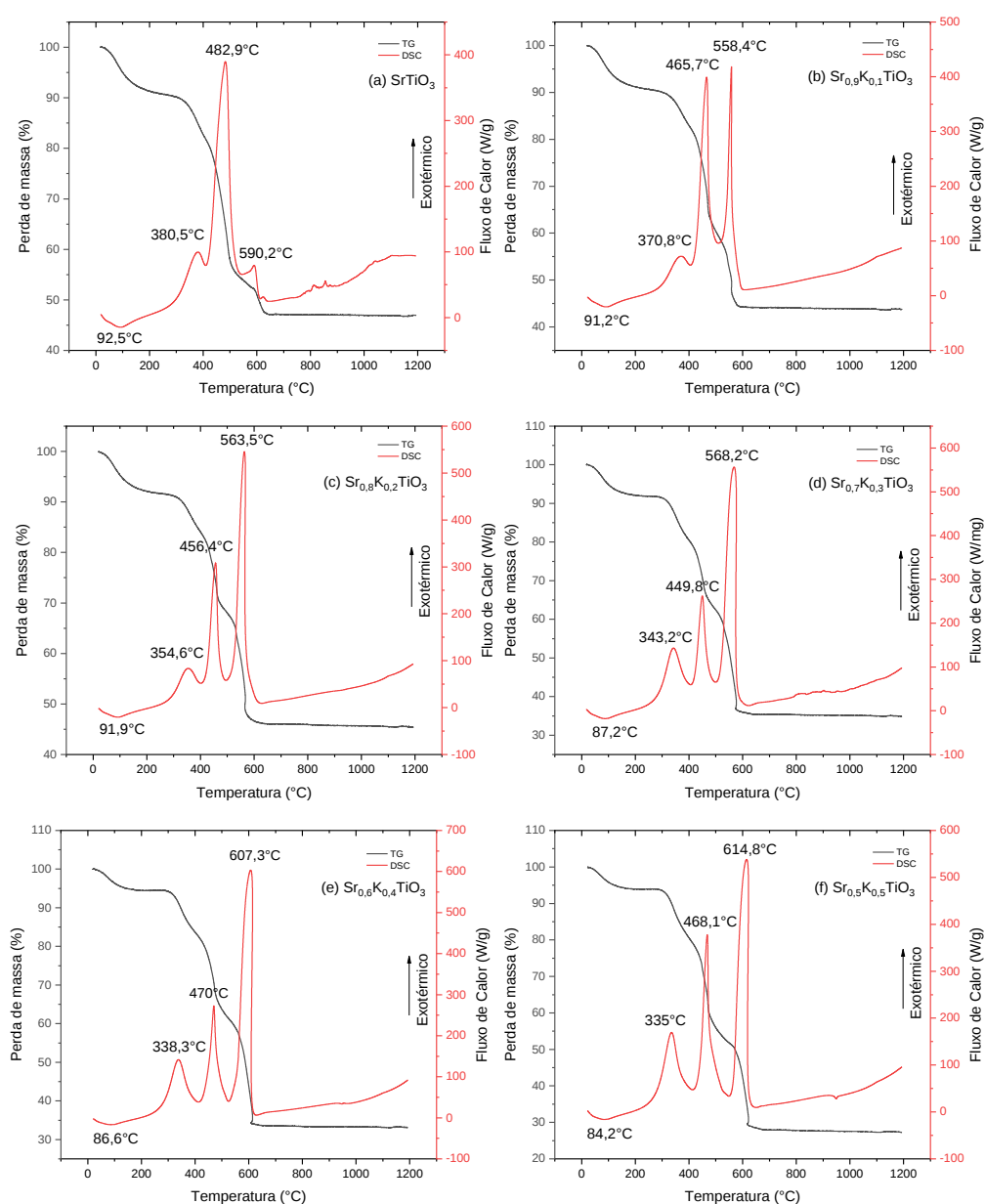
5 RESULTADOS

5.1 Titanatos

5.1.1 Análise térmica dos pós-precursos de $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{TiO}_3$ obtidos via Método Pechini

A figura 14 mostra os termogramas de TG e DSC dos pós-precursos obtidos via método Pechini.

Figura 14 – Termograma de TG e DSC dos pós-precursos obtidos via método Pechini do: (a) SrTiO_3 , (b) $\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{TiO}_3$, (c) $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiO}_3$, (d) $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiO}_3$, (e) $\text{Sr}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{TiO}_3$ e (f) $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$.



Fonte: o autor

A partir das curvas de TG dos pós-precursores via Método Pechini, pode-se identificar a presença de quatro etapas de perdas de massas. A primeira perda de massa entre 25 e 200°C pode estar relacionada com perda de água. A segunda e terceira perda de massa entre 200 e 500°C pode estar relacionada com as reações de combustão e decomposição do poliéster, por eliminação de CO e CO₂ e formação da fase amorfa. A quarta perda de massa entre 500 e 650°C com a decomposição da fase amorfa e formação da fase semicristalina metal-oxigênio. A partir de 650°C não é observado perda de massa, relacionada apenas a cristalização da amostra [86,87].

Analisando as curvas de TG observa-se a decomposição térmica dos pós-precursores ocorre em 4 etapas com perda de massa. A tabela 6 apresenta as porcentagens de perda de massa referente a cada evento térmico.

Tabela 6 – Perda de massa dos pós-precursores obtidas a partir das curvas de TG.

Material	Perda de Massa (%)			
	1° evento 25 – 200°C	2° evento 200 – 410°C	3° evento 410 – 550°C	4° evento 550 – 650°C
SrTiO ₃	8,67	9,03	28,55	6,41
Sr _{0,9} K _{0,1} TiO ₃	8,98	8,41	23,35	15,10
Sr _{0,8} K _{0,2} TiO ₃	7,95	8,09	15,98	21,86
Sr _{0,7} K _{0,3} TiO ₃	7,90	11,98	17,20	27,50
Sr _{0,6} K _{0,4} TiO ₃	5,58	11,12	21,99	27,71
Sr _{0,5} K _{0,5} TO ₃	5,98	14,08	28,24	23,70

Fonte: o autor

Analisando o DSC, um pico de baixa intensidade em torno de 25-150°C indica um evento endotérmico, relacionado com perda de umidade. Entre 300-400°C apresenta um pico exotérmico relacionado à decomposição inicial da resina polimérica. Já entre 400-500°C apresenta um pico exotérmico a combustão da matéria orgânica. O último pico exotérmico entre 500-700°C relacionado com a cristalização da amostra, formação dos óxidos [86,87].

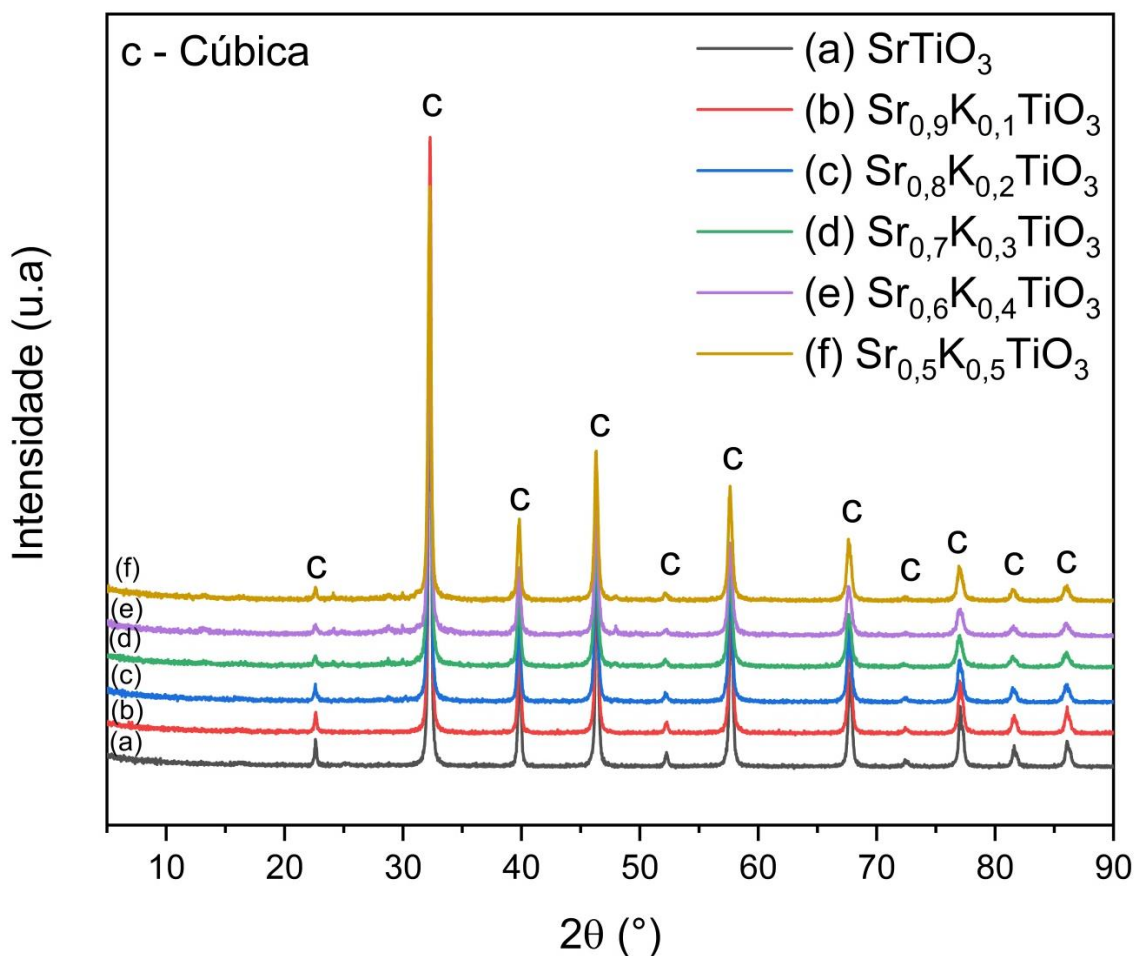
De modo geral, ao compararmos os gráficos de DSC dos pós-precursores do titanato, observamos que as temperaturas dos eventos térmicos mudam com a

quantidade de potássio. As amostras com maior quantidade de potássio apresentaram picos mais intensos e em temperaturas ligeiramente menores, sugerindo que o potássio acelera a decomposição térmica e favorece a formação da fase perovskita em menores temperaturas, quando comparado sem a presença do potássio.

5.1.2 Caracterização Estrutural por Difração de raios X

A Figura 15 apresenta os difratogramas de raios X dos titanatos sintetizados pelo Método Pechini, calcinados a 850°C por 2 horas em atmosfera de ar. O difratograma (a) do SrTiO_3 apresenta picos de difração relacionados à fase cristalina de titanato de estrôncio de estrutura perovskita. Os picos foram indexados pela ficha PDF: 35-0734, de simetria cúbica e grupo espacial $Pm-3m$.

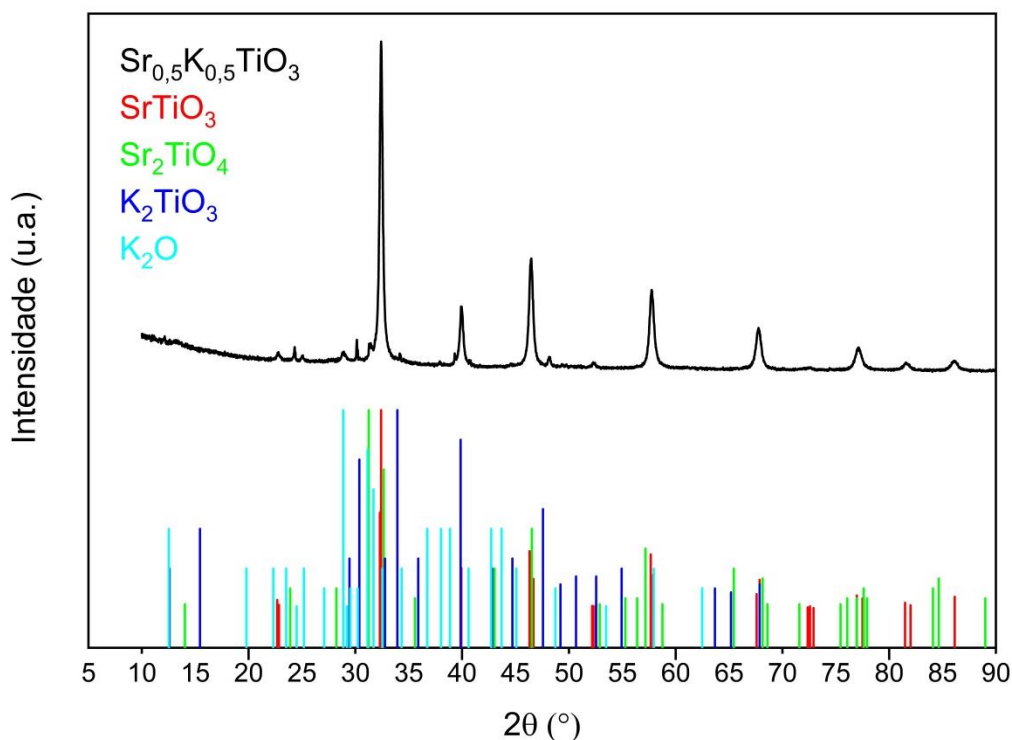
Figura 15 – Difratogramas de raios X dos pós: (a) SrTiO_3 , (b) $\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{TiO}_3$, (c) $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiO}_3$, (d) $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiO}_3$, (e) $\text{Sr}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{TiO}_3$ e (f) $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$.



Fonte: o autor.

Os difratogramas (b) a (f) são das amostras com substituição parcial dos cátions Sr^{2+} por cátions K^+ no sítio A da estrutura perovskita de SrTiO_3 . Nos difratogramas (b) e (c) das amostras $\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{TiO}_3$ e $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiO}_3$, foram observados somente picos de difração referentes à fase de SrTiO_3 , confirmando a formação da solução sólida monofásica. Os dados sugerem que o limite de solubilidade do cátion K^{2+} no sítio do Sr^{2+} seja de 20% em mol. A partir do difratograma (d) da amostra $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiO}_3$ além de picos referentes à fase do titanato de estrôncio, foram observados picos extras, de baixa intensidade, sugerindo a formação de uma fase secundária. Como o limite de solubilidade foi atingido, outras fases podem ser formadas com o excesso de cátions potássio. Os difratogramas (e) e (f) das amostras $\text{Sr}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{TiO}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$, apresentam um aumento na intensidade desses picos adicionais. Como os picos são de baixa intensidade, sua identificação foi realizada pela indexação das fichas cristalográficas no difratograma de raios X da amostra $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$. A figura 16 apresenta o difratograma de raios X da amostra $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ e as fichas cristalográficas indexadas das fases extras.

Figura 16 - Difratograma de raios X da amostra $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ com a indexação das fases extras identificadas.



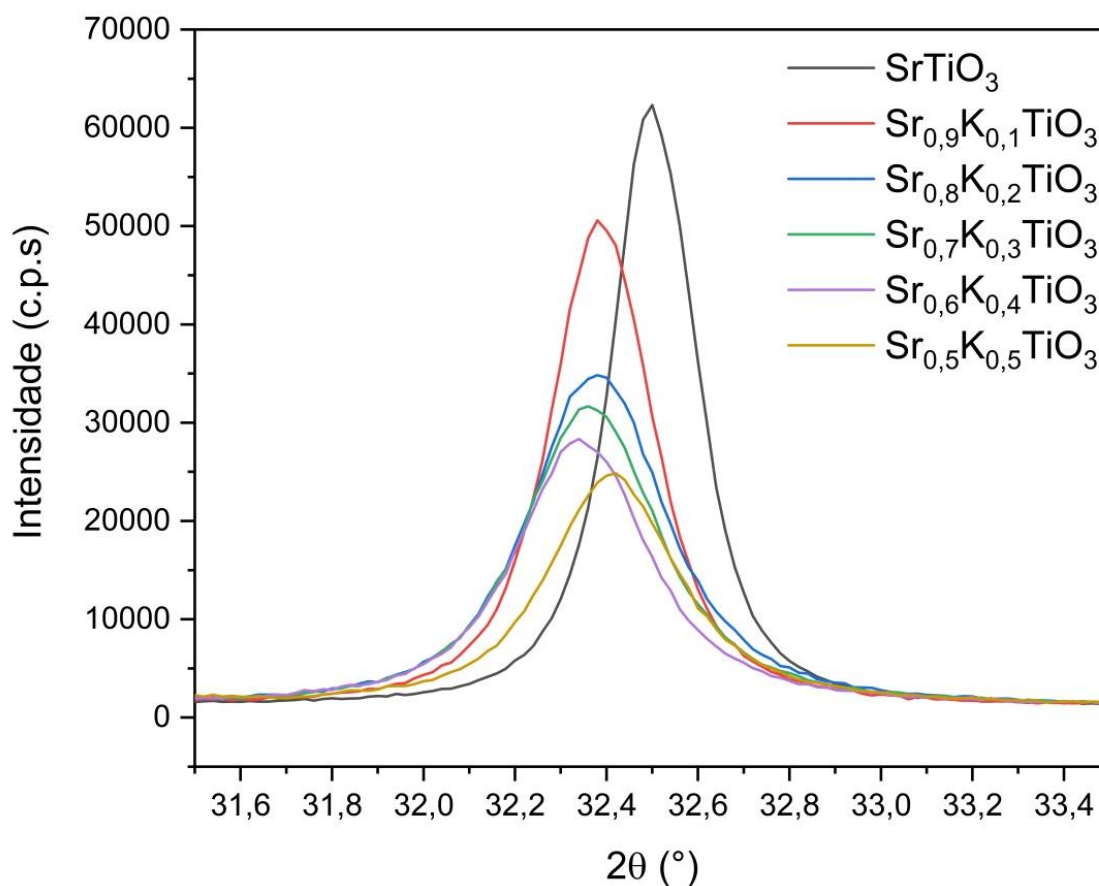
Fonte: o autor.

De acordo com a identificação, além da fase principal de SrTiO_3 , foram observados picos de difração referentes as fases de Sr_2TiO_4 , K_2TiO_3 e K_2O . No item

5.1.4 será apresentada uma quantificação das fases cristalinas por refinamento estrutural utilizando o método de Rietveld.

A figura 17 mostra a ampliação do pico principal, plano cristalográfico (110) em torno de $2\theta=32,5^\circ$ em função da dopagem de potássio na estrutura.

Figura 17 - Ampliação do pico principal.



Fonte: o autor.

A partir da Figura 17, é possível observar um efeito da substituição parcial de cátions Sr^{2+} por K^+ no sítio A da estrutura perovskita de SrTiO_3 no difratograma de raios X. Uma diminuição do pico principal em torno de $2\theta=32,5^\circ$, bem como um pequeno deslocamento do pico para ângulos menores, em função da quantidade de potássio, indica que a substituição está ocorrendo e formando as soluções sólidas.

O deslocamento do pico para menores ângulos sugere que o espaçamento interplanar aumentou, que estar relacionado com uma expansão da célula unitária. Para manter a eletroneutralidade da estrutura perovskita ABO_3 , a substituição de cátions Sr^{2+} por K^+ no sítio A, na qual o potássio possui maior raio iônico e menor carga que o íon substituído, para compensação de carga pode ocorrer à formação

de vacâncias de oxigênio, o que explica a expansão da célula unitária e o deslocamento do pico para menores ângulos.

Na literatura, é possível encontrar trabalhos que sintetizaram o SrTiO_3 dopado com potássio por outros métodos de síntese. Catalisadores tridimensionalmente ordenados macroporosos (3DOM), de $\text{Sr}_{(1-x)}\text{K}_{(x)}\text{TiO}_3$, na qual x varia de 0,1 a 0,3 foi sintetizado por modelagem de cristal coloidal. Neste estudo, os autores, observaram por difração de raios X a formação da fase de SrTiO_3 e picos extras de SrCO_3 e K_2CO_3 . Além disso, o parâmetro de rede da célula unitária foi determinado, observando-se uma diminuição do parâmetro de rede em função da dopagem com potássio. Ainda o tamanho médio de cristalito foi calculado pela equação de Scherrer, verificando um aumento no tamanho de cristalito em função da dopagem de potássio, sugerindo que dopante foi inserido na rede do SrTiO_3 [88].

O titanato de estrôncio dopado com potássio também já foi sintetizado pelo método citrato sol-gel. Óxidos mistos, de $\text{Sr}_{(1-x)}\text{K}_{(x)}\text{TiO}_3$, com x variando de 0,1 a 0,5 mol, foram calcinados a 850°C por 6 horas. O difratograma de raios X mostrou picos referentes à fase cristalina de SrTiO_3 , além de picos adicionais, referentes a outras fases de TiO_2 , SrCO_3 e Sr_2TiO_4 [31].

Outro trabalho relata a síntese do $\text{Sr}_{(1-x)}\text{K}_{(x)}\text{TiO}_3$, com x variando de 0,1 a 0,5 mol, pelo método sol-gel e calcinados a 850°C por 4 horas. Nesse trabalho, os autores também observaram o surgimento de picos extras a partir de $x=0,3$ mol de potássio, os quais, os autores atribuíram ao TiO_2 . Em contraposição, ao observado neste trabalho, eles observaram que todos os picos de difração referentes à fase de SrTiO_3 deslocaram para ângulos maiores com a dopagem de potássio [33].

5.1.3 Tamanho de Cristalito

A Tabela 7 mostra os valores de tamanho de cristalito calculados pela equação de Scherrer.

Tabela 7 – Tamanho de cristalito dos $\text{Sr}_{(1-x)}\text{K}_x\text{TiO}_3$.

Material	Tamanho de Cristalito (nm)
SrTiO_3	48,2
$\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{TiO}_3$	39,0
$\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiO}_3$	31,5
$\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiO}_3$	23,5
$\text{Sr}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{TiO}_3$	22,2
$\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$	28,2

Fonte: o autor.

De acordo com a Tabela 7, de modo geral, observou-se uma diminuição no tamanho de cristalito em função da substituição de cátions Sr^{2+} por K^+ no sítio A da estrutura perovskita SrTiO_3 . Como o potássio possui um raio iônico maior que do estrôncio, isso pode gerar tensões na rede cristalina, na qual o potássio pode ser um limitador do tamanho de cristalito do SrTiO_3 . Além disso, o potássio pode modificar o mecanismo de nucleação e cristalização das amostras, restringindo o crescimento dos cristalitos [89,90].

Além disso, devido à diferença das cargas dos cátions Sr^{2+} por K^+ , para manter a eletroneutralidade de cargas, pode resultar na formação de vacâncias de oxigênio, a presença desse defeito pode introduzir tensões internas na rede e alterar os arranjos atômicos da rede cristalina, dificultando o crescimento, resultando em cristalitos menores e mais desordenados [91].

5.1.4 Fator de tolerância do SrTiO_3 e $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{TiO}_3$

A Tabela 8 mostra os valores determinados para o fator de tolerância para a substituição de Sr^{2+} por K^+ na rede SrTiO_3 , de acordo com a literatura.

Tabela 8 – Fator de tolerância calculados para os $\text{Sr}_{(1-x)}\text{K}_{(x)}\text{TiO}_3$.

Material	Fator de Tolerância
SrTiO_3	1,004
$\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{TiO}_3$	1,011
$\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiO}_3$	1,018
$\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiO}_3$	1,026
$\text{Sr}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{TiO}_3$	1,033
$\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$	1,040

Fonte: o autor.

O fator de tolerância (t) é dado pela equação (1), na qual r_A é o raio iônico do cátion A e r_B é o raio iônico do cátion B e r_O é o raio iônico do ânion Oxigênio. Uma estrutura perovskita é formada, quando o fator de tolerância está entre $0,75 < t < 1$, sendo 1 o fator de tolerância ideal, de simetria cúbica. Quando o valor de t diminui, a estrutura perovskita cúbica é distorcida para gerar estruturas de menor simetria [92].

Em $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{TiO}_3$, os cátions Sr^{2+} e K^+ ocupam o sítio A da estrutura e o cátion Ti^{4+} ocupa o sítio B da estrutura. Como o raio iônico do potássio é maior que o raio iônico do estrôncio, foi observado um pequeno aumento no fator de tolerância, entretanto, todos são próximos de 1. Conforme foi observado nos difratogramas de raios X, não foi observado mudança de simetria, que está de acordo com o previsto com o fator de tolerância.

Entretanto, o fator de tolerância não leva em consideração as cargas dos cátions, apenas seu raio iônico. Portanto, não prevê limite de solubilidade dos cátions na rede, bem como a formação de fases extras, conforme foi observado nos difratogramas de raios X das amostras de titanato de estrôncio dopadas com potássio.

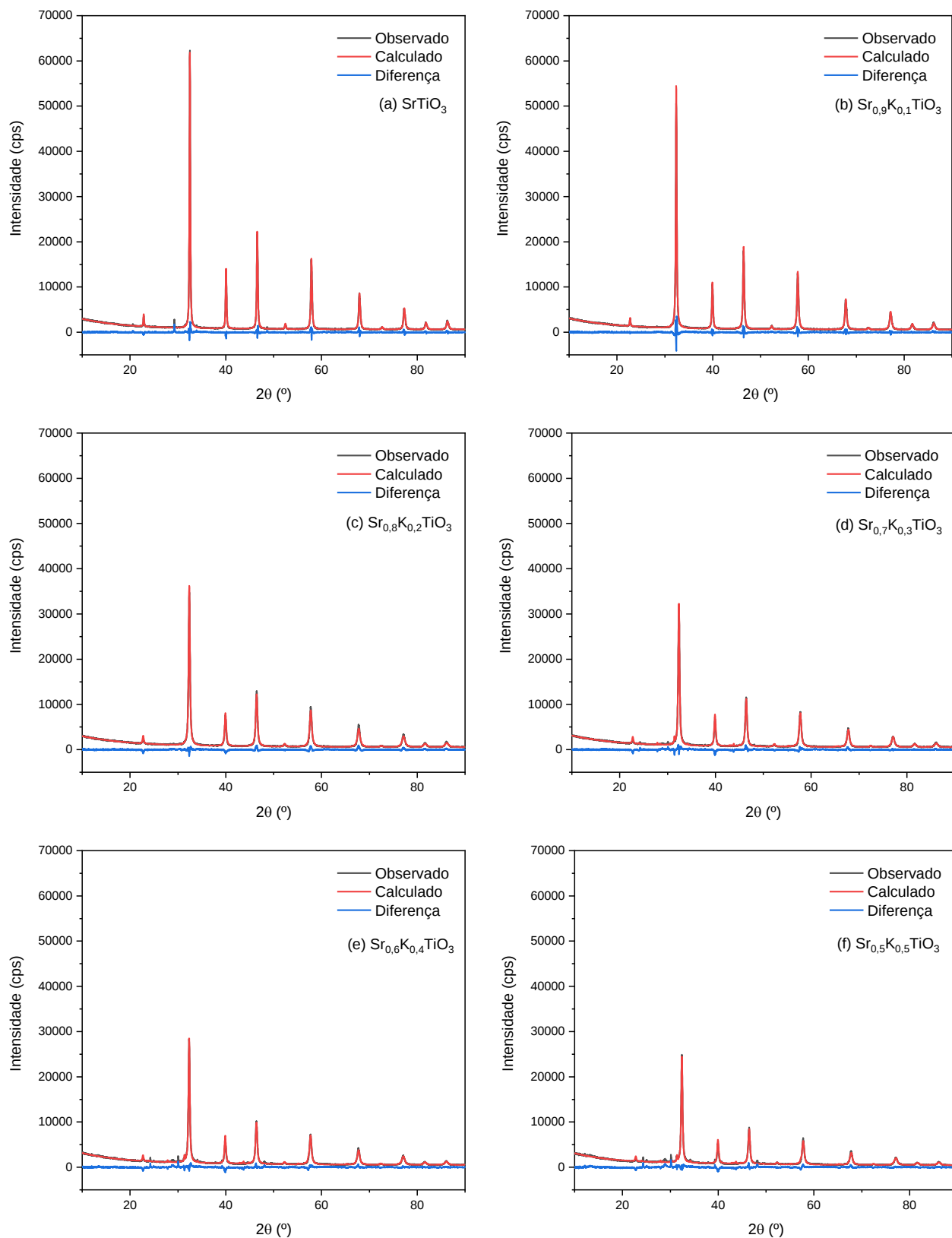
5.1.5 Refinamento estrutural utilizando método de Rietveld

A figura 18 apresenta os difratogramas de raios X das amostras de $\text{Sr}_{(1-x)}\text{K}_{(x)}\text{TiO}_3$ com refinamento estrutural utilizando o método de Rietveld. Nestes difratogramas, a linha em preto representa o difratograma experimental, a linha em vermelho representa o difratograma calculado pelo refinamento e a linha em azul representa a diferença entre os difratogramas experimental e calculado. Quanto

menor a diferença entre eles, melhor o ajuste e maior a confiabilidade dos resultados, acompanhado do índice R_{wp} .

De acordo com a figura 18, é possível observar uma diminuição da intensidade dos picos de difração em função da substituição parcial dos cátions Sr^{2+} por K^{+} na rede, isso pode estar relacionado com uma redução da cristalinidade dos materiais. Como o íon dopante é maior que o íon substituído, podem ter ocorrido tensões ou distorções na rede cristalina. Além disso, também foi observado um aumento na intensidade dos picos extras, referentes às fases Sr_2TiO_4 , K_2TiO_3 e K_2O .

Figura 18 - Difratoograma de raios X com refinamento estrutural pelo Método de Rietveld da amostra: (a) SrTiO_3 , (b) $\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{TiO}_3$, (c) $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiO}_3$, (d) $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiO}_3$, (e) $\text{Sr}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{TiO}_3$ e (f) $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$.



Fonte: o autor

A tabela 9 lista os valores dos parâmetros de rede, volume de célula unitário e o índice R_{wp} .

Tabela 9 – Parametro de rede e volume de célula unitária obtidos a partir do refinamento.

Amostra	a (Å)	V (Å ³)	Microdeformação (10 ⁻⁶)	R _{wp}
SrTiO ₃	3,9034	59,473	6106,6	7,0
Sr _{0,9} K _{0,1} TiO ₃	3,9091	59,738	9415,6	6,9
Sr _{0,8} K _{0,2} TiO ₃	3,9081	59,690	13736,3	7,2
Sr _{0,7} K _{0,3} TiO ₃	3,9075	59,661	13768,6	7,9
Sr _{0,6} K _{0,4} TiO ₃	3,9076	59,667	13651,5	9,8
Sr _{0,5} K _{0,5} TiO ₃	3,9087	59,716	13664,5	9,8

Fonte: o autor.

O valor do parâmetro de rede do SrTiO₃ sintetizado via método Pechini obtido pelo refinamento foi 3,9034 Å, esse valor é próximo ao da ficha CIF, 3,905 Å. Em comparação com os materiais substituídos parcialmente cátions Sr²⁺ por K⁺ na rede, observou-se que os valores dos parâmetros de rede são ligeiramente maiores que o material puro. Este resultado pode estar relacionado com os raios iônicos dos cátions, no qual o raio iônico do potássio é maior que o raio iônico do estrôncio, portanto, aumentando o volume da célula unitária. Esses resultados podem explicar o deslocamento do pico para menores ângulos, resultado da expansão da célula unitária.

A tabela 10 mostra a quantificação das fases presentes nos difratogramas de raios X calculados a partir do refinamento.

Tabela 10 – Quantificação das fases presentes nas amostras de titanato.

Amostra	SrTiO ₃	Sr ₂ TiO ₄	K ₂ TiO ₃	K ₂ O
SrTiO ₃	100	0	0	0
Sr _{0,9} K _{0,1} TiO ₃	100	0	0	0
Sr _{0,8} K _{0,2} TiO ₃	100	0	0	0
Sr _{0,7} K _{0,3} TiO ₃	94,9	2,7	1,1	1,3
Sr _{0,6} K _{0,4} TiO ₃	93,6	3,2	1,7	1,5
Sr _{0,5} K _{0,5} TiO ₃	92,5	3,8	2,1	1,6

A partir do refinamento estrutural também foi possível quantificar a fração das fases extras presentes nas amostras. Observou-se a presença de picos extras a partir de x=0,3 mol de potássio, na qual os picos foram identificados como sendo das fases de Sr₂TiO₄, K₂TiO₃ e K₂O. Um aumento das frações das fases de Sr₂TiO₄,

K_2TiO_3 e K_2O foi observado em função do aumento da quantidade de potássio. Um incremento de 5% de fase extra na amostra com $x=0,3$ mol de potássio para 7,5% de fase extra na amostra com $x=0,5$ mol de potássio, ou seja, a soma das proporções das fases extras é relativamente pequena, menores que 10%.

5.1.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X – (XPS)

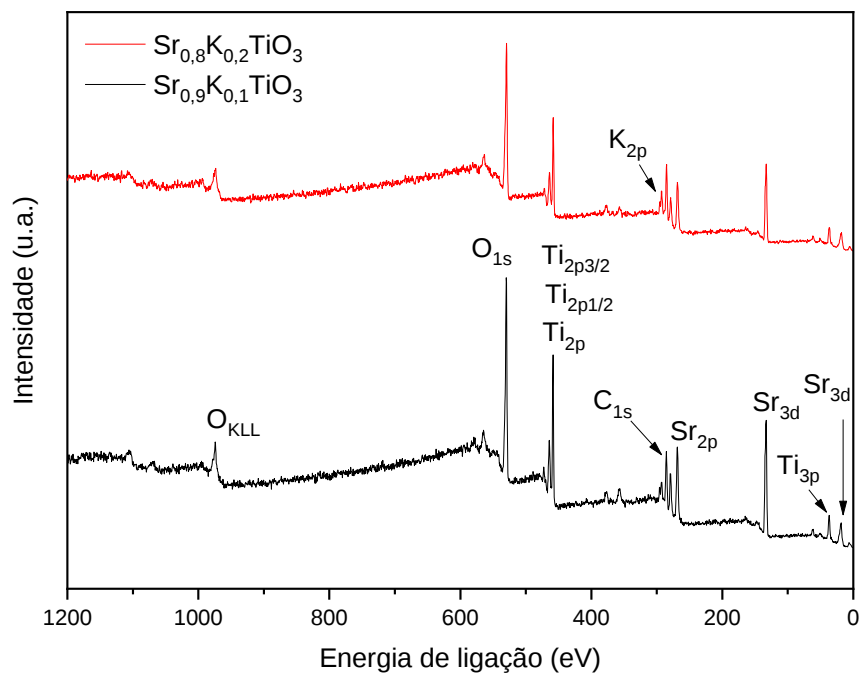
A figura 19 mostra os espectros de varredura por XPS dos catalisadores $Sr_{0,9}K_{0,1}TiO_3$ e $Sr_{0,8}K_{0,2}TiO_3$ e a figura 20 mostra os espectros de de O 1s, Sr 3d, K 2p e Ti 2p, juntamente com suas respectivas deconvoluções.

Na figura 19 observam-se picos de energia que caracterizam ligações entre os elementos que compõem a estrutura perovskita, incluindo o potássio, confirmando a dopagem. Os espectros de O 1s foram deconvoluídos em dois picos em aproximadamente 532 eV e 530 eV, atribuídos aos oxigênios superficiais ou fracamente ligados e ao oxigênio da rede (O^{2-}), respectivamente [93]. Na amostra $Sr_{0,8}K_{0,2}TiO_3$, embora as energias de ligação tenham permanecido inalteradas, foi observada um pequeno aumento na área relativa do pico em 532 eV e uma diminuição do pico em 530 eV. Esse comportamento sugere um aumento de defeitos de oxigênio na superfície, provavelmente resultante do aumento da quantidade de potássio e da formação de vacâncias de oxigênio para preservar a neutralidade de carga.

O pico de energia do Sr 3d dos espectros das amostras $Sr_{0,9}K_{0,1}TiO_3$ e $Sr_{0,8}K_{0,2}TiO_3$ foi deconvoluído em 2 componentes, em 138 eV e 133 eV, correspondentes ao $Sr^{2+} 3d_{5/2}$ e $Sr^{2+} 3d_{3/2}$, respectivamente. O pico do Ti 2p foi deconvoluído em 3 componentes, em aproximadamente 458 eV e 464 eV, correspondentes ao $Ti^{4+} 2p_{3/2}$ e $Ti^{4+} 2p_{1/2}$. Um pequeno pico também aparece em Ti 2p, referente à presença de ions Ti^{3+} na forma de Ti-O na perovskita [94].

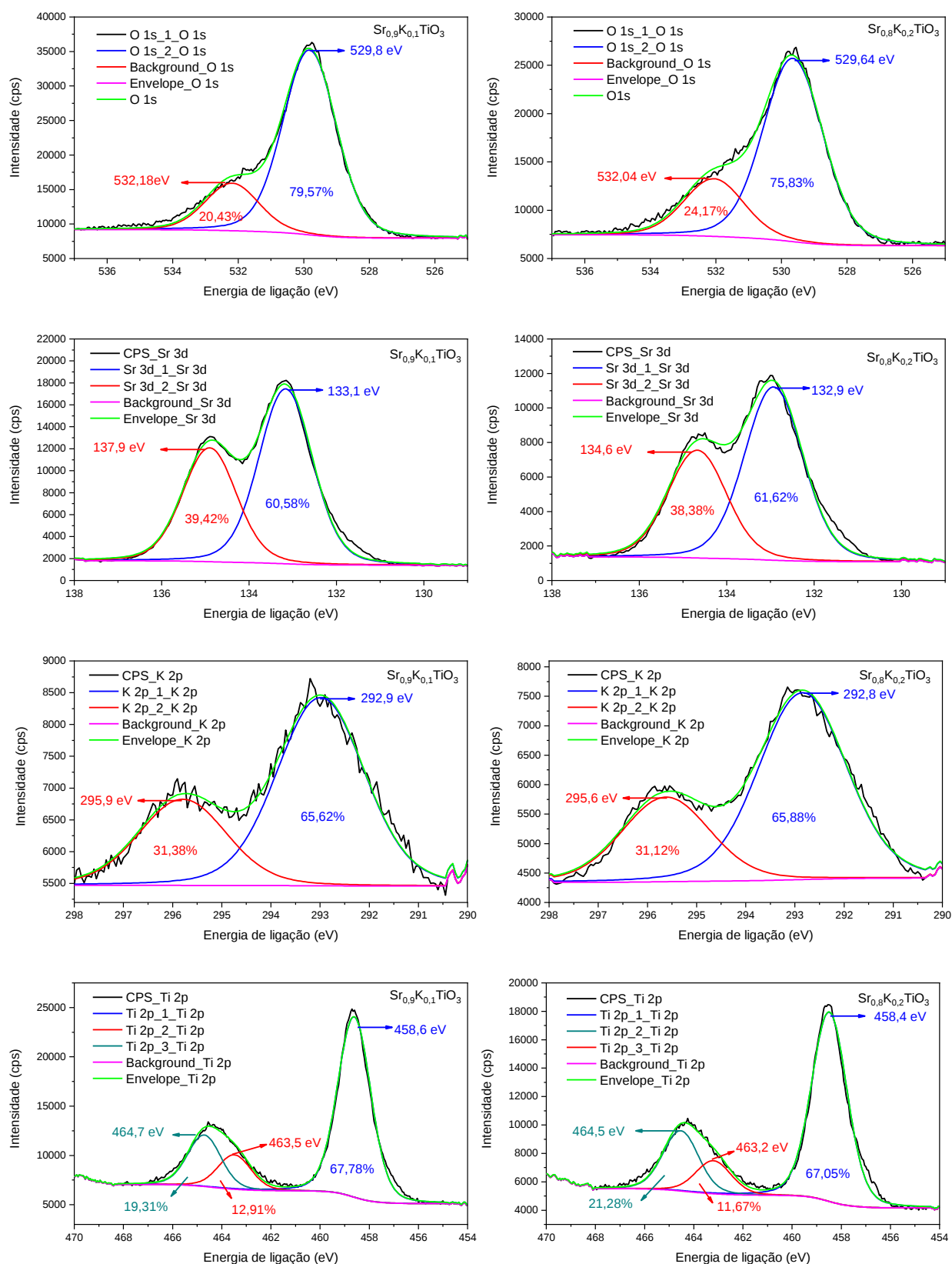
O pico do K 2p foi deconvoluído em duas componentes em 293 eV e 296 eV, correspondente aos $K^+ 3p_{3/2}$ e $K^+ 2p_{1/2}$, respectivamente [13]. A presença desse pico confirma a dopagem de potássio em ambas as amostras $Sr_{0,9}K_{0,1}TiO_3$ e $Sr_{0,8}K_{0,2}TiO_3$.

Figura 19 – Espectros de varredura completos por XPS dos catalisadores $\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{TiO}_3$ e $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiO}_3$.



Fonte: o autor

Figura 20 – Espectros de XPS de O 1s, Sr 3d, K 2p e Ti 2p dos catalisadores $\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{TiO}_3$ e $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiO}_3$.

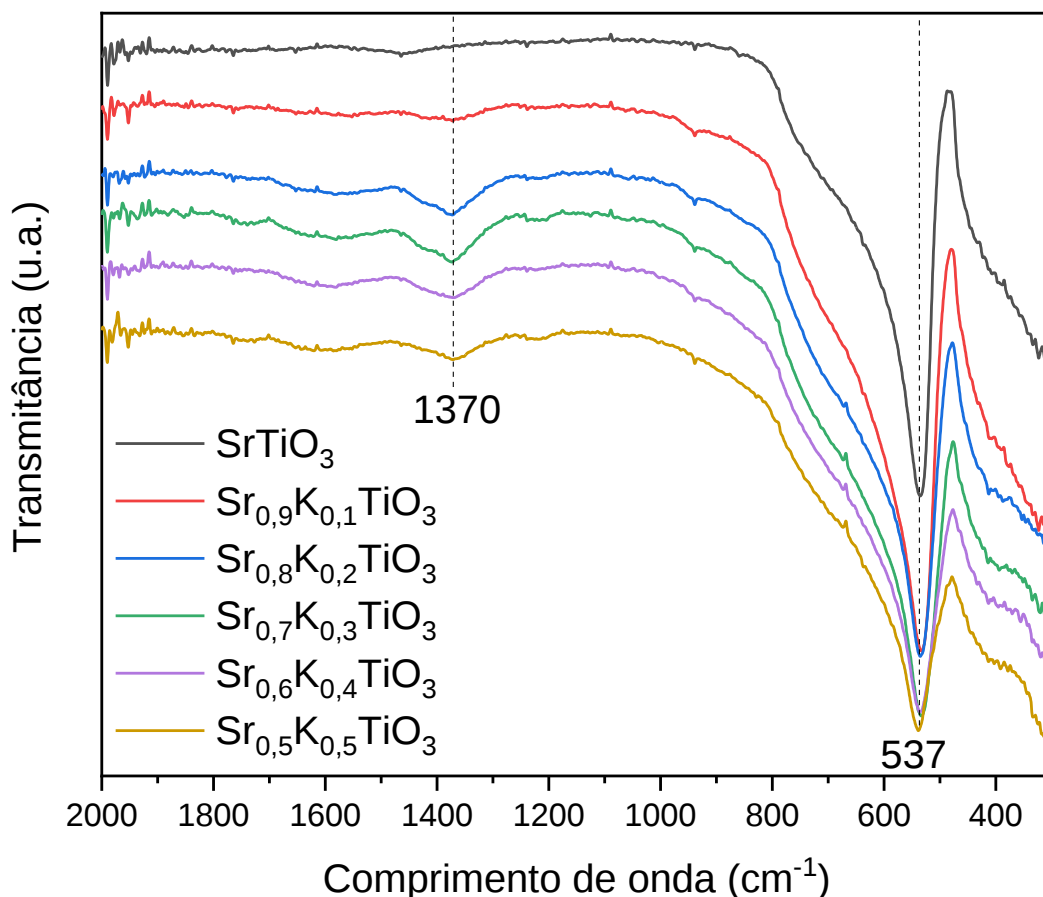


Fonte: o autor

5.1.7 Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (FTIR)

A Figura 21 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras SrTiO_3 dopadas com K^+ .

Figura 21 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos pós de $\text{Sr}_{(1-x)}\text{K}_{(x)}\text{TiO}_3$.



Fonte: o autor.

Os espectros mostram uma banda em torno de 1370 cm⁻¹ a partir de $x=0,2$ mol de potássio, que pode ser atribuída a uma vibração do grupo OH, possivelmente adsorvida na superfície dos catalisadores [95]. Uma banda em 537 cm⁻¹ pode ser observada nos espectros e está relacionada à vibração de estiramento do Ti-O. Não foi observada uma banda em torno de 430 cm⁻¹, que é atribuída à ligação Sr-O-Ti [96]. Não foi observado deslocamento da banda em 537 cm⁻¹ em função da dopagem de potássio.

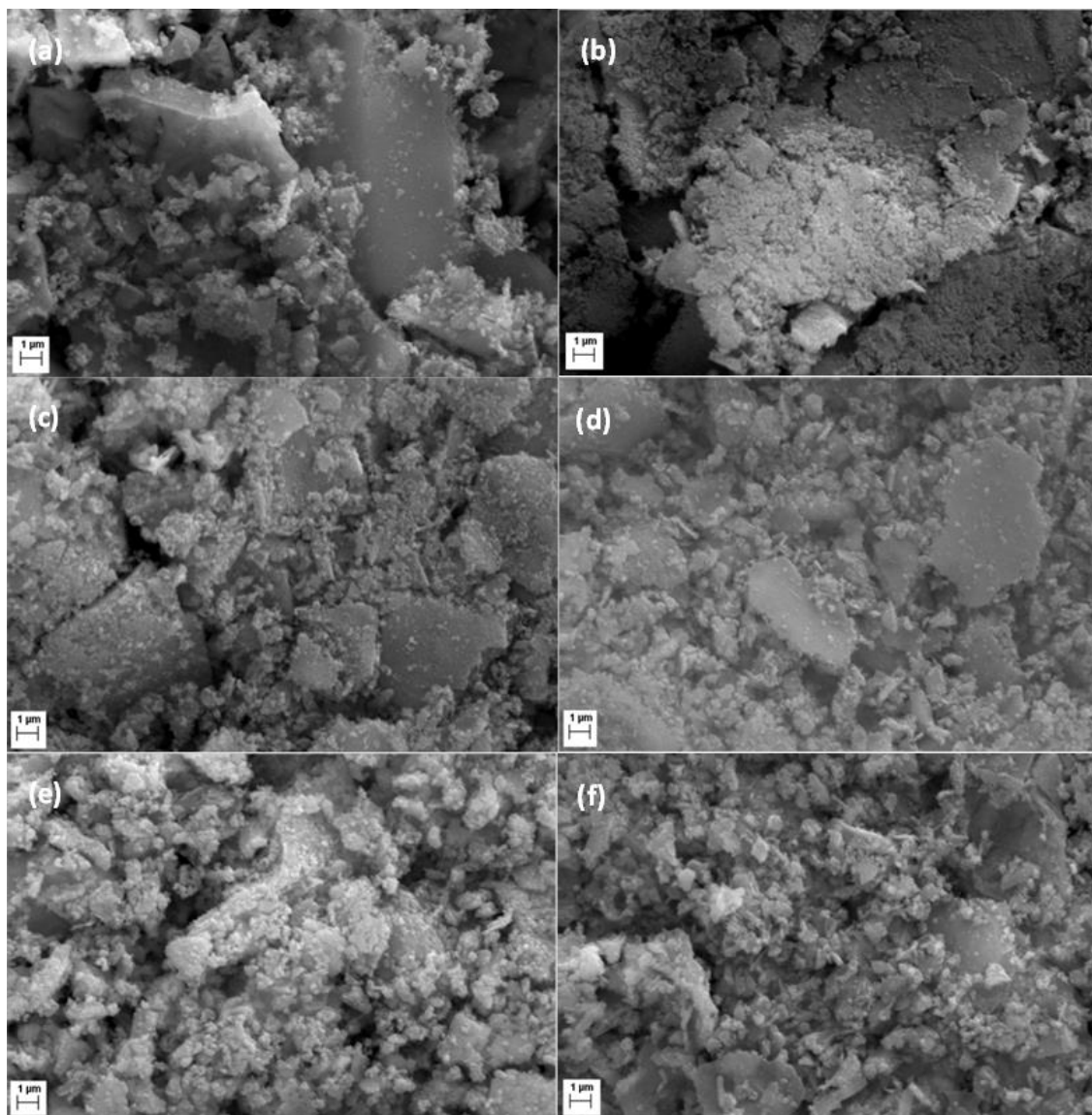
5.1.8 Microscopia Eletronica de Varredura

As microscopias dos pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{TiO}_3$ sintetizados pelo método Pechini são apresentadas na figura 22, com magnificação de 10 mil vezes.

As micrografias dos pós de titanatos mostram morfologias de partículas com tamanhos variados. Na micrografia (a) do pó de SrTiO_3 é possível observar placas e blocos de partículas e aglomerados de partículas aderidas a esses blocos. Nas micrografias dos pós (b) a (f) de $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{TiO}_3$ substituídos parcialmente cátions Sr^{2+} por K^+ na rede, é possível observar aglomerados de partículas, com morfologias irregulares e tamanhos variados, entretanto maiores tamanhos de partículas podem ser observados com o aumento do teor de potássio na rede.

As partículas de SrTiO_3 podem apresentar diferentes morfologias dependendo do método de síntese, como cubos, esferas, flocos. Sua atividade catalítica pode ser afetada pela morfologia das partículas, devido a porosidade, tamanho e área superficial [97].

Figura 22 – Microscopias dos pós de (a) SrTiO_3 , (b) $\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{TiO}_3$, (c) $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiO}_3$, (d) $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiO}_3$, (e) $\text{Sr}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{TiO}_3$ e (f) $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$.

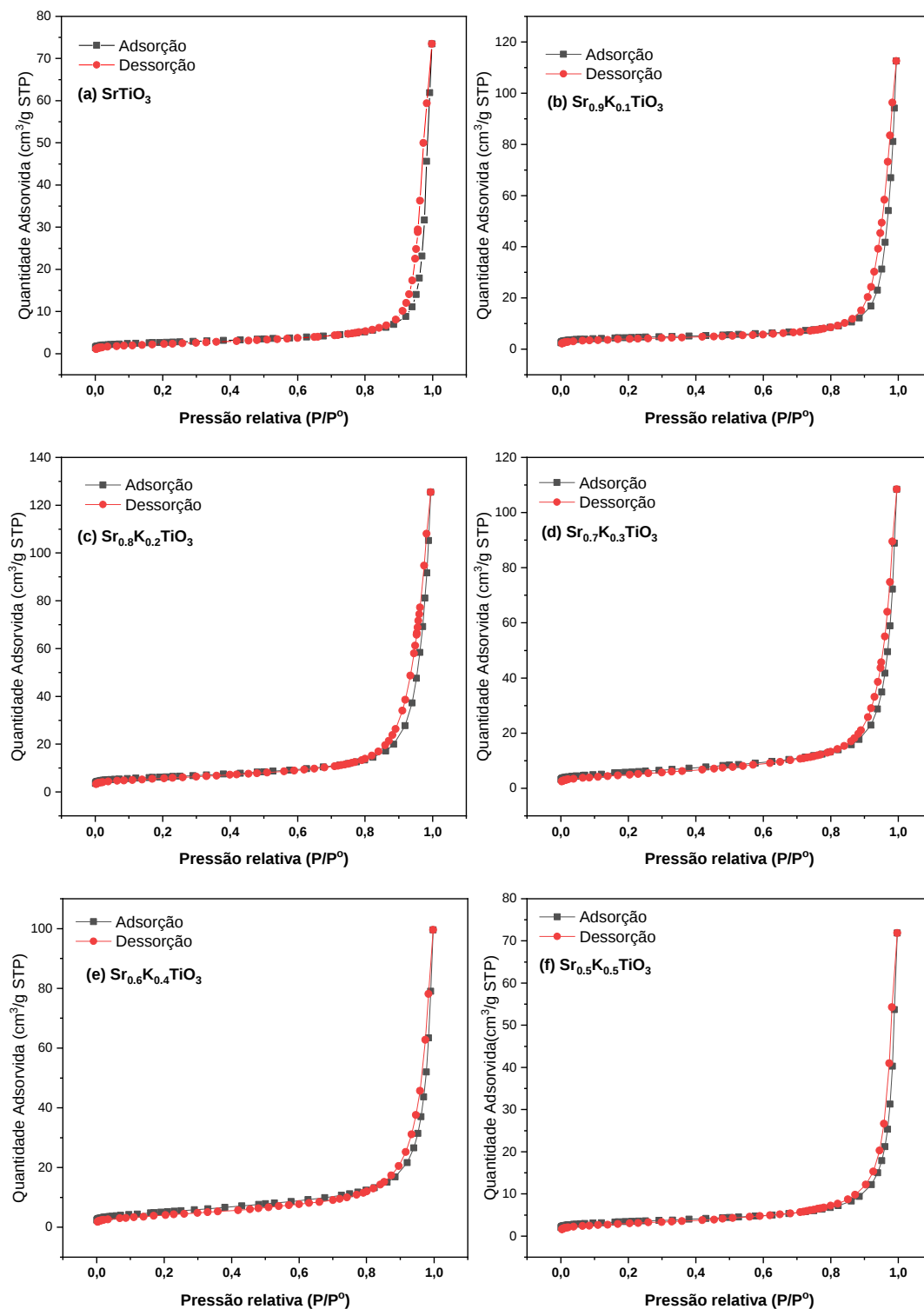


Fonte: o autor.

5.1.9 Isoterma de Fisissorção de N₂

A Figura 23 mostra as isotermas de fisissorção de N₂ das amostras de Sr_{1-x}K_xTiO₃.

Figura 23 – Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ dos pós: (a) SrTiO₃, (b) Sr_{0,9}K_{0,1}TiO₃, (c) Sr_{0,8}K_{0,2}TiO₃, (d) Sr_{0,7}K_{0,3}TiO₃, (e) Sr_{0,6}K_{0,4}TiO₃ e (f) Sr_{0,5}K_{0,5}TiO₃.



Fonte: o autor.

Todas as amostras apresentaram isotermas que se assemelham do tipo III, com curvas de histerese H3 de acordo com a classificação da IUPAC. Não foi observada mudança no tipo de isoterma em função da substituição parcial de cátions Sr^{2+} por K^+ no sítio A da estrutura perovskita SrTiO_3 . Estes resultados mostram que os materiais podem ser classificados como não porosos, na qual o diâmetro de poros entre 2-50 nm são formados por aglomerados de partículas, gerando porosidade interpartículas [98,99].

As áreas superficiais dos catalisadores foram calculadas pelo método BET e o volume e diâmetro de poros foi calculado pelo método BJH. Os resultados das características texturais dos catalisadores estão na Tabela 11.

Tabela 11 – Características Texturais dos $\text{Sr}_{(1-x)}\text{K}_{(x)}\text{TiO}_3$.

Catalisador	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	d_p (nm)	Tamanho de Partícula (nm)
SrTiO_3	9,2	0,009	4,2	653
$\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{TiO}_3$	15,6	0,016	4,2	383
$\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiO}_3$	21,7	0,026	4,8	276
$\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiO}_3$	20,3	0,024	4,6	296
$\text{Sr}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{TiO}_3$	17,8	0,023	4,9	337
$\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$	11,9	0,013	4,3	503

Fonte: o autor.

O SrTiO_3 puro apresentou o menor valor de área superficial específica, sendo igual a $9,2 \text{ m}^2/\text{g}$. A substituição parcial de cátions Sr^{2+} por K^+ no sítio A da estrutura perovskita de SrTiO_3 , promoveu um suave aumento da área superficial. O catalisador $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiO}_3$ apresentou o maior valor de área superficial. Comparando o resultado com a literatura, existem trabalhos que reportaram uma diminuição da área superficial em função da dopagem de potássio [31].

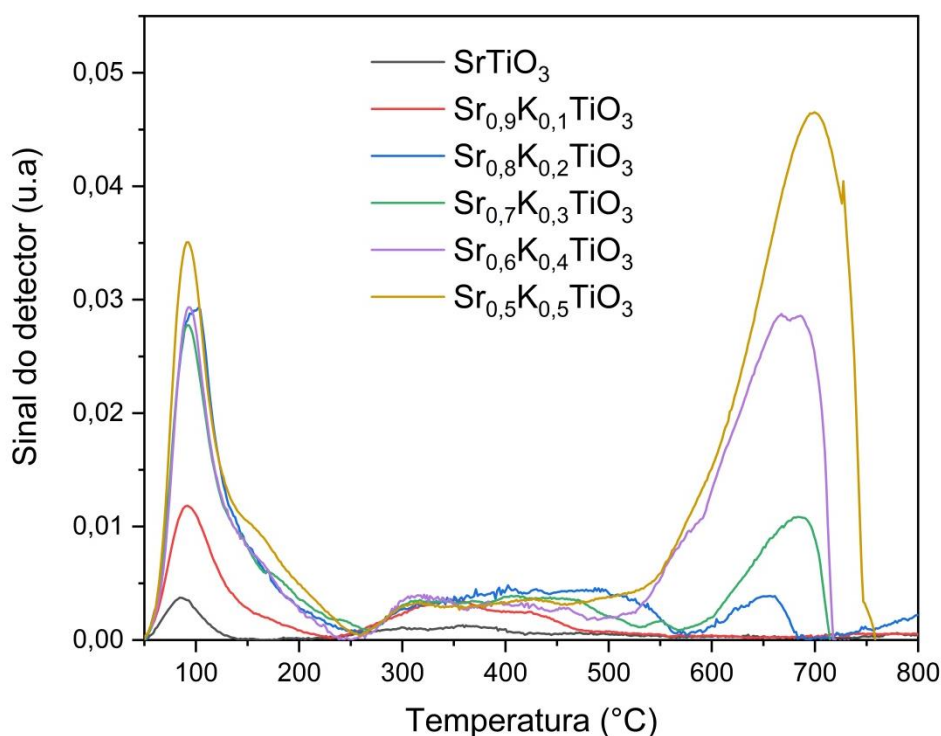
Também, os resultados da Tabela 8 mostram uma diminuição no tamanho de partícula em função da dopagem de potássio até $x = 0,2$, que está em acordo com o aumento da área superficial dos catalisadores. O volume de poros variou de 0,009 a

0,026 cm³/g e o diâmetro de poros variou de 4,2 a 4,9 nm, relacionado com porosidade interpartícula [98,99].

5.1.10 Dessorção à temperatura programada de CO₂ e NH₃

A Figura 24 apresenta o perfil das curvas de dessorção à temperatura programada de CO₂ para quantificação dos sítios básicos dos catalisadores.

Figura 24 – Perfil de dessorção à temperatura programada de CO₂ dos Sr_(1-x)K_(x)TiO₃.



Fonte: o autor.

Pode-se observar dois picos de dessorção de CO₂ adsorvido, um primeiro pico na faixa de temperatura de 50°C a 250°C, representando os sítios básicos de força fraca e um segundo pico, na faixa de temperatura de 550°C a 750°C, representando sítios básicos de força forte. Um aumento na intensidade dos picos de dessorção de CO₂ foi observado em função da dopagem de potássio. O segundo pico começa a surgir a partir de 20% em mol de potássio e é intensificado para as demais concentrações de potássio no SrTiO₃. Os sítios básicos fortes podem estar relacionados com as ligações dos metais-oxigênios.

O aumento da basicidade do titanato de estrôncio dopado com potássio pode estar relacionado com o aumento na densidade eletrônica dos íons oxigênio na superfície da estrutura perovskita. No SrTiO₃ puro, os ânions oxigênio possuem duas

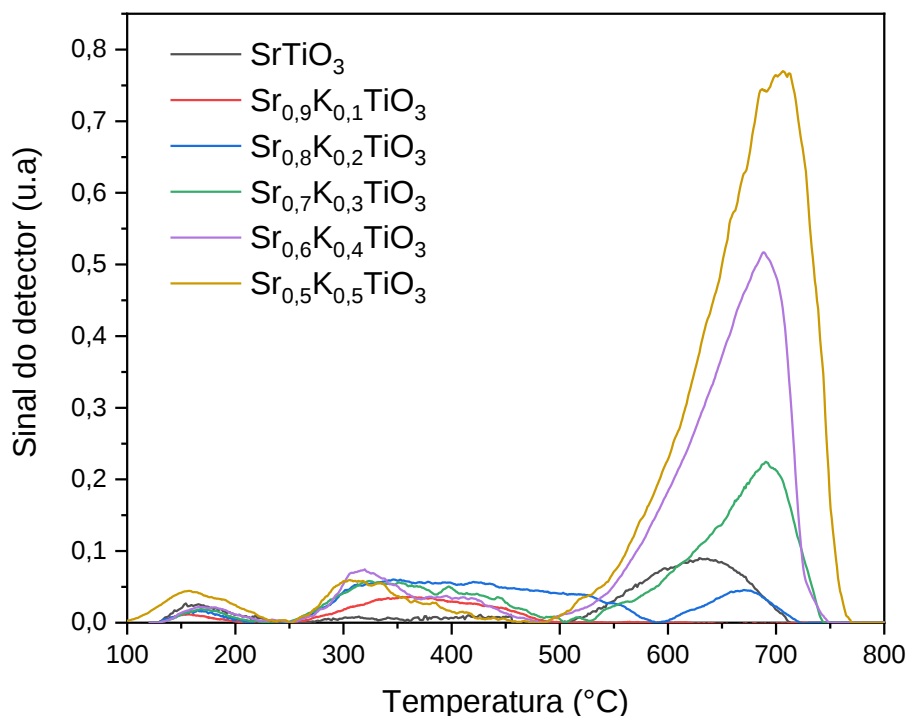
coordenações com o cátion Sr^{2+} e são polarizados pelos pequenos cátions de Ti^{4+} . Quando substituímos parcialmente cátions Sr^{2+} ($r=0,144$ nm) por cátions maiores K^+ ($r=0,164$ nm), a densidade eletrônica dos íons oxigênio é aumentada, tornando mais básico [31,32].

A dessorção de CO_2 do SrTiO_3 apresentou um perfil similar ao observado pela literatura, indicando que os resultados são coerentes [100, 101]. Entretanto, não foi encontrado na literatura o perfil de dessorção de CO_2 dos materiais $\text{Sr}_{(1-x)}\text{K}_{(x)}\text{TiO}_3$ dopados com potássio. A quantidade de picos de dessorção de CO_2 depende da quantidade de potássio no sítio A da estrutura perovskita, na qual o pico em baixas temperaturas (em torno de 100°C) indica dessorção de CO_2 adsorvido fisicamente ou adsorção química fraca [101]. O aumento da quantidade de dopagem de potássio fez a intensidade desse pico aumentar. Além disso, um ombro em torno de 150°C tornou-se evidente, sugerindo adsorção nas vacâncias das superfícies irregulares do TiO_2 [102,103].

O segundo pico de dessorção de CO_2 só pode ser observado nos materiais com dopagem superior a $x=0,2$ mol de potássio, e sua intensidade aumenta com o aumento da dopagem de potássio no sítio A da estrutura perovskita. Este resultado sugere a presença de um sítio de força forte, podendo ser atribuída a incorporação do cátion K^+ no sítio do Sr^{2+} , aumentando a força básica [104,105].

A Figura 25 apresenta o perfil de dessorção a temperatura programada de amônia dos catalisadores $\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{TiO}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$, para caracterização dos sítios ácidos dos materiais.

Figura 25 – Perfil de dessorção à temperatura programada de NH_3 dos $\text{Sr}_{(1-x)}\text{K}_{(x)}\text{TiO}_3$.



Fonte: o autor.

É possível observar que o aumento da dopagem de potássio contribuiu para aumentar a acidez do material em comparação ao SrTiO_3 e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$. Em torno de 150 a 250°C é observado um pico de dessorção de NH_3 , indicando a presença de um sítio ácido fraco, amônia adsorvida fisicamente ou adsorção química fraca. Em torno de 250 a 500°C é observado um pico de dessorção de NH_3 , indicando a presença de um sítio ácido de força média. Em torno de 500 a 750°C é observado um pico de dessorção de NH_3 , indicando a presença de um sítio ácido de força forte. A presença de sítios básicos e ácidos revela um caráter anfótero do material.

Para uma quantificação da força dos sítios básicos e ácidos, foi feito a integração da área dos picos dos perfis de dessorção de CO_2 e NH_3 , cujos resultados são mostrados na Tabela 12.

Tabela 12 – Quantificação da força básica e ácida total dos catalisadores.

Catalisador	Sítios Básicos			Fraco mmol/g	Sítios Ácidos		
	Fraco mmol/g	Forte mmol/g	Total mmol/g		Médio mmol/g	Forte mmol/g	Total mmol/g
SrTiO_3	0,0067	-	0,0067	0,002	-	-	0,002
$\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{TiO}_3$	0,030	-	0,030	0,002	0,029	-	0,049
$\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiO}_3$	0,074	0,0092	0,0832	0,004	0,063	0,014	0,117
$\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiO}_3$	0,065	0,050	0,115	0,003	0,036	0,026	0,092
$\text{Sr}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{TiO}_3$	0,072	0,15	0,222	0,005	0,031	0,069	0,105
$\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$	0,130	0,320	0,450	0,014	0,025	0,096	0,135

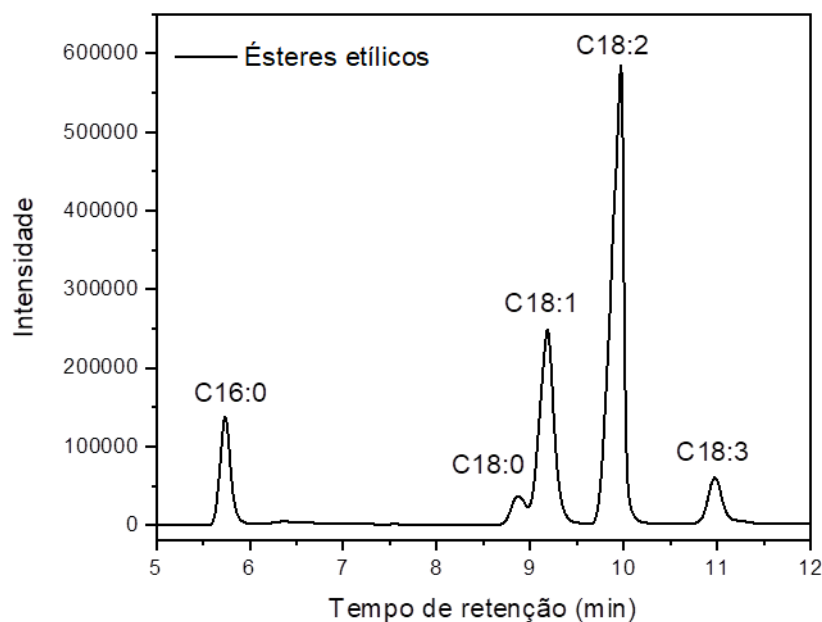
Fonte: o autor.

Como sumarizado na Tabela 12, a força total dos sítios básicos aumenta em função da dopagem de potássio, sendo o catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$, apresentou o maior valor de força básica, de 0,45 mmol/g. A força total dos sítios ácidos também aumenta em função da dopagem de potássio, sendo o catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$, apresentou o maior valor de força ácida, de 0,135 mmol/g.

5.1.11 Identificação dos produtos de reação por GC-MS

Para identificação dos ésteres etílicos formados pela reação de transesterificação entre o óleo de soja etanol, utilizou-se a técnica de cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas (GC-MS). Primeiramente, a mistura de ésteres etílicos é separada por cromatografia gasosa, na qual cada éster sai em um tempo de retenção diferente e em seguida, cada pico é identificado a partir do seu espectro de massas. A Figura 26 mostra o cromatograma da análise de GC-MS da mistura de ésteres etílicos, utilizando como catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$.

Figura 26 – Cromatograma de GC-MS dos produtos de reação catalisada pelo $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$.



Fonte: o autor.

O cromatograma mostra cinco picos referentes a uma mistura de ésteres etílicos presente na amostra. Os ésteres etílicos presentes na mistura foram identificados, juntamente com sua porcentagem relativa, os tempos de retenção e massa molecular dos ésteres. Os resultados são mostrados na Tabela 13.

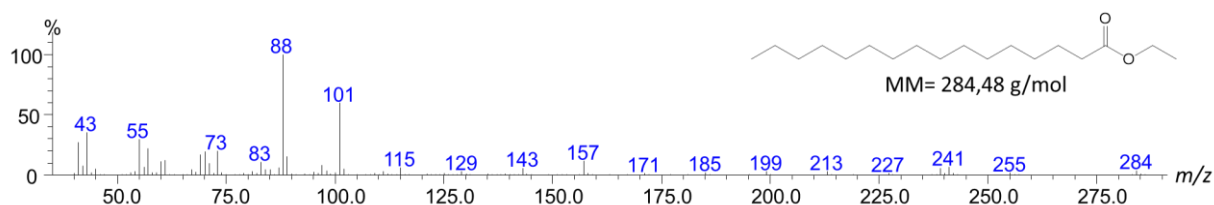
Tabela 13 – Tempo de retenção, porcentagem relativa e massa molecular dos ésteres etílicos presentes no biodiesel.

Ésteres Etílicos	Tempo de retenção (min)	% Relativa	Massa Molecular (g/mol)
Palmitato de Etila (C16:0)	5,7	10,4	284
Estearato de Etila (C18:0)	8,8	3,6	312
Oleato de Etila (C18:1)	9,1	26,3	310
Linoleato de Etila (C18:2)	9,9	53,0	308
Linolenato de Etila (C18:3)	10,9	6,6	306

Fonte: o autor.

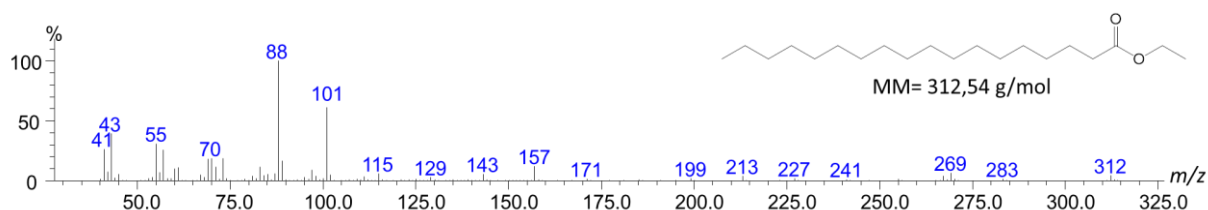
Os valores de porcentagem relativa obtidos dos ésteres etílicos estão de acordo com porcentagem de ácidos graxos presentes no óleo de soja, conforme mostrado na Tabela 13. As Figuras 27 a 31 mostram os espectros de massas dos ésteres etílicos identificados presentes na amostra.

Figura 27 – Espectro de massas do Palmitato de etila (tempo de retenção = 5,7 min, C16:0).



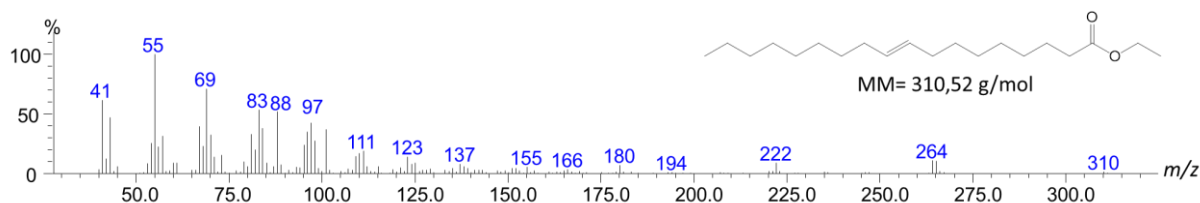
Fonte: o autor.

Figura 28 – Espectro de massas do Estearato de etila (tempo de retenção = 8,8 min, C18:0).



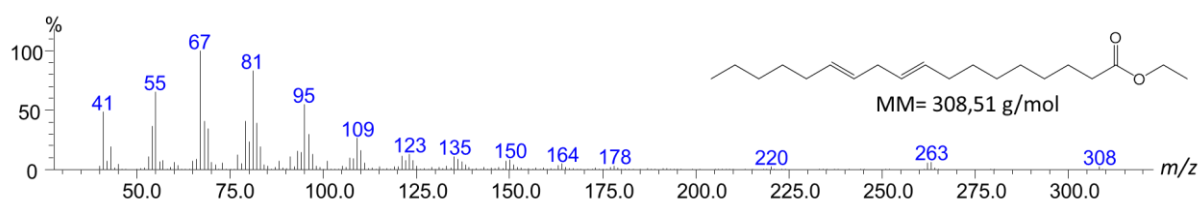
Fonte: o autor.

Figura 29 – Espectro de massas do Oleato de etila (tempo de retenção = 9,1 min, C18:1).



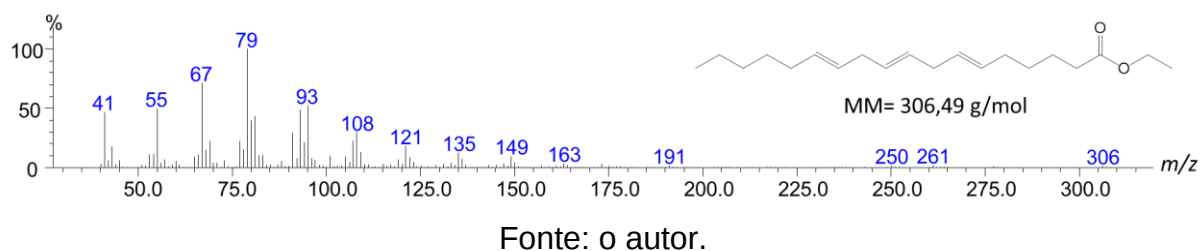
Fonte: o autor.

Figura 30 – Espectro de massas do Linoleato de etila (tempo de retenção = 9,9 min, C18:2).



Fonte: o autor.

Figura 31 – Espectro de massas do Linoleato de etila (tempo de retenção = 9,9 min, C18:2).

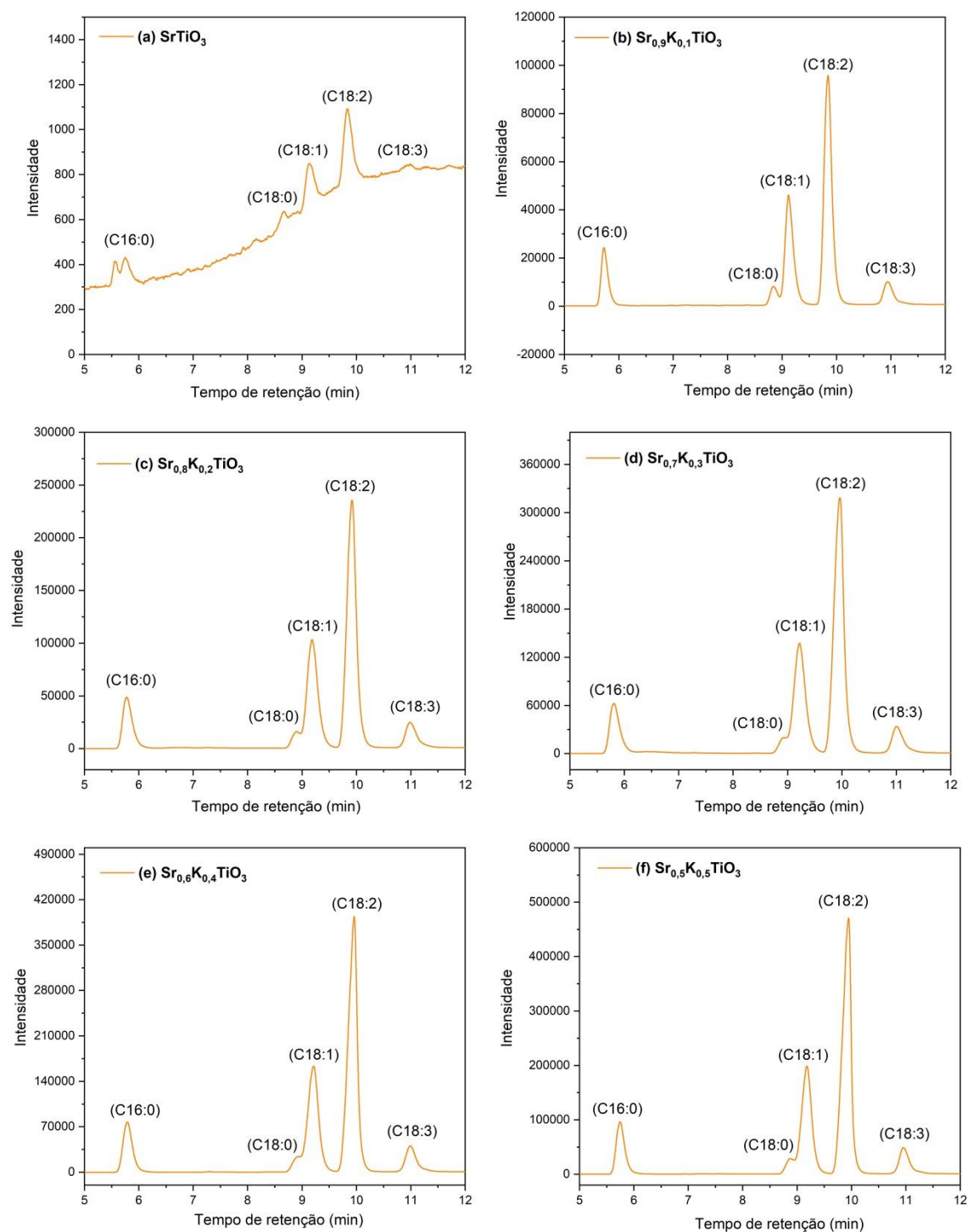


O pico do íon molecular fornece a massa molar do éster analisado. Os valores das massas moleculares dos ésteres etílicos presentes no biodiesel estão listados na Tabela 10.

5.1.12 Quantificação do percentual de conversão em ésteres etílicos por GC-FID

Utilizou-se a técnica de cromatografia gasosa com detector de ionização de chamas (GC-FID) para quantificação do percentual de conversão (%) na reação de transesterificação entre o óleo de soja e etanol para formação de ésteres etílicos, na presença dos catalisadores. A Figura 32 mostra os resultados desta cromatografia.

Figura 32 – Cromatogramas de GC-FID das amostras de biodiesel catalisadas por (a) SrTiO_3 , (b) $\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{TiO}_3$, (c) $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiO}_3$, (d) $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiO}_3$, (e) $\text{Sr}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{TiO}_3$ e (f) $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$.



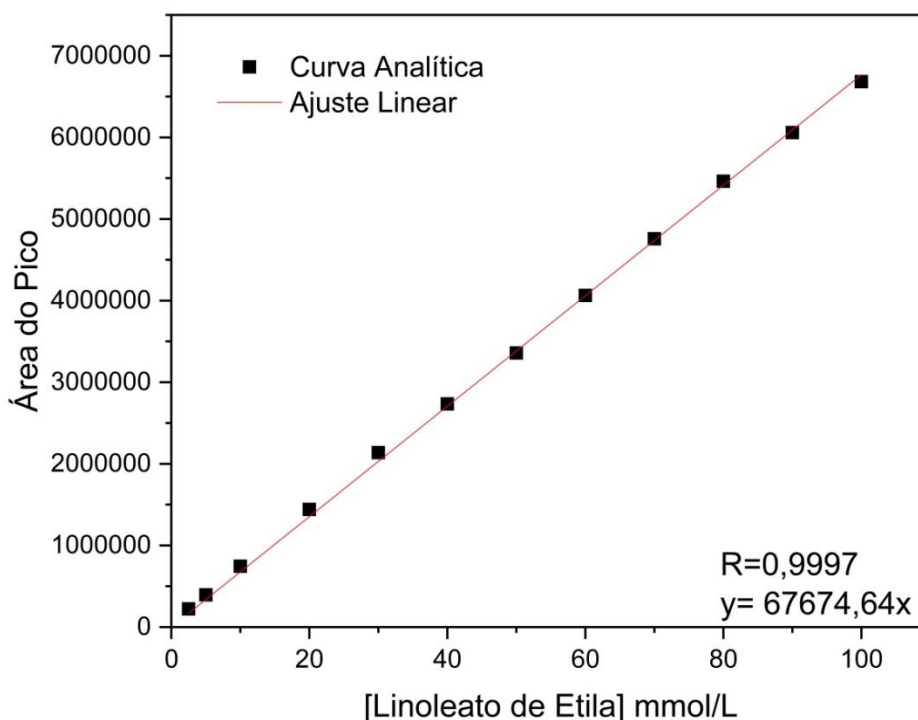
Fonte: o autor.

De acordo com os cromatogramas, é possível observar a presença de cinco picos em diferentes tempos de retenção. De acordo com a análise de GC-MS, é possível relacionar os picos com os ésteres etílicos presentes no biodiesel, na qual o

primeiro pico no tempo de retenção de 5,7 min é atribuído ao éster palmitato de etila. O segundo pico no tempo de retenção de 8,8 min é atribuído ao éster estearato de etila, enquanto o terceiro pico no tempo de retenção de 9,1 min é atribuído ao éster oleato de etila. Já o quarto pico no tempo de retenção de 9,9 min é atribuído ao éster linoleato de etila e o último pico no tempo de retenção de 10,9 min é atribuído ao éster linolenato de etila.

Analisando as intensidades dos picos nos cromatogramas, é possível observar há um aumento em função da dopagem de potássio no sítio A da estrutura perovskita, indicando maiores conversões em ésteres etílicos. A Tabela 11 mostra o percentual de conversão na reação de transesterificação entre o óleo de soja e etanol na presença dos catalisadores. O percentual de conversão foi calculado utilizando uma curva analítica do padrão linoleato de etila, sendo este o éster majoritário presentes nas amostras. A Figura 33 mostra a curva da área do pico em função da concentração de linoleato de etila em mmol/L.

Figura 33 – Curva analítica de linoleato de etila.



Fonte: o autor.

A partir da equação da reta, foi possível determinar a concentração desconhecida de linoleato de etila presente nas amostras. A partir da concentração de ésteres etílicos totais presentes na amostra e a concentração de ésteres etílicos

teóricos, determinou-se o percentual de conversão de triglicerídeos em ésteres etílicos (Tabela 14).

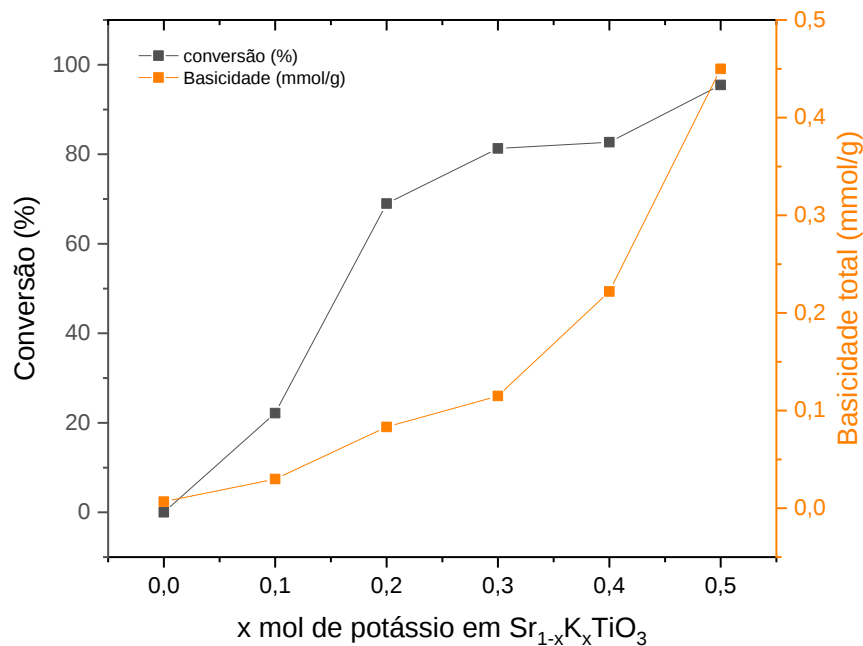
Tabela 14 – Percentuais de conversões calculadas via dados do GC-FID e RMN.

Material	Conversão (%) RMN	Conversão (%) GC-FID
SrTiO_3	0	0
$\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{TiO}_3$	22,16	16,7
$\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiO}_3$	68,99	48,7
$\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{TiO}_3$	81,29	68,3
$\text{Sr}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{TiO}_3$	82,68	76,4
$\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$	95,49	87,8

Fonte: o autor.

De acordo com a Tabela 14 e figura 34, observou-se um aumento na conversão de triglicerídeos em ésteres etílicos em função da dopagem de potássio no sítio A da estrutura, ou seja, a substituição parcial de cátions Sr^{2+} por K^+ contribuiu para aumentar a atividade catalítica dos materiais, consequentemente aumentando a conversão. O catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ apresentou a maior conversão em ésteres etílicos e pode estar relacionado com o seu forte caráter básico e ácido.

Figura 34 – Conversão em ésteres etílicos em função da basicidade total.



Fonte: o autor

Conforme os resultados de TPD-CO₂ e TPD-NH₃ mostraram, a substituição parcial de cátions Sr²⁺ por K⁺ no sítio A da estrutura perovskita SrTiO₃, resultou em um aumento tanto da basicidade, quanto da acidez de Lewis. No Sr_(1-x)K_(x)TiO₃, os cátions Sr²⁺, K⁺ e Ti⁴⁺ são ácidos de Lewis, sendo o Ti⁴⁺ com acidez mais forte e os ânions oxigênio são bases de Lewis. Quando substituímos parcialmente cátions Sr²⁺ por K⁺, temos uma deficiência de carga positiva na estrutura, então para equilibrar as cargas da estrutura, dois mecanismos podem ocorrer, a formação de vacâncias de oxigênio ou a formação de íons Ti³⁺, conforme detectado pelas análises de XPS. Como resultado, temos um aumento da acidez de Lewis, pois os cátions Ti⁴⁺ ficam com os orbitais vazios mais expostos, pois ficam com sua esfera de coordenação mais incompleta (TiO₅), tornando um sítio ativo mais eficiente para aceitar pares de elétrons, ou seja, a acidez de Lewis do material aumenta.

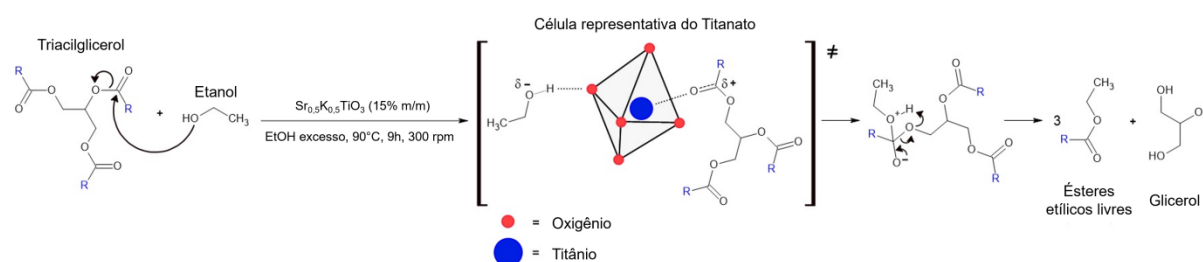
Além disso, a criação de vacâncias de oxigênio altera o ambiente eletrônico local. Com menos cargas positivas atraindo os elétrons do oxigênio, os oxigênios vizinhos às vacâncias ficam com seus elétrons mais disponíveis para doação, criando sítios ativos com maior capacidade de doar elétrons ou aceitar protons, ou seja, a basicidade de Lewis e Brønsted-Lowry, do material aumenta. Isso porque o raio iônico do potássio (1,34 Å) é maior que o raio iônico do estrôncio (1,13 Å), enquanto a eletronegatividade do Sr (0,95) é mais próxima da do oxigênio (3,44) do que a do K (0,82), isso resulta que a interação (Sr–O) é mais forte que a interação (K–O). Outra característica importante, é o valor da dureza associados ao K (1,92 eV), Sr (3,78 eV) e O₂ (6,08 eV), já que interações mais fortes são esperadas entre os elementos com durezas mais próximas [106]. Essas razões podem explicar o aumento da basicidade (Brønsted-Lowry e Lewis) do material.

Como o catalisador Sr_(1-x)K_(x)TiO₃ apresenta tanto caráter ácido, quando básico de Lewis, ambos contribuem para atividade catalítica do material. A catálise ácida pode ser explicada por um mecanismo de ativação eletrofílica, no qual o oxigênio carbonílico do triglicerídeo interage com o cátion metálico com acidez de Lewis. A catálise básica pode ser explicada por um mecanismo de ativação nucleofílica, na qual o próton da hidroxila do álcool interage com o oxigênio da estrutura perovskita com basicidade de Lewis. Portanto, o aumento da atividade catalítica dos catalisadores em função da substituição parcial de cátions Sr²⁺ por K⁺ está relacionada com o aumento da acidez e basicidade de Lewis em função da

quantidade de potássio na estrutura, na qual estão envolvidos em um mecanismo de transesterificação justificado pelo aumento da nucleofilicidade do álcool e um aumento da eletrofilicidade do éster de glicerato, promovendo assim a reação.

A figura 35 apresenta a proposta de mecanismo de reação de transesterificação, associados aos sítos ácidos e básicos de Lewis presente no catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$.

Figura 35 – Representação do Mecanismo ($\text{S}_{\text{N}}\text{Ac}$) da reação de transesterificação catalisada com as perovskitas $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$.



Fonte: Adaptado de [13]

O catalisador de estrutura perovskita atua por um mecanismo de duplo sítio na reação de transesterificação, na qual as moléculas de etanol são adsorvidas no sítio básico de Lewis e o triacilglicerídeo é adsorvido no sítio ácido de Lewis, na qual o mecanismo procede-se com o diminuindo a densidade eletrônica (aumento da densidade de carga positiva) do carbono do grupo carbonila, aumentando sua eletrofilicidade, tornando-o mais susceptível ao ataque nucleofílico do álcool. Essa ativação concomitante favorece o ataque nucleofílico do par de elétrons da hidroxila do álcool ao carbono eletrofílico da carbonila do triacilglicerídeo. Como consequência, forma-se um intermediário tetraédrico. Na etapa seguinte, com o restabelecimento da dupla ligação $\text{C}=\text{O}$, ocorre a liberação de um éster etílico e a formação de uma molécula de diacilglicerídeo. Os sítios ativos do catalisador permanecem disponíveis para continuar a reação, promovendo etapas subsequentes com o diacilglicerídeo e, posteriormente, com o monoacilglicerídeo. Ao final do processo, obtêm-se os ésteres etílicos (biodiesel) como produto principal e o glicerol como subproduto [13].

5.1.13 Caracterização por RMN

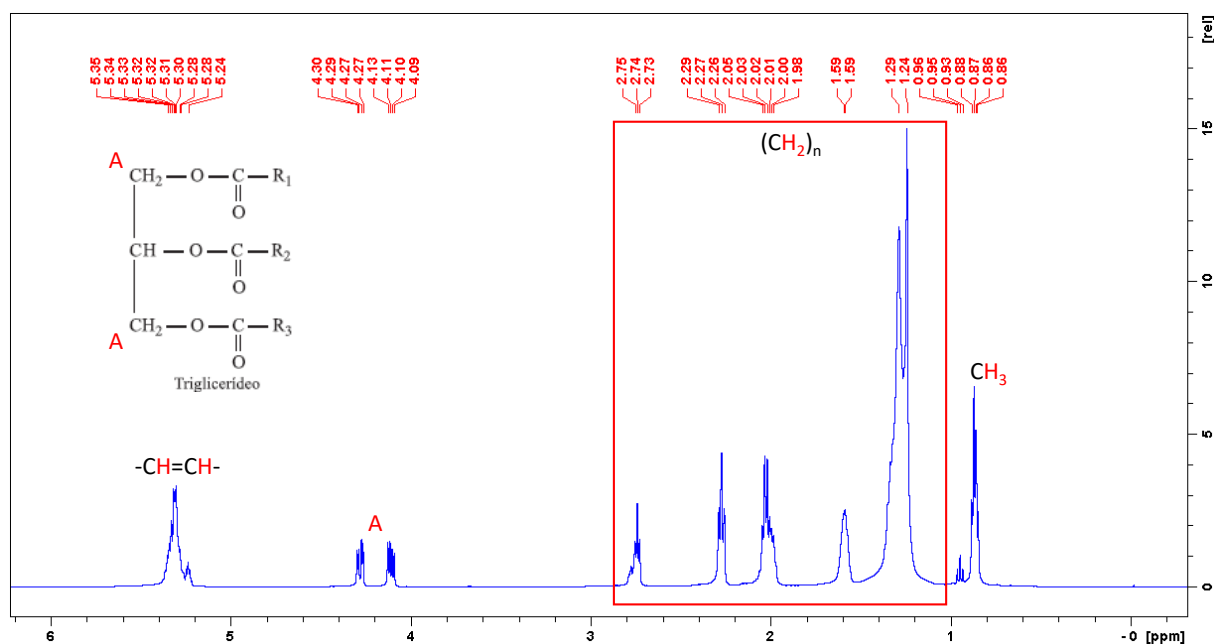
A técnica de ressonância magnética nuclear foi utilizada para confirmar a conversão do óleo de soja em biodiesel. Para isso, foram realizadas análises de

hidrogênio do óleo de soja e dos biodieseis sintetizados a partir de cada catalisador. Além disso, foram adquiridos espectros dos padrões oleato e linoleato de etila, que compõem o biodiesel e foram utilizados para comparação.

Como já mencionado, o óleo de soja é composto por uma mistura de triacilglicerídeos, que possuem longas cadeias alifáticas, podendo ser saturados ou insaturados. Sendo assim, é de se esperar diferentes sinais de RMN de hidrogênio e, visto que é uma mistura, há uma dificuldade maior na atribuição.

No espectro de hidrogênio do óleo de soja apresentado na Figura 36 é possível observar 6 sinais na região de campo alto do espectro, de 0,86 a 2,75 ppm. Os sinais em 0,86-0,88 ppm correspondem aos hidrogênios metílicos do final da cadeia dos ácidos graxos e, os outros cinco sinais são todos hidrogênios metilênicos também das cadeias R_1 , R_2 e R_3 .

Figura 36 – Espectro de RMN de ^1H do óleo de soja.

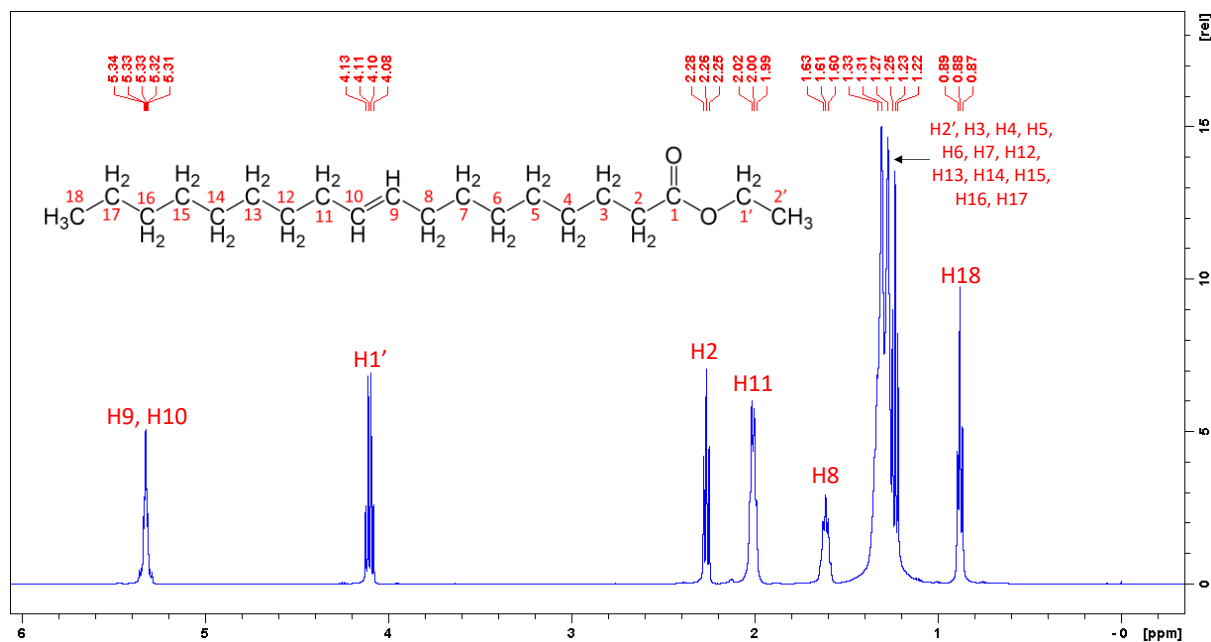


Fonte: o autor.

Ainda no espectro do óleo de soja é possível identificar os hidrogênios CH das insaturações das cadeias em 5,30-5,35 ppm. O tripleto em 5,28-5,24 ppm, destacado como B, corresponde o hidrogênio CH da sequência glicerídica ($-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$). Os sinais destacados como A, em 4,09-4,30 ppm, correspondem aos hidrogênios metilênicos da sequência glicerídica que será removida após a reação de transesterificação e será convertida em glicerol. Ou seja, após a síntese do biodiesel, o desaparecimento desse sinal indica o consumo do triacilglicerídeo e consequentemente a formação do produto [107,108].

Antes das análises dos biodieseis, a fim de caracterizá-los melhor e evidenciar a qualidade dos produtos, foram adquiridos espectros de padrões de oleato e linoleato de etila (Figura 37 e 38), que são os ácidos graxos majoritários na composição do biodiesel.

Figura 37 – Espectro de RMN de ^1H do oleato de etila.



Fonte: o autor.

A Figura 37 evidencia o espectro de RMN de hidrogênio do oleato de etila, os sinais de hidrogênio foram atribuídos de acordo com a literatura [109]. Em 5,31-5,34 ppm observa-se os hidrogênios H9 e H10 da insaturação da cadeia, assim como o sinal de H1' que aparece como um quarteto em 4,08-4,13 ppm. Além disso, observou-se os tripletos de H2 e H18 respectivamente em 2,26 e 0,88 ppm. Os hidrogênios H8 e H11, que estão ligados aos carbonos vizinhos da insaturação aparecem em 1,61 e 2,00 ppm. Os demais sinais da longa cadeia alifática aparecem em torno de 1,22 e 1,33 ppm. A Tabela 15 sumariza essas atribuições.

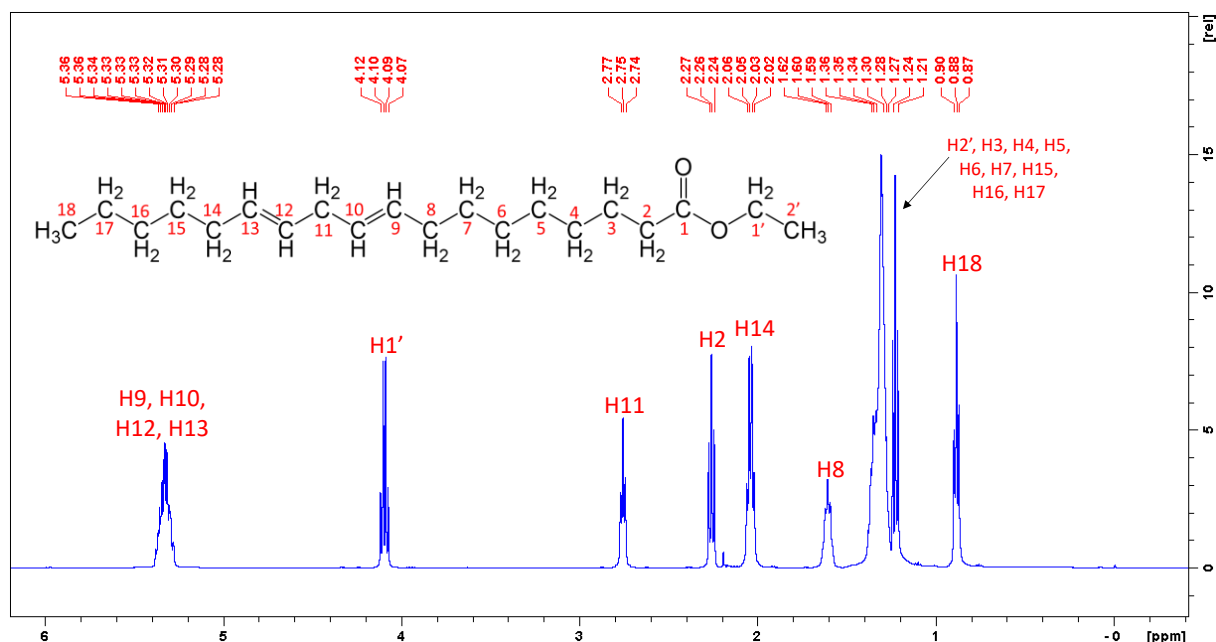
Tabela 15 – Deslocamentos químicos (ppm) dos sinais do oleato de etila.

Grupo Químico	C	Deslocamento (δ H)
CH ₃	18	0,87 – 0,89
	2'	1,22 – 1,33
CH ₂	3	1,22 – 1,23
	8	1,60 – 1,63
	11	1,99 – 2,02
	4, 5, 6, 7, 12, 13, 14, 15, 16	1,22 – 1,33
	17	1,22 – 1,33
	2	2,25 – 2,28
	1'	4,08 – 4,13
CH	9	5,31 – 5,34
	10	5,31 – 5,34

Fonte: o autor.

O mesmo procedimento foi realizado para o linoleato de etila. A análise de hidrogênio do linoleato de etila destacada na Figura 38 apresenta a mesma característica do oleato, com exceção dos sinais H12 e H13, que agora correspondem à hidrogênios CH de uma segunda insaturação. Essa insaturação altera o ambiente químico dos átomos mais próximos (H11 e H14) e consequentemente um deslocamento desses sinais.

Figura 38 – Espectro de RMN de ¹H do linoleato de etila.



Fonte: o autor.

Para o linoleato, H9, H10, H12 e H13, que são os hidrogênios das insaturações, aparecem como um multipeto em 5,28-5,36 ppm. O hidrogênio H11,

por estar entre duas insaturações aparece em 2,75 ppm e se mantém como um tripleto. Outro sinal característico do linoleato e não do oleato é o H14, que apresenta o deslocamento químico de 2,02-2,06 ppm. Os demais sinais se assemelham à atribuição do oleato e todas as atribuições estão destacadas na Tabela 16.

Tabela 16 – Deslocamentos químicos (ppm) dos sinais do linoleato de etila.

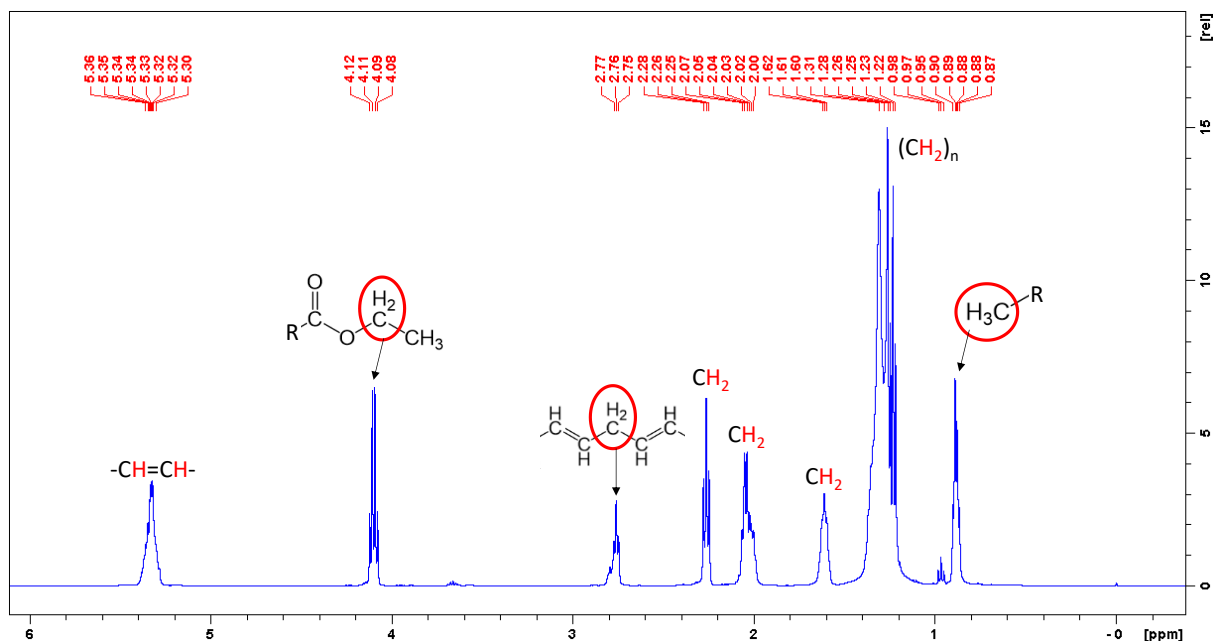
Grupo Químico	C	Deslocamento (δ H)
CH ₃	18	0,87 – 0,90
	2'	1,21 – 1,36
CH ₂	2	2,24 – 2,27
	8	1,59 – 1,62
	11	2,74 – 2,77
	14	2,02 – 2,06
	3, 4, 5, 6, 7, 15, 16, 17	1,21 – 1,36
	1'	4,07 – 4,12
CH	9, 10	5,28 – 5,36
	12, 13	5,28 – 5,36
C=O	1	-

Fonte: o autor.

Após a caracterização do óleo de soja e dos padrões oleato e linoleato de etila, foram adquiridos os espectros dos biodieseis sintetizados utilizando os catalisadores apresentados neste trabalho. Como já citado, tanto dos zirconatos quanto dos titanatos o melhor catalisador foi com o percentual de 0,5 mol de K⁺ na estrutura de cada um.

No espectro de hidrogênio do biodiesel sintetizado na presença do catalisador Sr_{0,5}K_{0,5}TiO₃ (Figura 39) é possível identificar o padrão característico dos ésteres etílicos, oleato e linoleato de etila. A região de 5,30-5,36 ppm apresenta o sinal dos hidrogênios CH da insaturação. O CH₂ do éster em 4,09 ppm que aparece como um quarteto e os hidrogênios metílicos do fim da cadeia dos ácidos graxos em 0,87-0,90 ppm. Além desses sinais, a análise evidenciou o tripleto em 2,76 ppm dos hidrogênios metilênicos que está entre as saturações do linoleato de etila.

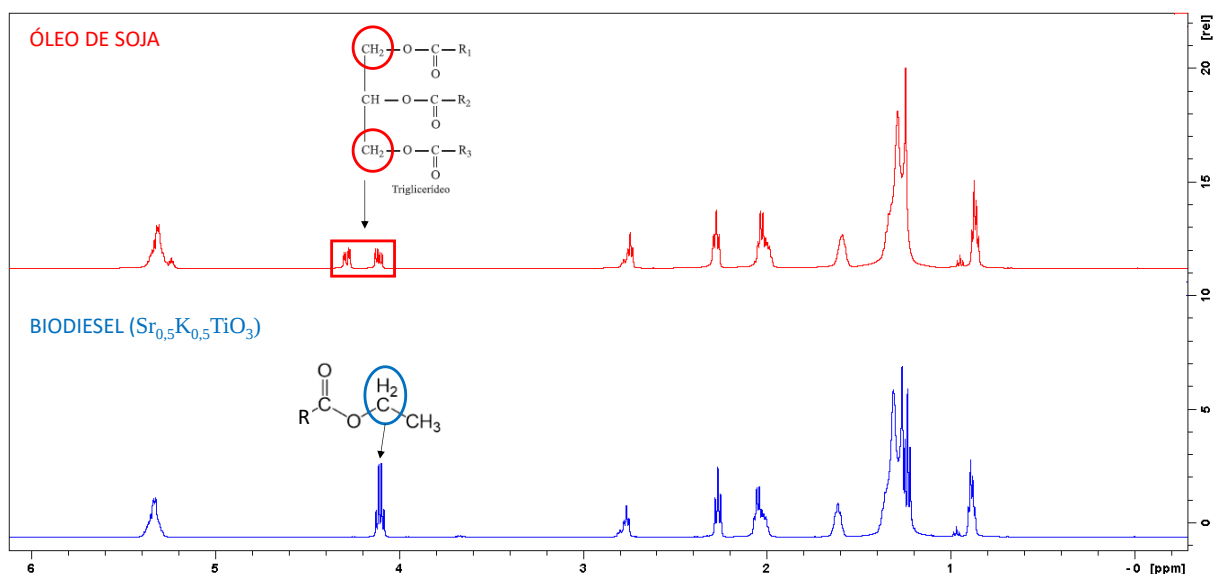
Figura 39 – Espectro de RMN de ^1H do biodiesel sintetizado com o $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$.



Fonte: o autor.

Além de evidenciar o espectro do biodiesel é possível comparar com o reagente de partida, o óleo de soja. A Figura 40 mostra essa comparação, na qual é possível observar o desaparecimento dos sinais CH_2 destacados, o que indica o consumo do triglicerídeo para a síntese do biodiesel.

Figura 40 – Comparação dos espectros de RMN de ^1H do óleo de soja (vermelho) e do biodiesel sintetizado com o $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ (azul).



Fonte: o autor.

Para o biodiesel sintetizado com o $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$, o sinal dos hidrogênios da insaturação foi observado em 5,27-5,34 ppm, o CH_2 do éster em 4,07 ppm, os

hidrogênios metílicos do final da cadeia em 0,84-0,87 ppm e os metilênicos entre as insaturações do linoleato de etila em 2,73 ppm.

5.1.14 Avaliação do efeito da temperatura, tempo e porcentagem de catalisador sobre a conversão de triglicerídeos em ésteres etílicos

5.1.14.1 Efeito da temperatura

Investigou-se o efeito da temperatura de reação sobre a porcentagem de conversão do óleo de soja e etanol em ésteres etílicos livres (biodiesel). A Tabela 17 mostra os percentuais de conversões das reações na presença do catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ em diferentes temperaturas.

Tabela 17 – Efeito da temperatura na conversão em ésteres etílicos.

Temperatura (°C)	Conversão (%)
60	88,4
80	96,7
100	96,0

Fonte: o autor.

Observa-se um pequeno aumento na conversão de triglicerídeos em ésteres etílicos com o aumento, de 88,4% para 96,7% com o aumento da temperatura de reação de 60 para 80°C. Em um sistema fechado, a pressão interna aumenta com a temperatura, proporcionando uma maior solubilidade dos triglicerídeos no meio reacional, aumentando as interações intermoleculares e o contato efetivo entre o triacilglicerídeo e o etanol, consequentemente aumentando a taxa de conversão em ésteres etílicos [110]. Entretanto, a reação realizada na temperatura de 100°C não apresentou um aumento significativo com relação à reação realizada a 80°C.

5.1.14.2 Efeito do tempo de reação

O tempo de reação sobre a conversão na produção do biodiesel utilizando o catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$ foi estudada. Os resultados das conversões de reação em diferentes tempos são listados na Tabela 18.

Tabela 18 – Efeito do tempo na conversão em ésteres etílicos

Tempo (h)	Conversão (%)
3	94,3
6	95,5
9	96,7

Fonte: o autor.

Observa-se que existe um pequeno aumento da conversão de triglicerídeos em ésteres etílicos com o aumento do tempo de reação, de 94,3% com 3 horas para 96,7% com 9 horas de reação. O tempo não foi um parâmetro significativo na conversão dos triglicerídeos em ésteres etílicos nesse estudo.

5.1.14.3 Efeito da porcentagem em massa de catalisador

O efeito da porcentagem em massa de catalisador sobre a conversão na síntese do biodiesel também foi avaliado, utilizando o catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$. A Tabela 19 lista os valores das conversões em função de diferentes porcentagens em massa de catalisador.

Tabela 19 – Efeito da % em massa de catalisador na conversão em ésteres etílicos.

% em massa de catalisador	Conversão (%)
5	70,8
10	95,4
15	96,7

Fonte: o autor.

É possível observar na tabela um aumento da conversão de triglicerídeos em ésteres etílicos com o aumento da porcentagem em massa de catalisador, de 70,8% com 5% em massa para 95,4% com 10% em massa de catalisador, que pode ser atribuída ao aumento do número de sítios ativos disponíveis para a reação de transesterificação. Todavia, quando aumentou a proporção de catalisador para 15% em massa, a conversão de triglicerídeos em ésteres etílicos foi de 96,7%, um aumento pouco significativo com relação a 10% em massa de catalisador. O excesso de catalisador pode limitar a difusão do catalisador no meio reacional, pois

aumenta a viscosidade da mistura reacional e diminuindo a transferência de massa entre o catalisador e os reagentes [111].

5.1.15 Reuso do catalisador

Foi testado o reuso do catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ na reação de transesterificação, utilizando 15% em massa de catalisador em relação a massa de óleo de soja, razão molar de óleo e etanol de 1:18, temperatura de 80°C por 9 horas.

No experimento 1, após a reação, o catalisador foi lavado com hexano e seco na estufa por 2 horas à 80°C e não foi realizado tratamento térmico, observando uma diminuição brusca da conversão em ésteres etílicos de 95,5% para 3,7%.

No experimento 2, assim como no experimento 1, após a reação, o catalisador foi lavado e seco, e realizado tratamento térmico a 650°C por 1 hora, houve uma redução na conversão de 95,5% para 78,6%.

A tabela 20 lista os valores de conversão em ésteres etílicos usando o catalisador recuperado sem tratamento e com tratamento térmico.

Tabela 20 – Efeito do tratamento térmico no catalisador recuperado sobre a conversão em ésteres etílicos.

Reuso	% conversão
Sem tratamento térmico	3,7
Com tratamento térmico	78,6

Fonte: o autor.

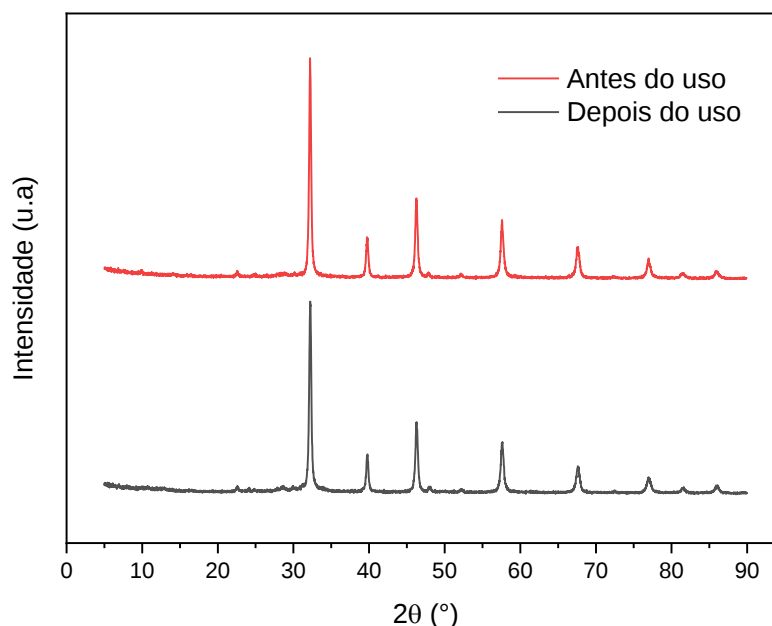
Foi observada uma perda da atividade catalítica significativa no reuso do catalisador, para avaliar os efeitos disso, foram realizadas algumas caracterizações no catalisador recuperado.

5.1.16 Caracterização do catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ após uso na reação de transesterificação

5.1.16.1 Difração de raios X

Foi realizada difração de raios X do pó de catalisador recuperado sem tratamento térmico e comparado com o difratograma de raios X do catalisador antes do uso na reação de transesterificação, a Figura 41 mostra a comparação entre eles.

Figura 41 – Difratoograma de raios X do catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ antes e após o uso na reação de transesterificação.



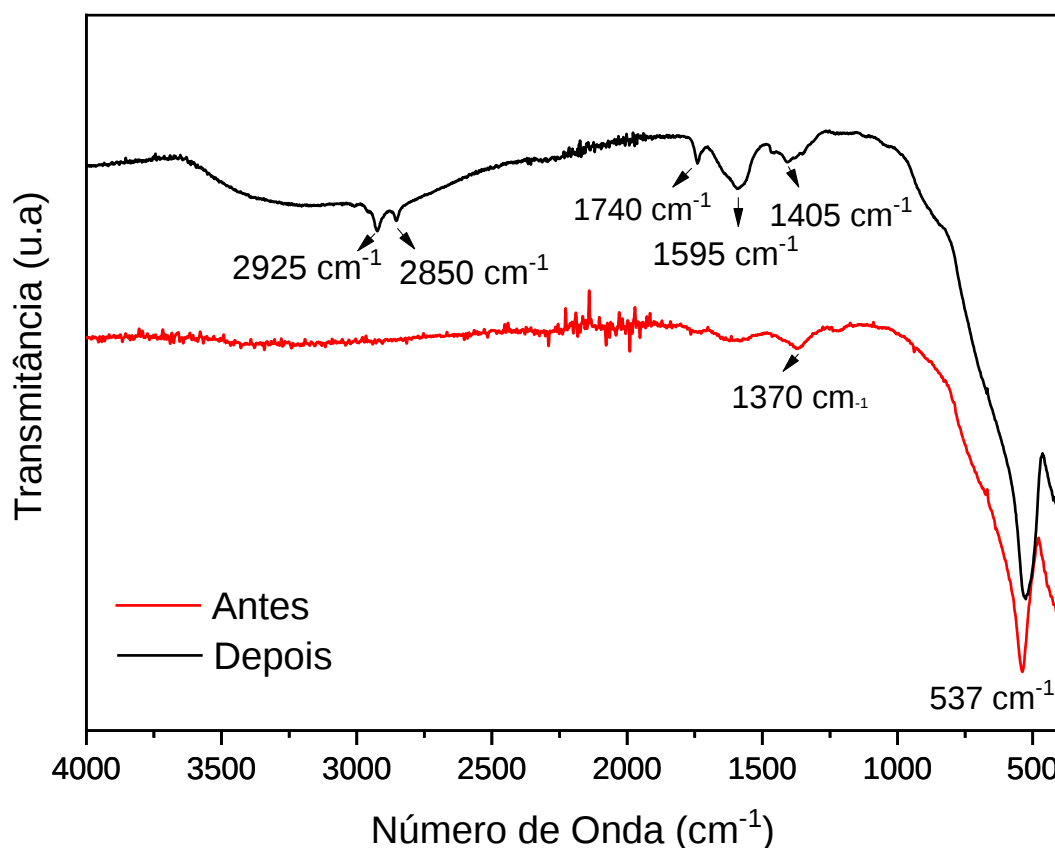
Fonte: o autor.

Não foi observado mudanças no difratograma de raios X, antes e após o uso na reação de transesterificação, ou seja, não foi observado mudanças na estrutura cristalina, não revelou novas fases ou mudança na cristalinidade. Isso indica que o catalisador é insolúvel no meio reacional, que é importante para processos catalíticos heterogêneos.

5.1.16.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Foi realizada espectroscopia de absorção na região do infravermelho do pó de catalisador recuperado sem tratamento térmico e comparado com o espectro de FTIR do catalisador antes do uso na reação de transesterificação, a Figura 42 mostra a comparação entre eles.

Figura 42 – Espectro de FTIR do catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ antes e após o uso na reação de transesterificação.



Fonte: o autor.

No espectro do catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ antes do uso são observadas apenas duas bandas de absorção, uma em 1370 cm^{-1} que pode estar relacionada com o modo vibracional do grupo OH [95] e uma banda principal em 537 cm^{-1} relacionada ao modo vibracional de alongamento da ligação metal-oxigenio (Ti-O) [96].

No espectro do catalisador após o uso, algumas bandas adicionais foram observadas, relacionadas ao biodiesel que ficou adsorvido sobre a superfície do material, mesmo após a lavagem com hexano. As bandas entre 3000 e 2800 cm^{-1} estão relacionadas a ligações C-H dos grupos CH_2 e CH_3 da cadeia de ácidos graxos. A banda em 1740 cm^{-1} é referente a grupo C=O do éster, banda principal de confirmação de biodiesel. As bandas entre 1300 e 1600 cm^{-1} estão relacionadas ao grupo OH [112]. A presença desses grupos podem bloquear os sítios ativos para um novo sítio catalítico, diminuindo a taxa de conversão dos reagentes no produto.

Esse resultado explica a perda da atividade catalítica do catalisador após o uso, na qual o produto da reação ficou adsorvido nos sítios ativos no material, impedindo que um novo ciclo catalítico aconteça. Após tratamento térmico do material, o residual de produto adsorvido é degradado e os sítios ativos são regenerados, ficando disponíveis para um novo ciclo catalítico [13].

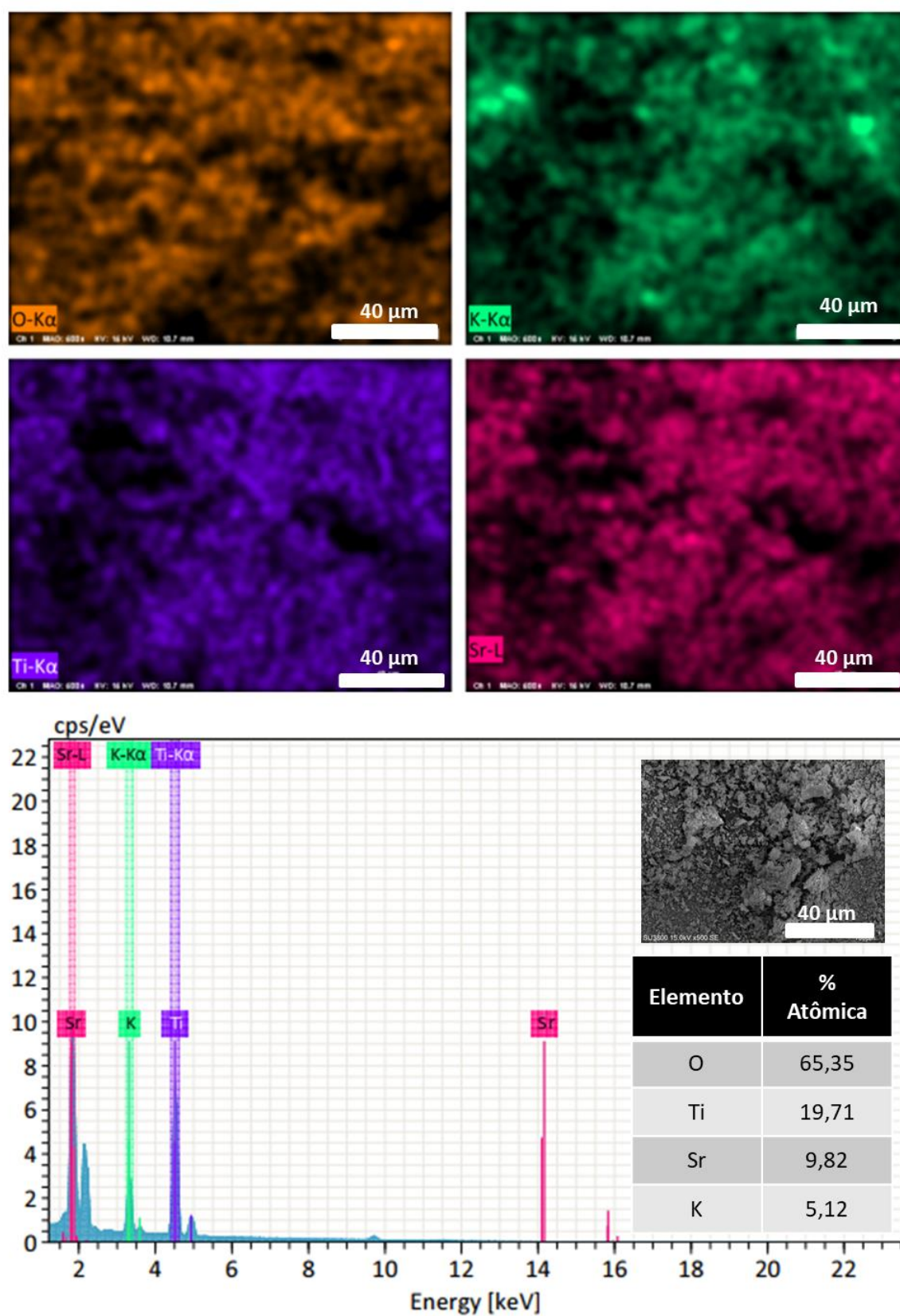
5.1.16.3 Mapeamento elemental e análise de EDS

Foi realizado mapeamento elemental da distribuição dos principais elementos e análise de EDS do catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ antes e após o uso na reação de transesterificação. A figura 43 mostra o mapeamento elemental e análise de EDS do catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ antes do uso na reação e a figura 44 mostra após o uso na reação de transesterificação.

As imagens de mapeamento elemental do catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ antes e após o uso na reação de transesterificação mostram a distribuição dos principais elementos presentes no material e a análise de EDS apresenta as porcentagens atômicas dos elementos presentes. Observa-se que o dopante potássio está presente em ambas as amostras antes e após o uso na reação, entretanto é possível observar uma pequena diminuição na quantidade de potássio após o ciclo catalítico. O resultado sugere que pode estar ocorrendo um processo de lixiviação, visto que o potássio é um dos elementos mais suscetíveis à lixiviação, especialmente em reações envolvendo etanol. A diminuição da porcentagem de potássio após o ciclo catalítico pode influenciar na atividade catalítica, implicando na reutilização do catalisador.

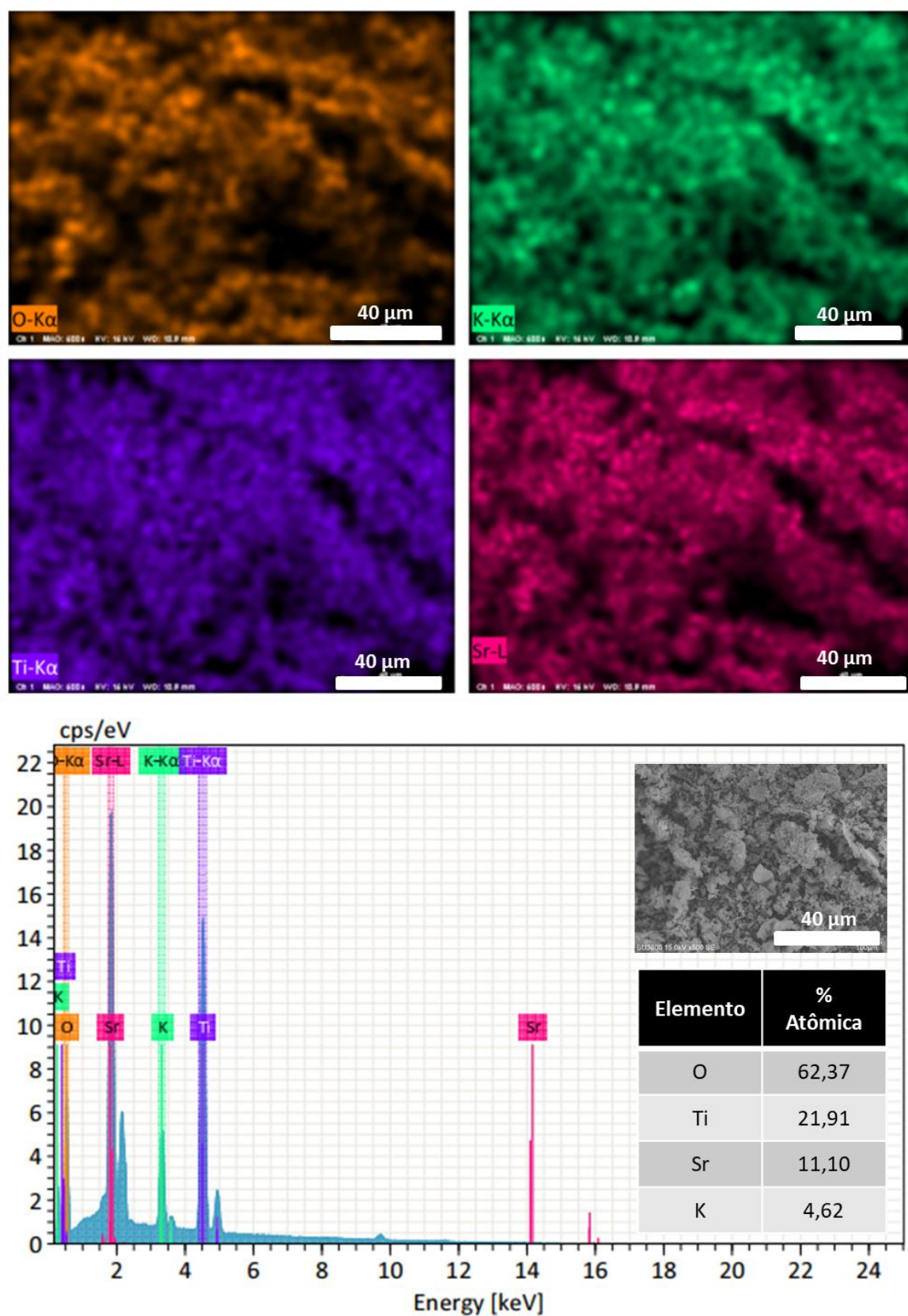
Esse resultado ajuda a explicar a diminuição da conversão em ésteres etílicos na reação do catalisador recuperado, visto que a diminuição de potássio implica numa diminuição dos sítios básicos, consequentemente na diminuição da atividade catalítica.

Figura 43 – Mapeamento elemental e análise de EDS do catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ antes do uso na reação.



Fonte: o autor

Figura 44 – Mapeamento elemental e análise de EDS do catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ após o uso na reação de transesterificação.



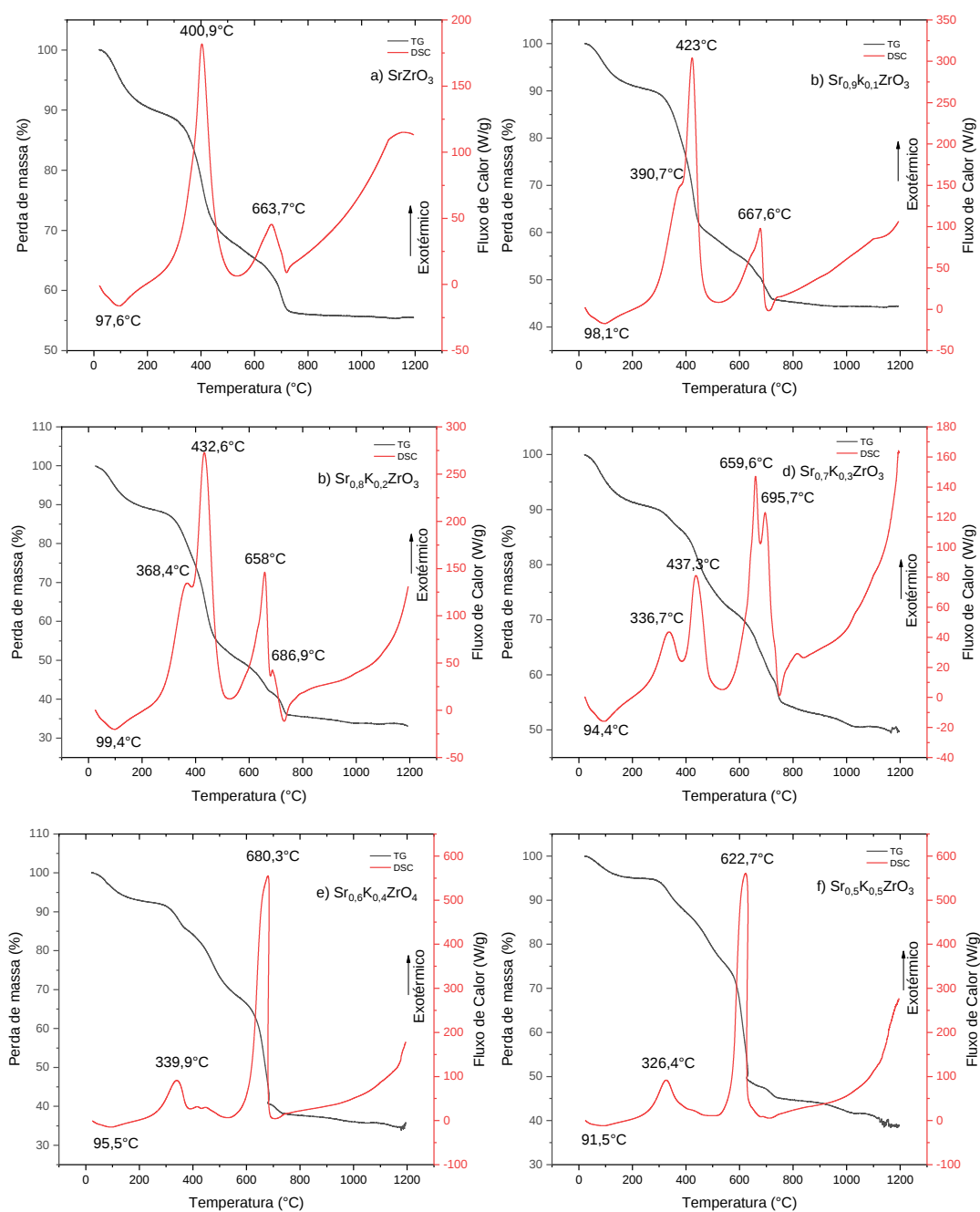
Fonte: o autor

5.2 Zirconatos

5.2.1 Análise Térmica dos pós-precursores de $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$ obtidos via Método Pechini

A figura 45 mostra os termogramas de TG e DSC dos pós-precursores obtivos via método Pechini.

Figura 45 – Termograma de TG e DSC dos pós-precursores obtidos via método Pechini do: (a) SrZrO_3 , (b) $\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{ZrO}_3$, (c) $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{ZrO}_3$, (d) $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{ZrO}_3$, (e) $\text{Sr}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{ZrO}_3$ e (f) $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$.



Fonte: o autor.

Analisando as curvas de TG observa-se a decomposição térmica dos pós-precursores ocorre em três etapas de perda de massa. A tabela 21 apresenta as porcentagens de perda de massa dos pós-precursores referente a cada evento térmico.

Tabela 21 – Perda de massa dos pós precursores obtidas a partir das curvas de TG.

Material	Perda de Massa (%)		
	1° evento 25 – 200°C	2° evento 200 – 500°C	3° evento 500 – 750°C
SrZrO_3	10,04	22,48	11,92
$\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{ZrO}_3$	9,29	31,12	13,90
$\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{ZrO}_3$	11,18	36,12	16,95
$\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{ZrO}_3$	9,18	19,20	17,39
$\text{Sr}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{ZrO}_3$	6,58	25,17	30,16
$\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$	4,97	18,97	31,11

Fonte: o autor.

Analisando as curvas de TG, podemos observar que o primeiro evento térmico ocorre entre 25-200°C, correspondente à eliminação de água. O segundo evento térmico ocorre entre 200-500°C, correspondente à decomposição térmica e combustão das espécies orgânicas. Já o terceiro evento térmico ocorre entre 500-750°C, correspondente à eliminação da matéria orgânica residual e consequentemente da formação da fase cristalina. Acima de 750°C não é observada mais nenhuma perda de massa [86,87].

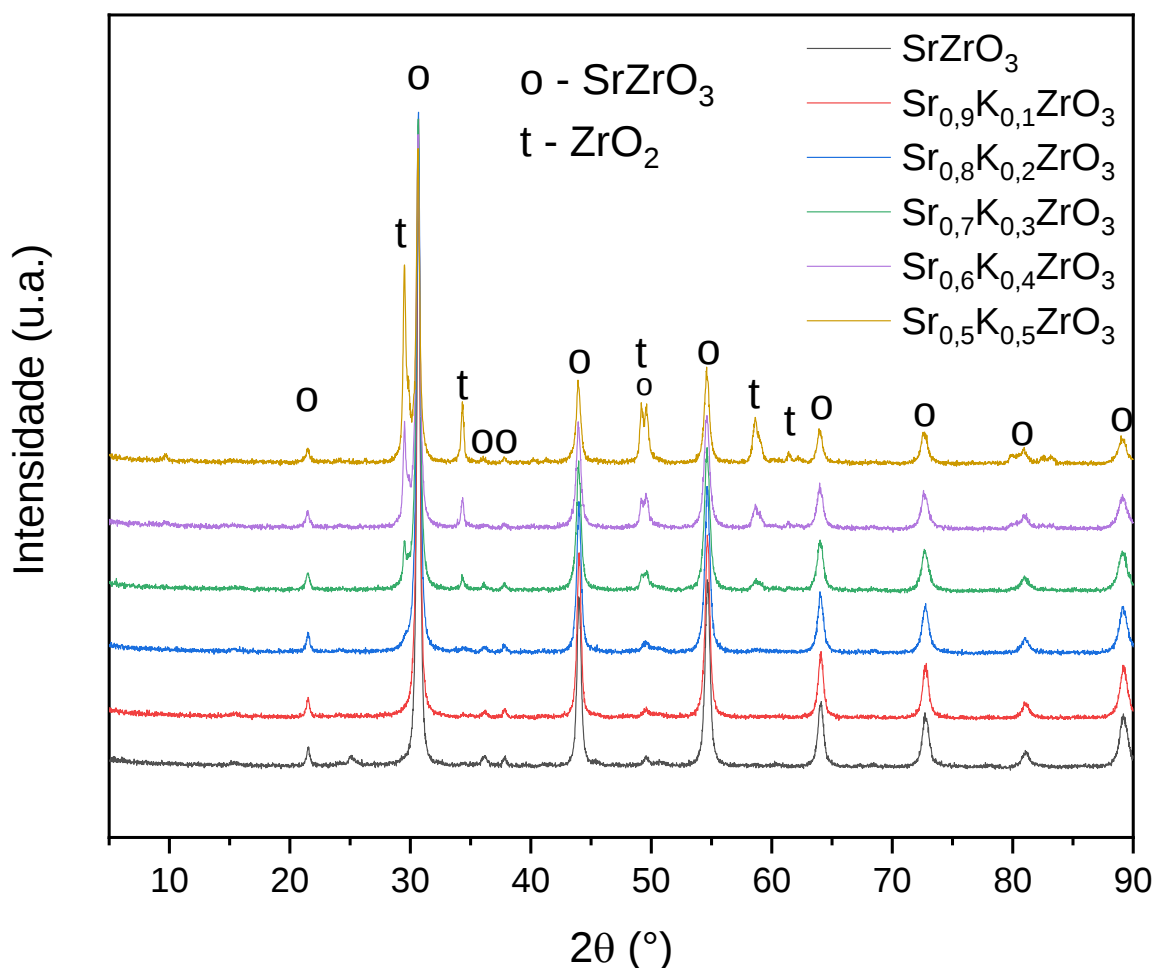
Analisando o DSC, observa-se que o primeiro evento é um processo endotérmico até 150°C, relacionado à eliminação ou evaporação de água adsorvida no material. Os picos entre 300-500°C são eventos exotérmicos relacionados com a combustão da matéria orgânica, promovendo a decomposição da resina polimérica. Já os picos entre 500-700°C são eventos exotérmicos relacionados com a cristalização do material, formação dos óxidos [86,87].

De modo geral, ao compararmos os gráficos de DSC dos pós-precursores do zirconato, observamos que as temperaturas dos eventos térmicos mudam com a quantidade de potássio. As temperaturas de cristalização das amostras com e sem potássio ocorreram em temperaturas semelhantes, entre 660-680°C, indicando uma reorganização estrutural mais complexa quando comparada com o titanato, na qual o potássio favoreceu a cristalização das amostras em menor temperatura.

5.2.2 Difração de raios X dos catalisadores $\text{Sr}_{(1-x)}\text{K}_{(x)}\text{ZrO}_3$

A Figura 46 mostra os difratogramas de raios X dos catalisadores SrZrO_3 e $\text{Sr}_{(1-x)}\text{K}_{(x)}\text{ZrO}_3$ tratados termicamente à 850°C por 2 horas em atmosfera de ar.

Figura 46 – Difratogramas de raios X dos pós de SrZrO_3 e $\text{Sr}_{(1-x)}\text{K}_{(x)}\text{ZrO}_3$.



Fonte: o autor.

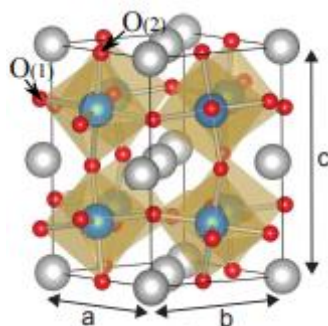
De acordo com a Figura 46, o difratograma (a) do pó de SrZrO_3 mostra picos de difração característico da fase do SrZrO_3 de estrutura perovskita, de simetria ortorrômbica. A fase identificada foi indexada pela ficha JCPDS 10-268.

Os difratogramas de (b) a (f) são dos pós de $\text{Sr}_{(1-x)}\text{K}_{(x)}\text{ZrO}_3$, com x variando de 0,1 a 0,5 mol de potássio. É possível observar nos difratogramas (b) e (c), dos pós de $\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{ZrO}_3$ e $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{ZrO}_3$, picos característicos da fase do SrZrO_3 , de simetria ortorrômbica, confirmando a formação da solução sólida. A partir do difratograma (d), do pó de $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{ZrO}_3$, é observado picos de difração adicionais que indicam o início do surgimento da fase secundária de ZrO_2 de simetria tetragonal.

Nos difratogramas (e) e (f), dos pós de $\text{Sr}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{ZrO}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$, os picos de difração da fase secundária de ZrO_2 ficam mais evidentes, em função do aumento da quantidade de potássio. Além disso, também foram observados picos de difração da fase ortorrômbica. A fase tetragonal do SrZrO_3 identificada foi indexada pela ficha PDF 48-1049.

Espera-se que o potássio esteja ocupando o sítio do estrôncio, devido aos raios iônicos dos íons que são próximos. De acordo com a literatura, o SrZrO_3 à temperatura ambiente apresenta a fase ortorrômbica, com grupo espacial *Pnma* [113], conforme ilustrado na Figura 47 abaixo.

Figura 47 – Célula Unitária do SrZrO_3 de simetria ortorrômbica.

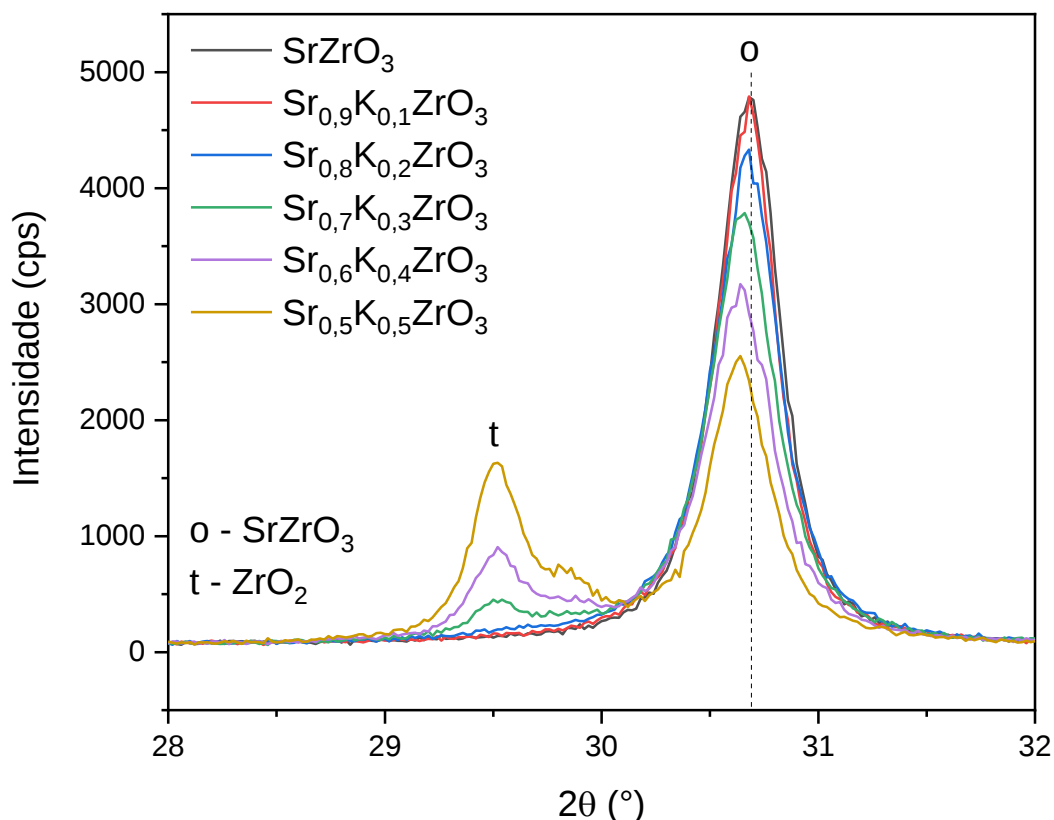


Fonte: [113]

As esferas em prata representam os átomos de estrôncio, as esferas azuis representam os átomos de zircônio e as esferas vermelhas representam os átomos de oxigênio. Os oxigênios O(1) e O(2) não são equivalentes [113].

A figura 48 mostra a ampliação do pico de difração em torno de $2\theta=30,7^\circ$ referente a fase de SrZrO_3 e do surgimento do pico extra em torno de $2\theta=29,5^\circ$ referente a fase secundária de ZrO_2 . É possível observar uma diminuição na intensidade do pico de difração e um deslocamento do pico para menores ângulos em função da dopagem de potássio.

Figura 48 – Ampliação do pico principal.



Fonte: o autor.

A diminuição da intensidade do pico pode estar relacionada com diminuição da cristalinidade e diminuição da proporção da fase de SrZrO_3 , devido a substituição parcial de cátions Sr^{2+} por cátions K^+ no sítio A da estrutura perovskita. Além disso, o deslocamento desse pico para menores ângulos pode estar relacionado com uma expansão da célula unitária, devido aumento do espaçamento interplanar.

A partir de $x=0,3$ mol de potássio é possível observar o surgimento da fase extra de ZrO_2 e um aumento da intensidade desse pico em função da quantidade de potássio.

5.2.3 Tamanho de cristalito

O tamanho de cristalito foi estimado utilizando à equação de Scherrer, considerando o pico de maior intensidade em torno de $2\theta=30,7^\circ$ e os resultados são listados na Tabela 22. Observou-se uma diminuição do tamanho de cristalito em função da substituição parcial de cátions Sr^{2+} por K^+ no sítio A da estrutura perovskita, SrZrO_3 . Os resultados sugerem uma diminuição no tamanho do cristal e menor cristalinidade em função da dopagem de potássio.

A diminuição no tamanho de cristalito em função da substituição parcial de cátions Sr^{2+} por K^+ , pode estar relacionado com a formação de vacâncias de oxigênio, pois a presença de desse defeito provoca tensões na rede e pode alterar os arranjos atômicos, dificultando o crescimento dos cristalitos, resultando em cristalitos menores e com maior desordem estrutural [91].

Tabela 22 – Tamanho e densidade dos catalisadores.

Amostra	D (nm)
SrZrO_3	34,3
$\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{ZrO}_3$	18,8
$\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{ZrO}_3$	19,4
$\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{ZrO}_3$	15,3
$\text{Sr}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{ZrO}_3$	13,6
$\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$	12,2

Fonte: o autor.

5.2.4 Fator de tolerância do SrZrO_3 e $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$

A Tabela 23 mostra os resultados dos cálculos do fator de tolerância para a substituição Sr-K na estrutura perovskita do SrZrO_3 .

Tabela 23 – Fator de tolerância calculados para os $\text{Sr}_{(1-x)}\text{K}_{(x)}\text{ZrO}_3$.

Material	Fator de Tolerância
SrZrO_3	0,949
$\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{ZrO}_3$	0,956
$\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{ZrO}_3$	0,963
$\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{ZrO}_3$	0,969
$\text{Sr}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{ZrO}_3$	0,976
$\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$	0,983

Fonte: o autor.

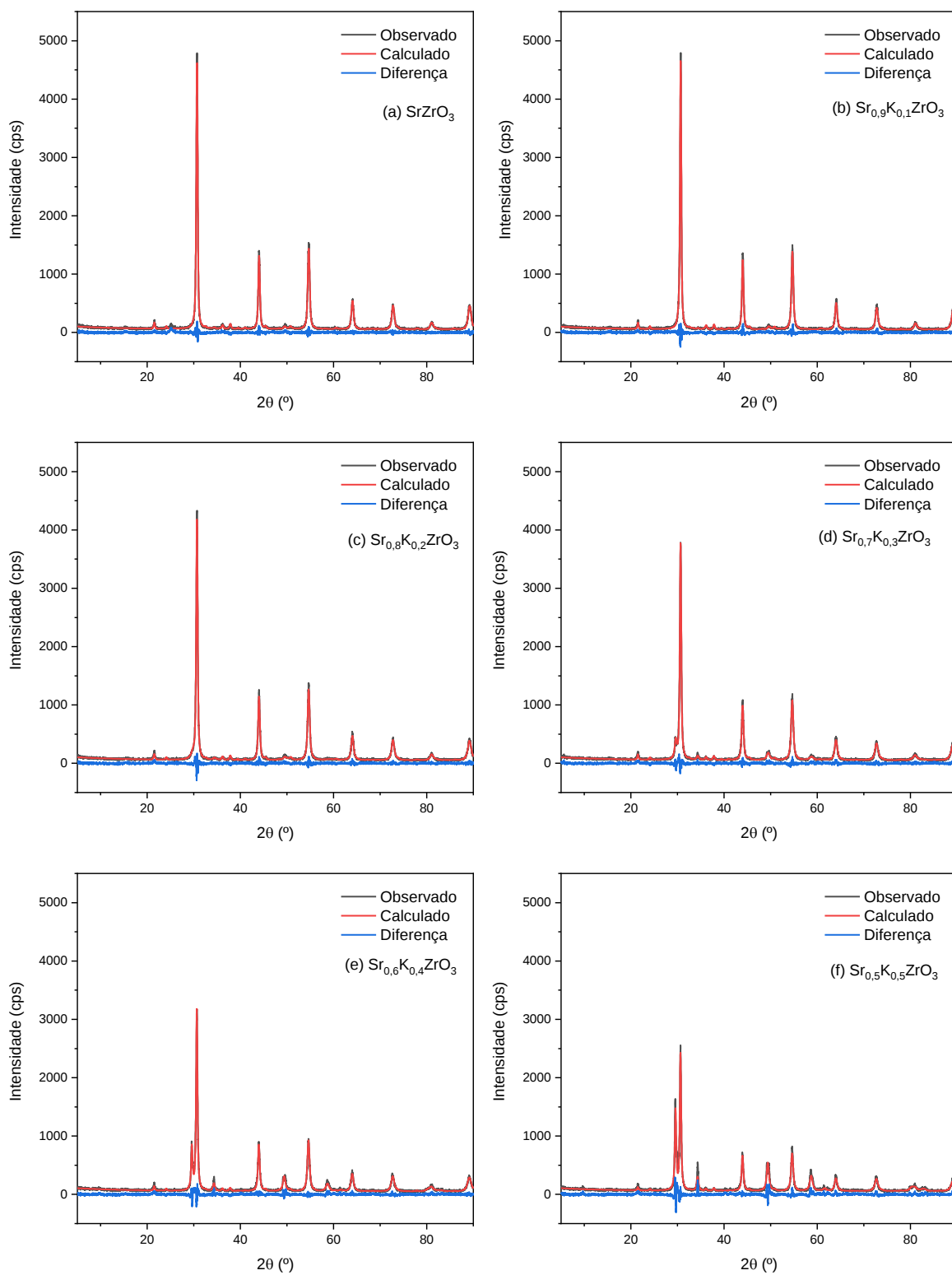
No $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$, os cátions Sr^{2+} e K^+ ocupam o sítio A da estrutura e o cátion Zr^{4+} ocupa o sítio B da estrutura. Como o raio iônico do potássio é maior que o raio iônico do estrôncio, dos resultados mostrados na tabela 15, foi observado um pequeno aumento no fator de tolerância, indicando aumento de simetria. Entretanto, como esse fator de tolerância é um parâmetro geométrico da estabilidade das

perovskitas, não leva em consideração as cargas dos cátions, apenas os raios iônicos, portanto não prevê o surgimento de fases extras, conforme foi observado nos difratogramas de raios X, que, a partir de $x=0,3$ mol de potássio, ocorre surgimento da fase secundária de ZrO_2 .

5.2.5 Refinamento estrutural utilizando método de Rietveld

A figura 49 apresenta os difratogramas de raios X das amostras de $\text{Sr}_{(1-x)}\text{K}_{(x)}\text{ZrO}_3$ com refinamento estrutural utilizando o método de Rietveld.

Figura 49 – Difratoograma com refinamento estrutural pelo Método de Rietveld do (a) SrZrO_3 , (b) $\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{ZrO}_3$, (c) $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{ZrO}_3$, (d) $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{ZrO}_3$, (e) $\text{Sr}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{ZrO}_3$ e (f) $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$.



Fonte: o autor

A tabela 24 lista as porcentagens de cada fase quantificadas por refinamento estrutural para as amostras de $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$.

Tabela 24 – Porcentagem das fases presentes nas amostras de $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$.

Amostra	SrZrO_3	ZrO_2
SrZrO_3	95.5	4.5
$\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{ZrO}_3$	94.6	5.4
$\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{ZrO}_3$	91.1	8.9
$\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{ZrO}_3$	87.1	12.9
$\text{Sr}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{ZrO}_3$	76.0	24.0
$\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$	56.5	43.5

Fonte: o autor

De acordo o refinamento, é possível observar a presença de duas fases cristalinas em todas as amostras, a fase desejada de SrZrO_3 e a fase extra de ZrO_2 . De acordo com a quantificação das fases mostrou uma diminuição da proporção da fase SrZrO_3 e um aumento da proporção da fase de ZrO_2 em função da quantidade de potássio. A tabela 25 abaixo lista os valores dos parâmetros de rede (a,b,c), volume de célula unitária, microdeformação de rede e o índice R_{wp} .

Tabela 25 – Parametros de rede, volume de célula unitária, microdeformação das amostras $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$ determinadas pelo refinamento.

Amostra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Microdeformação (10^{-6})	V (Å ³)	R_{wp}
SrZrO_3	5,7982	5,8111	8,2087	10900,8	276	11,0
$\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{ZrO}_3$	5,8035	5,8086	8,2020	13042,4	276	11,2
$\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{ZrO}_3$	5,8042	5,8094	8,2069	14437,2	277	10,7
$\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{ZrO}_3$	5,8093	5,8078	8,2071	14202,6	277	11,2
$\text{Sr}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{ZrO}_3$	5,8017	5,8205	8,2027	12984,0	277	12,3
$\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$	5,8145	5,7978	8,2158	15136,7	277	14,1

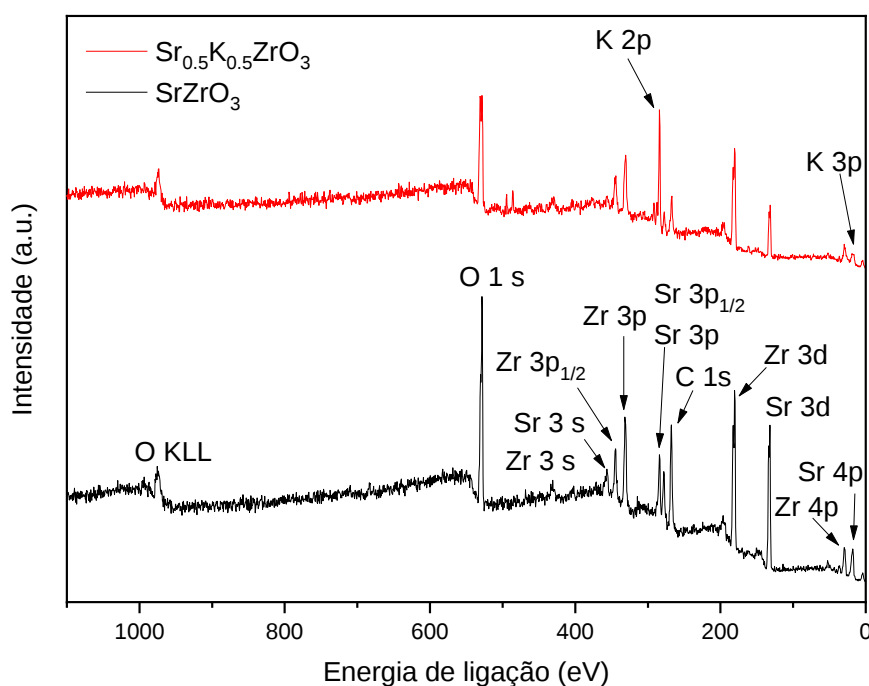
Fonte: o autor

É possível observar um pequeno aumento no valor dos parâmetros de rede (a, b e c) da célula unitária do SrZrO_3 , que pode estar relacionado com o valor do raio iônico do potássio ser maior que o raio iônico do estrôncio. Esse fato também pode explicar o aumento no valor de microdeformação de rede.

5.2.6 Espectroscopia de Fotoelétrons por raios X (XPS)

A figura 50 mostra o espectro de XPS dos catalisadores SrZrO_3 e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$ e a figura 51 mostra os espectros de O 1s, Sr 3d, Zr 3d e K 2p, juntamente com suas respectivas deconvoluções.

Figura 50 – Espectro de varredura por XPS dos catalisadores SrZrO_3 e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$



Fonte: o autor

Os espectros de varredura completo por XPS dos catalisadores SrZrO_3 e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$ mostram picos característicos correspondentes a O, Sr e Zr, e no espectro do catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$ também apresentou picos correspondentes ao K.

Os espectros do O 1s foram deconvoluídos em dois picos, localizados em aproximadamente 531 e 528 eV, atribuídos, ao oxigênio em ambientes superficiais defeituosos ou fracamente ligados, e ao oxigênio da rede cristalina (O^{2-}) [114]. No espectro do catalisador dopado com potássio, as energias se mantiveram constantes, entretanto, observou-se um aumento significativo na área do pico

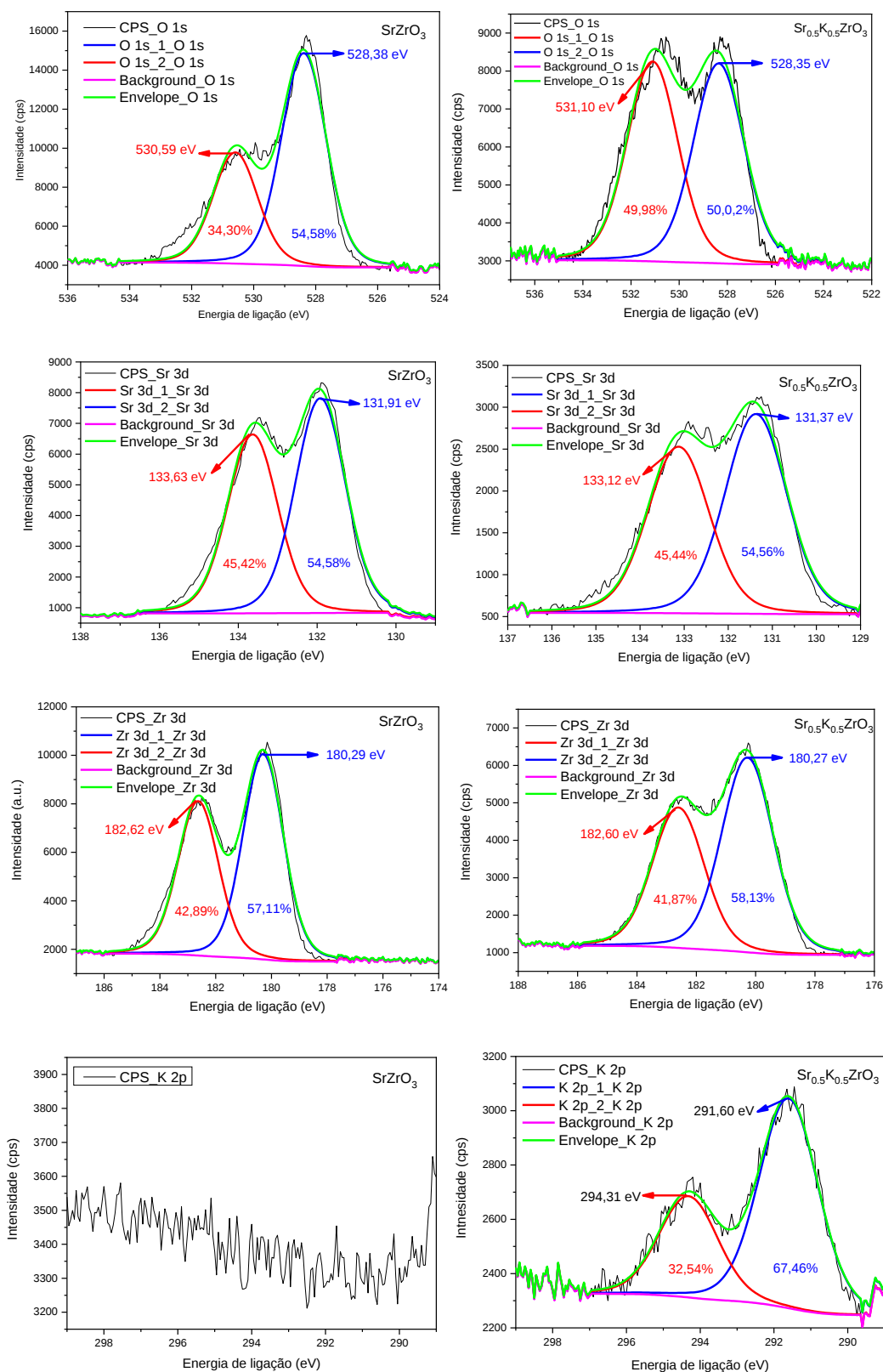
localizado em 531 eV e uma redução da área do pico localizado em 528 eV. Esse comportamento indica um aumento na quantidade de defeitos de oxigênio de superfície ou de espécies adsorvidas, provavelmente decorrente da dopagem de potássio na rede cristalina e consequentemente formação de vacâncias de oxigênio para manter a neutralidade da carga [13].

Os espectros do Sr 3d foram deconvoluídos em dois picos, localizados em 131 e 133 eV, correspondentes a Sr 3d_{5/2} e Sr 3d_{3/2}, respectivamente, em ambos os catalisadores SrZrO₃ e Sr_{0,5}K_{0,5}ZrO₃, evidenciando a presença do Sr²⁺ nas amostras [115]. Os espectros do Zr 3d foram deconvoluídos em dois picos, localizados em 180 e 182 eV, correspondentes aos estados Zr 3d_{5/2} e Zr 3d_{3/2}, respectivamente, confirmando a presença de Zr⁴⁺, em ambos os catalisadores SrZrO₃ e Sr_{0,5}K_{0,5}ZrO₃ [116,117].

Observou-se que os espectros de XPS de Sr 3d e Zr 3d não apresentaram deslocamentos nas energias de ligação, indicando que os estados de oxidação (Sr²⁺ e Zr⁴⁺) e seus ambientes químicos permaneceram praticamente inalterados pela dopagem de potássio. No entanto, ambos os elementos químicos apresentaram uma redução significativa da intensidade do sinal nas amostras dopadas com potássio, o que pode ser resultado de uma menor concentração de Sr e Zr devido à substituição por K e/ou mudanças morfológicas. Especificamente para o Zr, houve um pequeno aumento da área (1%) na área do pico em 180 eV, acompanhada por uma diminuição do pico em 182 eV, indicando alterações sutis no ambiente eletrônico em torno os átomos de Zr [13].

Os resultados de XPS obtidos confirmam a ocorrência de modificações superficiais e a formação de defeitos estruturais decorrentes da incorporação de potássio no SrZrO₃. A incorporação bem-sucedida de potássio na estrutura perovskita foi evidenciada no espectro do K 2p da amostra Sr_{0,5}K_{0,5}ZrO₃, que foi deconvoluído em dois picos localizados em 291 e 294 eV, correspondentes aos níveis K 2p_{3/2} e K 2p_{1/2}, respectivamente. Tais picos não foram observados na amostra não dopada, SrZrO₃. As intensidades relativas e as energias de ligação observadas indicam que os íons K⁺ estão incorporados na estrutura perovskita e não apenas adsorvidos superficialmente, evidenciando a dopagem de potássio no catalisador Sr_{0,5}K_{0,5}ZrO₃ [13].

Figura 51 – Espectros de XPS de O 1s, Sr 3d, Zr 3d e K 2p dos catalisadores SrZrO_3 e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$

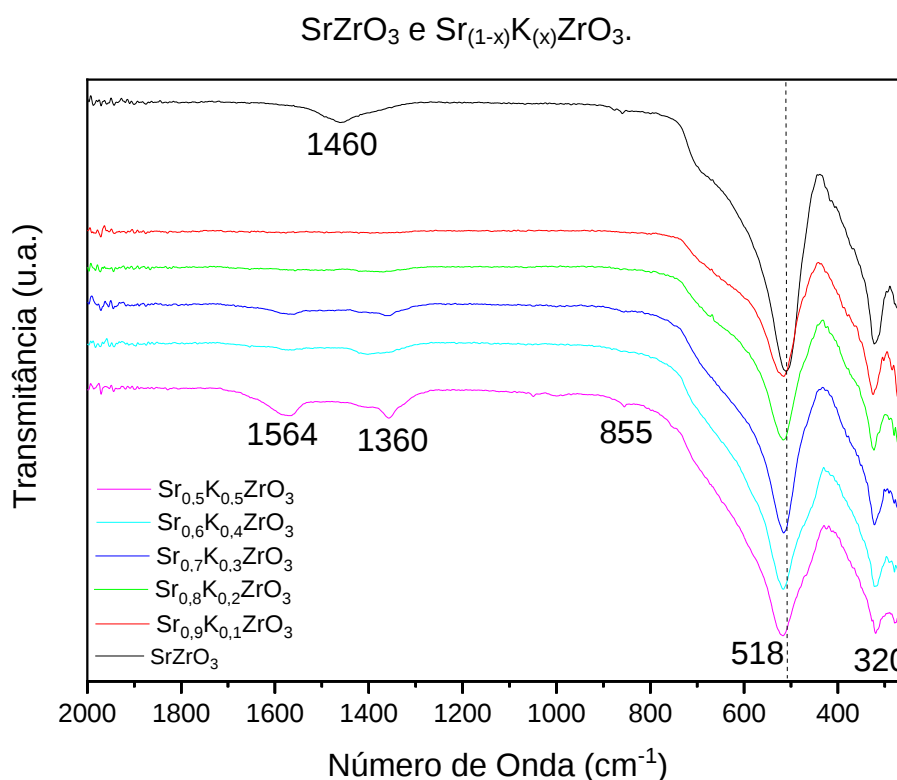


Fonte: o autor

5.2.7 Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho

A Figura 52 apresenta os modos vibracionais permitindo estudar a estrutura química dos pós de SrZrO_3 e $\text{Sr}_{(1-x)}\text{K}_x\text{ZrO}_3$. As bandas em 855 cm^{-1} e em 1400 cm^{-1} podem ser atribuídas ao íon carbonato (CO_3^{2-}). As bandas em 1564 cm^{-1} e 1360 cm^{-1} estão relacionadas ao grupo OH, ficam evidentes a partir de $x=0,3$ mol de potássio. A banda de absorção entre 600 e 400 cm^{-1} correspondem aos modos de estiramento simétrico e assimétrico da ligação Zr-O dentro do octaedro ZrO_6 . No SrZrO_3 o centro dessa banda está localizada em 510 cm^{-1} . Entretanto, foi observada um pequeno deslocamento dessa banda para maiores comprimentos de onda, 518 cm^{-1} , em função da substituição parcial de Sr^{2+} por K^+ na estrutura hospedeira do SrZrO_3 , sugerindo a incorporação do íon dopante no sítio A da estrutura. A banda em 320 cm^{-1} está associada às vibrações de flexão O-Zr-O [118].

Figura 52 – Espectro vibracional na região do infravermelho dos catalisadores



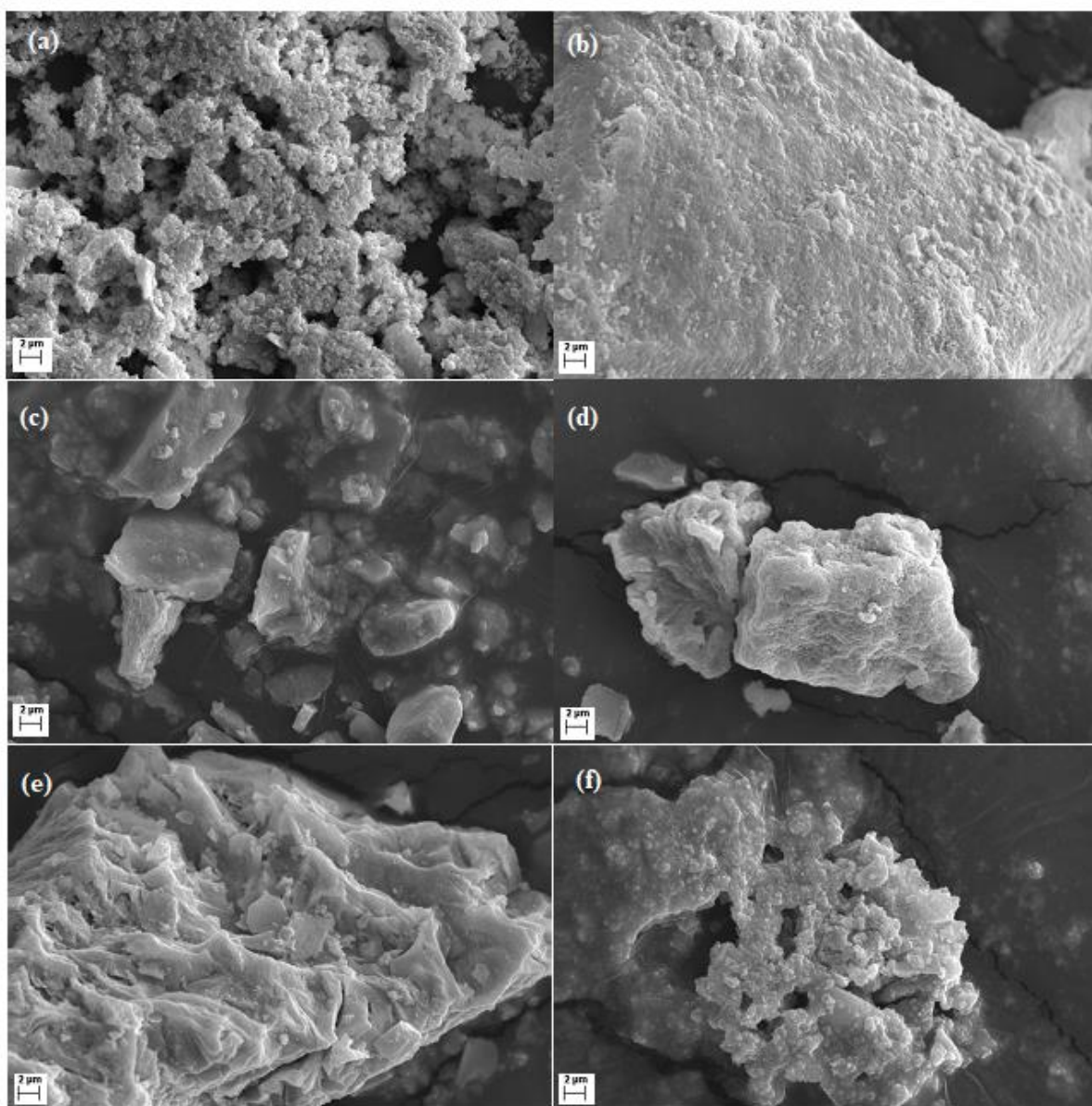
Fonte: o autor.

5.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 53 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$. Observa-se que a morfologia das partículas de zirconatos sintetizados pelo método Pechini não são definidas, apresentando-se na forma de

aglomerados de partículas, formando blocos e placas. Pode ser observado um aumento da aglomeração de partículas em função da dopagem de potássio, com a formação de blocos e placas mais densas.

Figura 53 – Microscopias dos pós de (a) SrZrO_3 , (b) $\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{ZrO}_3$, (c) $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{ZrO}_3$, (d) $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{ZrO}_3$, (e) $\text{Sr}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{ZrO}_3$ e (f) $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$.



Fonte: o autor.

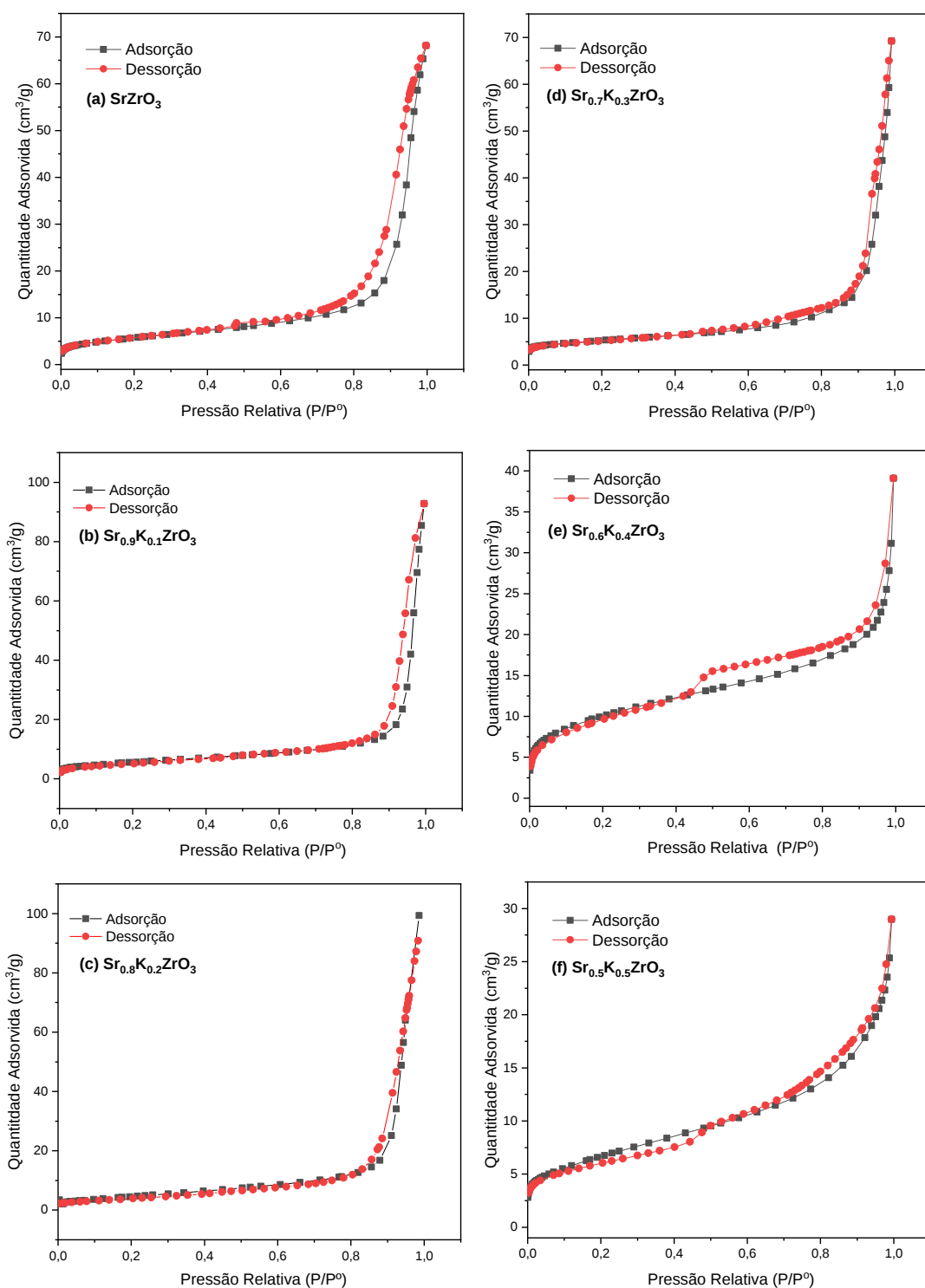
Na literatura, é possível encontrar partículas de SrZrO_3 de vários tamanhos e formas, como, por exemplo, com morfologias na forma de cuboidal, obtidas pelo método hidrotermal em condições alcalinas [119]. Também, é possível encontrar partículas de SrZrO_3 com morfologias de esferas ocas, obtidas via método sol-gel

seguido de aquecimento [120]. Além de morfologias definidas, partículas na forma de agregados de formato irregular também foram reportadas [121]. Portanto, a morfologia das partículas depende de fatores, como o método de síntese, dos dopantes e até mesmo dos materiais precursores da síntese.

5.2.9 Fisissorção de Nitrogênio

A Figura 54 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ dos titanatos Sr_{1-x}K_xZrO₃ em função da substituição parcial de cátions Sr²⁺ por K⁺ no sítio A da estrutura perovskita.

Figura 54 – Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ catalisadores SrZrO₃ e Sr_(1-x)K_(x)ZrO₃.



Fonte: o autor.

Na Figura 54, a linha na cor preta representa o fenômeno de adsorção (condensação de líquido nos poros) de N₂ nos poros e a linha na cor vermelha representa a dessorção (evaporação do líquido nos poros) do N₂ dos poros do material.

Analisando as curvas, nota-se que a substituição parcial de cátions Sr²⁺ por K⁺ no sítio A da estrutura não modificou o comportamento das curvas de adsorção/dessorção para todas as amostras. As isotermas observadas são do tipo III, com curvas pequenas de histerese H3, de acordo com classificação da IUPAC, que são característicos de sólidos não porosos, formado por aglomerados de partículas, gerando porosidade interpartícula [98,99].

A Tabela 26 mostra as propriedades texturais dos compostos, as quais incluem área superficial (S_{BET}), volume (V_p) e diâmetro (d_p) do poro e o tamanho de partícula.

Tabela 26 – Propriedades texturais dos catalisadores.

Catalisador	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	d _p (nm)	Tamanho de Partícula (nm)
SrZrO ₃	20	0.02	4.5	289
Sr _{0.9} K _{0.1} ZrO ₃	19	0.02	4.0	295
Sr _{0.8} K _{0.2} ZrO ₃	16	0.02	5.1	339
Sr _{0.7} K _{0.3} ZrO ₃	18	0.02	4.5	327
Sr _{0.6} K _{0.4} ZrO ₃	35	0.03	3.1	165
Sr _{0.5} K _{0.5} ZrO ₃	23	0.02	3.9	246

Fonte: o autor.

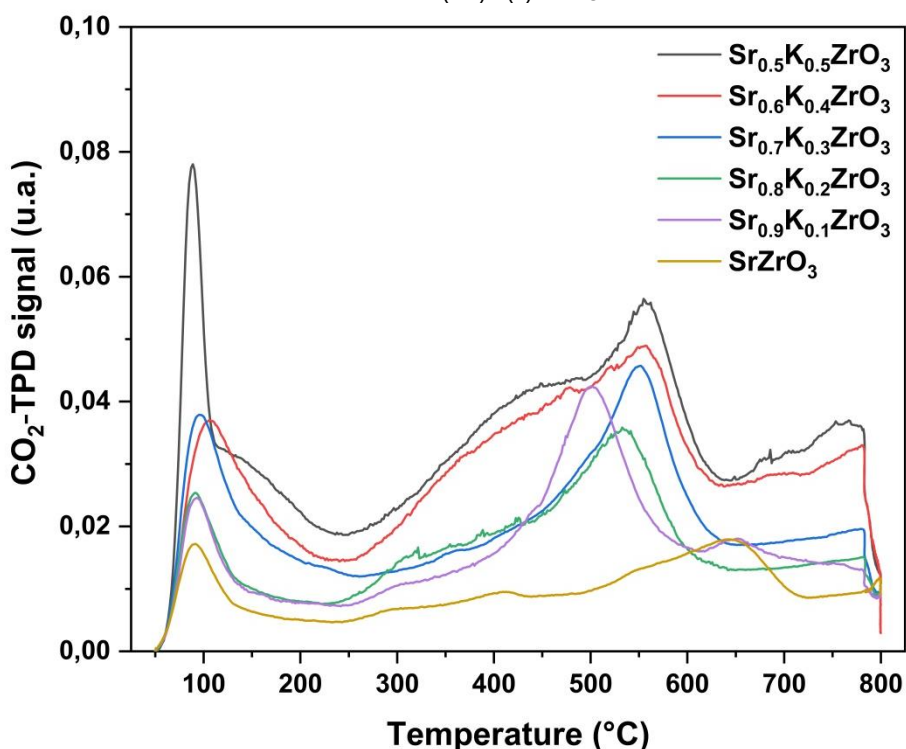
De acordo com os resultados mostrados na Tabela 16, não se observou grandes variações na área superficial (S) dos catalisadores em função da substituição parcial de cátions Sr²⁺ por K⁺ no sítio A da estrutura perovskita SrZrO₃. A área superficial específica dos catalisadores ficou na faixa de 16-35 m²/g, na qual o catalisador Sr_{0,8}K_{0,2}ZrO₃ apresentou o menor valor de área superficial e o catalisador Sr_{0,6}K_{0,4}ZrO₃ apresentou o maior valor. Todos os catalisadores

apresentaram praticamente o mesmo valor de volume de poros, com diâmetro de poros entre 3,9 a 5,1 nm, relacionado com porosidade interpartículas [98,99].

5.2.10 Dessorção a temperatura programada de CO₂ e NH₃

A Figura 55 apresenta os perfis de dessorção de CO₂ em função da temperatura.

Figura 55 – Dessorção de CO₂ a temperatura programada dos catalisadores SrZrO₃ e Sr_(1-x)K_(x)ZrO₃.



Fonte: o autor.

Os resultados de dessorção de dióxido de carbono a temperatura programada (Figura 37) pode ser separado em três regiões, de 50°C a 250°C, de 250°C a 500°C e de 500°C a 800°C. Esses três intervalos de temperatura representam sítios básicos com diferentes forças, na qual a força do sítio está relacionada com a temperatura de dessorção do CO₂. A primeira região, de 50°C a 250°C, está associada os sítios básicos de força fraca. A segunda região, de 250°C a 500°C, associa-se aos sítios básicos de força média. Já a terceira região, de 500°C a 800°C, pode estar associada aos sítios de força forte.

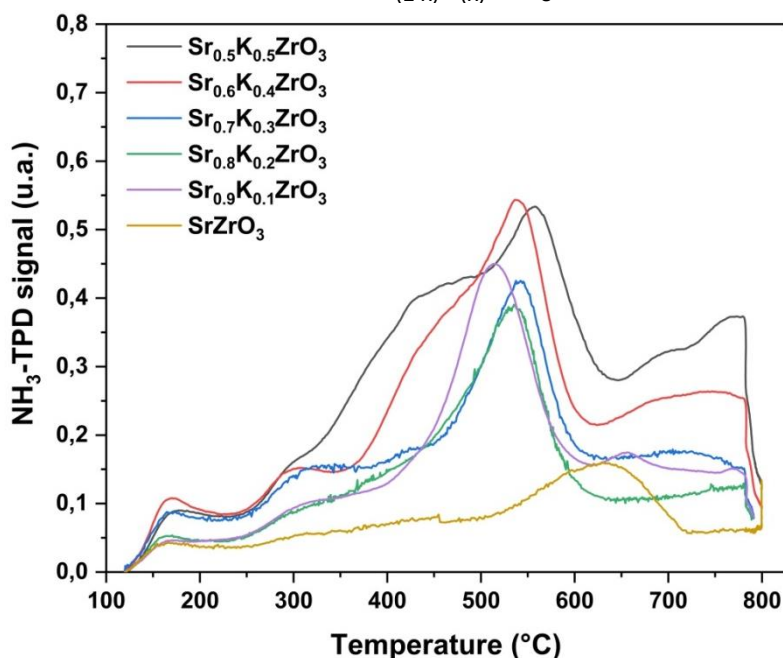
Não existe um consenso dos intervalos de temperatura que define as força dos sítios, as regiões são apenas um comparativo. Nesse trabalho, as regiões de temperatura de dessorção de CO₂ foram comparadas com um material similar da

literatura, $\text{SrZr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ [122]. Os sítios básicos fracos podem estar relacionados com grupos hidroxilas na superfície do material. Os sítios básicos moderados podem estar relacionados com par Metal-Oxigênio (M-O). Já os sítios básicos fortes podem estar relacionados com átomos de oxigênio de baixa coordenação.

Analizando os dados, é possível observar que, além do aumento da quantidade de sítios básicos fracos, a substituição parcial de cátions Sr^{2+} por K^+ na estrutura do SrZrO_3 , levou a um aumento da quantidade de sítios básicos moderados e fortes, sendo o incremento de sítios básicos fortes mais significativos, conforme mostrado na Tabela 17. Isso pode estar relacionado à diferença de valência dos cátions Sr^{2+} e K^+ , em uma unidade, que induz a formação de átomos de oxigênio de baixa coordenação e aumento a basicidade do material dopado em comparação ao material puro [13].

A força ácida dos catalisadores também foi avaliada, utilizando a técnica de dessorção de amônia a temperatura programada. A Figura 56 mostra os perfis de dessorção de amônia em função da temperatura.

Figura 56 – Dessorção de NH_3 a temperatura programada dos catalisadores SrZrO_3 e $\text{Sr}_{(1-x)}\text{K}_{(x)}\text{ZrO}_3$.



Fonte: o autor.

Os resultados mostrados na Figura 38 também foram divididos em três faixas de temperatura. A primeira faixa, de 120°C a 250°C, associa-se aos sítios ácidos fracos, a segunda faixa, de 250°C a 500°C, aos sítios ácidos moderados e a última faixa, de 500°C a 800°C, está associada aos sítios ácidos fortes. Analisando os

resultados, é possível observar um pequeno aumento dos sítios ácidos de força fraca, em comparação com os sítios de força moderada e forte, conforme mostrado na Tabela 27.

Apesar dos materiais serem anfóteros, a quantidade de sítios básicos é consideravelmente maior que dos sítios ácidos. O catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$ possui maior acidez e basicidade em comparação ao SrZrO_3 , onde observou-se que a substituição parcial de cátions Sr^{2+} por K^+ no sítio A da estrutura perovskita pode ser uma estratégia para melhorar as propriedades ácidas e básicas do catalisador, que pode auxiliar no seu desempenho catalítico.

Para uma quantificação da força dos sítios básicos e ácidos, foi feito a integração da área dos picos dos perfis de dessorção de CO_2 e NH_3 , cujos resultados são mostrados na Tabela 27.

Tabela 27 – Quantificação dos sítios ácidos e básicos do $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$.

Catalisador	Sítios Básicos				Sítios Ácidos			
	Fraco mmol/g	Médio mmol/g	Forte mmol/g	Total mmol/g	Fraco mmol/g	Médio mmol/g	Forte mmol/g	Total mmol/g
SrZrO_3	0,110	0,031	0,169	0,310	0,009	0,030	0,088	0,127
$\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{ZrO}_3$	0,180	0,278	0,284	0,742	0,008	0,129	0,161	0,298
$\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{ZrO}_3$	0,189	0,158	0,206	0,553	0,012	0,143	0,156	0,311
$\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{ZrO}_3$	0,310	0,164	0,363	0,838	0,019	0,110	0,147	0,276
$\text{Sr}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{ZrO}_3$	0,299	0,338	0,293	0,930	0,025	0,177	0,180	0,383
$\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$	0,525	0,429	0,432	1,387	0,020	0,179	0,171	0,370

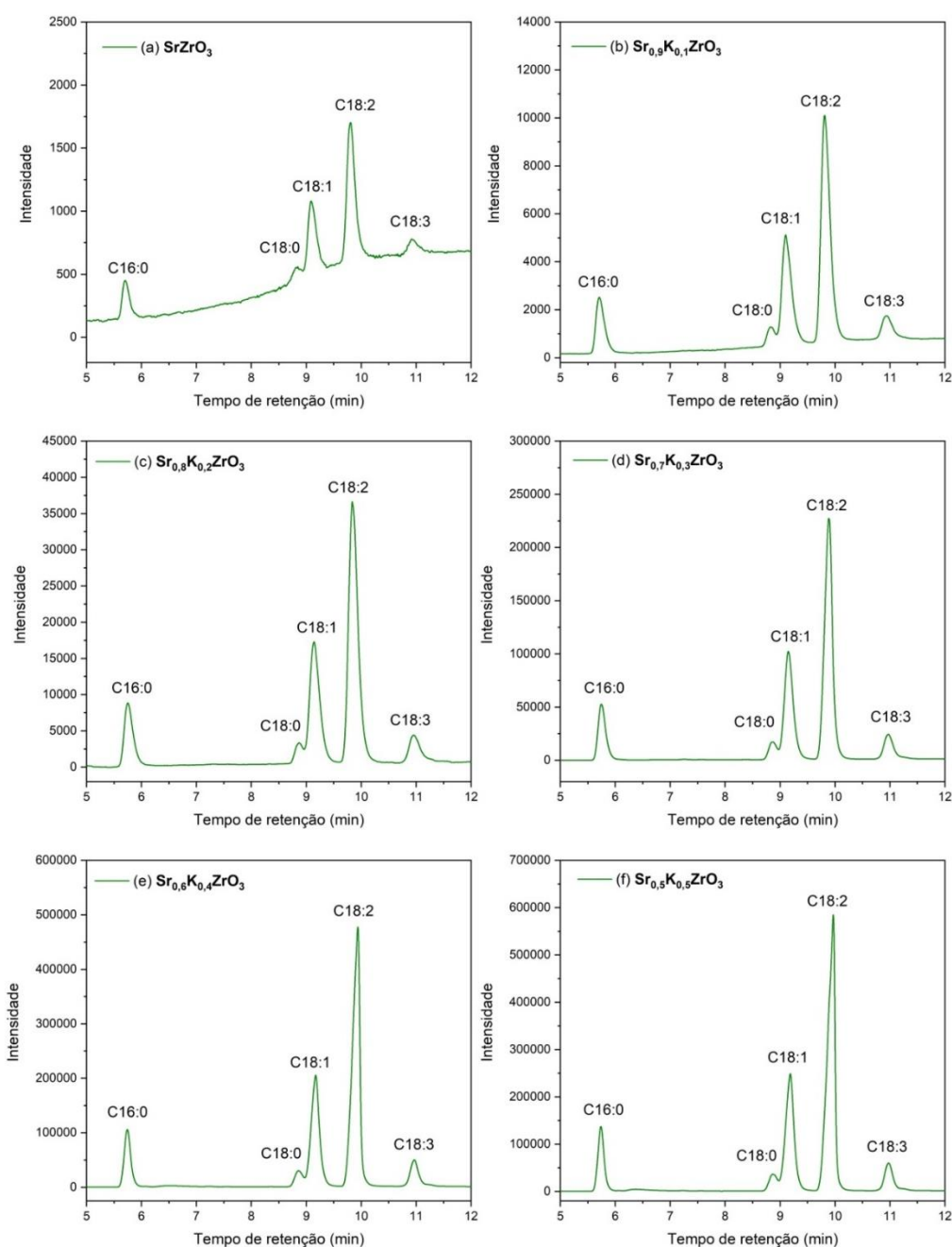
Fonte: o autor.

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 17, é observado um aumento na quantidade de sítios ácidos e básicos em função da substituição parcial de cátions Sr^{2+} por K^+ no sítio A da estrutura perovskita. O catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$ apresentou o maior valor de força básica total, sendo igual a 1,387 mmol/g e uma força ácida total de 0,370 mmol/g.

5.2.11 Quantificação da conversão por GC-FID

Foi utilizada a técnica de cromatografia gasosa com detector de ionização de chamas (GC-FID) para quantificação da conversão de óleo de soja e etanol para formação de ésteres etílicos, na presença dos catalisadores. Os resultados são mostrados na Figura 57.

Figura 57 – Cromatograma de GC-FID dos produtos de reação catalisadas pelo: (a) SrZrO_3 , (b) $\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{ZrO}_3$, (c) $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{ZrO}_3$, (d) $\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{ZrO}_3$, (e) $\text{Sr}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{ZrO}_3$ e (f) $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$.



Fonte: o autor.

Da Figura 57, é possível observar um aumento da intensidade dos picos dos ésteres etílicos, indicando um aumento da conversão, sugerindo diferença na atividade catalítica do zirconato de estrôncio em função da substituição parcial de cátions Sr^{2+} por K^+ no sítio A da estrutura perovskita. Os maiores valores de intensidade dos picos de ésteres etílicos foram observados na reação catalisada pelo $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$, sendo superior ao resultado obtido pelo zirconato de estrôncio puro, indicando que a dopagem de potássio foi benéfica para aumentar a atividade catalítica do zirconato. Os resultados da conversão em ésteres etílicos determinados por GC-FID e RMN são listados na tabela 28.

Tabela 28 – Porcentagem de conversão em ésteres etílicos.

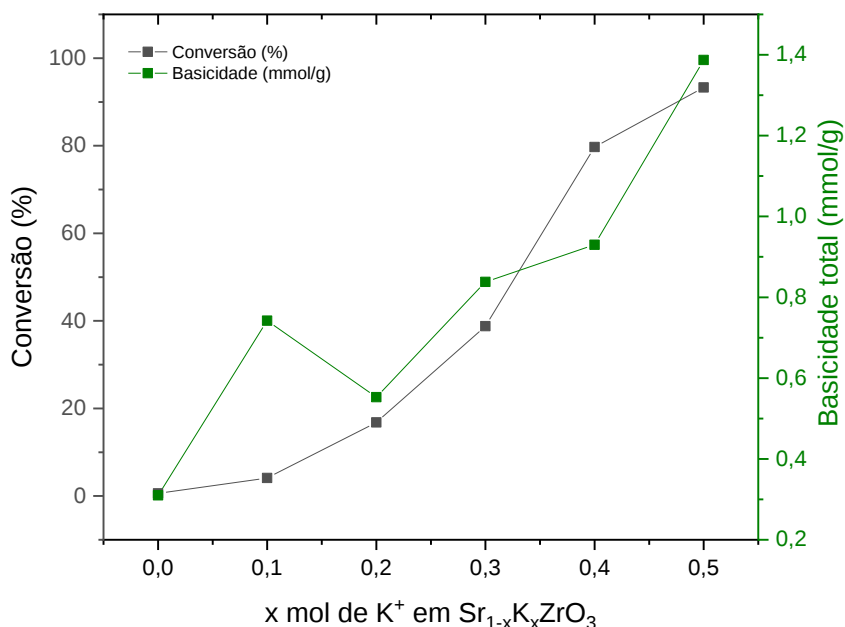
Catalisador	Conversão (%) GC-FID	Conversão (%) RMN
SrZrO_3	0	0,6
$\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{ZrO}_3$	1,8	4,1
$\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{ZrO}_3$	7,5	16,8
$\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{ZrO}_3$	39,4	38,8
$\text{Sr}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{ZrO}_3$	74,9	79,7
$\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$	93,5	93,3
ZrO_2	-	1,7

Fonte: o autor.

A substituição parcial de cátions Sr^{2+} por K^+ no sítio A da estrutura perovskita SrZrO_3 , melhorou sua atividade catalítica, resultando em maiores conversões em função da quantidade de potássio na rede. A reação de transesterificação entre o óleo de soja e etanol na presença do catalisador SrZrO_3 puro, não resultou na conversão dos reagentes em ésteres etílicos livres. Em comparação, a reação na presença do catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$, resultou numa conversão de 93,5%. Portanto, os resultados sugerem uma melhora da atividade catalítica com a incorporação do potássio na estrutura hospedeira do SrZrO_3 , podendo estar relacionada com a basicidade dos materiais. A fim de verificar a contribuição da fase secundária de ZrO_2 , detectada por difração de raios X, foi realizada a síntese do ZrO_2 pelo método Pechini e tratado termicamente na mesma temperatura que os zirconatos, de 850°C por 2 horas em atmosfera de ar. O resultado de conversão de óleo de soja e etanol em ésteres etílicos na presença do ZrO_2 foi de apenas 1,7%, portanto a atividade catalítica reportada pode ser atribuída aos zirconatos, devido as substituições

parciais de cátions Sr^{2+} por K^+ na estrutura perovskita. A Figura 58 mostra a conversão de ésteres etílicos em função da basicidade total.

Figura 58 – Conversão em função da basicidade dos catalisadores.



Fonte: o autor.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 58, é possível observar uma relação entre a conversão e a basicidade do material, ou seja, observou-se um aumento da conversão em ésteres etílicos em função do aumento da basicidade total do catalisador. Comparando os resultados, o catalisador SrZrO_3 possui valor de basicidade total de 0,31 mmol/g e não apresentou atividade catalítica na reação testada. Entretanto, com o aumento da basicidade, com a incorporação de 50% em mol de potássio na estrutura cristalina, o valor de basicidade aumentou em 1,387 mmol/g, resultando numa conversão de 93%. Pode-se concluir que o aumento da basicidade proporcionou um incremento a atividade catalítica do SrZrO_3 frente a reação de transesterificação.

Os resultados encontrados nesse trabalho estão de acordo com a literatura. A incorporação de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, como K, Na, Mg, Ca, dentre outros [123], em catalisadores heterogêneos pode resultar num aumento da basicidade do material, melhorando sua atividade catalítica. Como no caso do CeO , quando substituído 50% em mol de cátions Ce^{2+} por cátions Ca^{2+} , no sistema $\text{Ce}_{(1-x)}\text{Ca}_{(x)}\text{O}$, há um aumento da basicidade total de 0,49 mmol/g para o CeO para 2,48 mmol/g para o $\text{Ce}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{O}$. Comparando o desempenho catalítico dos

catalisadores, o CeO puro apresentou uma conversão de 11% para a reação de transesterificação, enquanto o $\text{Ce}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{O}$ apresentou uma conversão de 57%. O aumento da atividade também foi atribuído ao aumento da basicidade total do catalisador, que favoreceu a reação de transesterificação [124].

Conforme demonstrado pelos resultados de TPD- CO_2 e TPD- NH_3 , a substituição parcial de cátions Sr^{2+} por K^+ no sítio A da estrutura perovskita SrZrO_3 levou ao aumento tanto da basicidade quanto da acidez de Lewis do material. Na composição $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$, os cátions Sr^{2+} , K^+ e Zr^{4+} atuam como centros ácidos de Lewis, sendo o Zr^{4+} o mais fortemente ácido, enquanto os ânions oxigênio se comportam como bases de Lewis.

Ao substituir parcialmente Sr^{2+} por K^+ , ocorre uma deficiência de carga positiva na estrutura, uma vez que o zircônio permanece estável no estado de oxidação +4. Para compensar esse desequilíbrio de carga, formam-se vacâncias de oxigênio. Essa alteração resulta no aumento da acidez de Lewis, pois os cátions Zr^{4+} passam a apresentar orbitais vazios mais expostos devido à diminuição de sua esfera de coordenação (formando unidades ZrO_5), tornando-se sítios ativos mais eficazes para a aceitação de pares de elétrons.

Paralelamente, a formação de vacâncias de oxigênio também modifica o ambiente eletrônico local. Com a redução das cargas positivas que atraem os elétrons do oxigênio, os átomos de oxigênio vizinhos às vacâncias retêm seus elétrons com maior liberdade, aumentando sua capacidade de doação eletrônica e, consequentemente, a basicidade de Lewis do material.

Esse comportamento está relacionado com o fato do raio iônico do K^+ (1,34 Å) é maior que o do Sr^{2+} (1,13 Å), enquanto a eletronegatividade do Sr (0,95) é mais próxima da do oxigênio (3,44) do que a do K (0,82). Isso indica que a interação Sr–O é mais forte que a K–O. Além disso, os valores de dureza química de K (1,92 eV), Sr (3,78 eV) e O_2 (6,08 eV) sugerem que interações mais fortes ocorrem entre espécies com durezas similares [106], o que também justifica a maior facilidade de formação de vacâncias na presença de K^+ , contribuindo para o aumento da basicidade de Lewis.

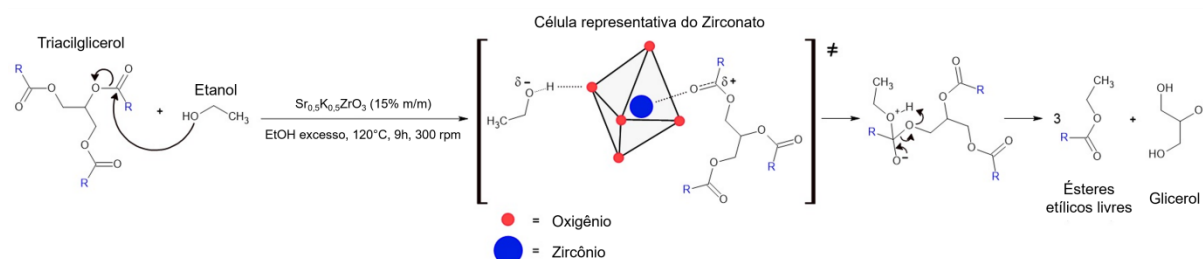
Como o catalisador $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$ apresenta tanto caráter ácido quanto básico de Lewis, ambas as propriedades contribuem para sua atividade catalítica. A catálise ácida ocorre por meio de um mecanismo de ativação eletrofílica, no qual o oxigênio

carbonílico do triglicerídeo interage com os cátions metálicos ácidos de Lewis. Já a catálise básica segue um mecanismo de ativação nucleofílica, no qual o próton da hidroxila do álcool interage com os sítios básicos da estrutura perovskita, especialmente os oxigênios.

Portanto, o aumento da atividade catalítica observado com a substituição parcial de Sr^{2+} por K^+ está diretamente relacionado ao incremento das propriedades ácido-base de Lewis do material. Esses centros ativos estão diretamente envolvidos no mecanismo de transesterificação, promovendo a reação por meio do aumento da nucleofilicidade do álcool e da eletrofilicidade do éster glicérico, favorecendo assim a reação.

Na figura 59, é apresentada uma proposta de mecanismo para a reação de transesterificação associada à ação da base e do ácido de Lewis presente no catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$.

Figura 59 – Proposta de mecanismo de reação na presença de catalisador zirconato.



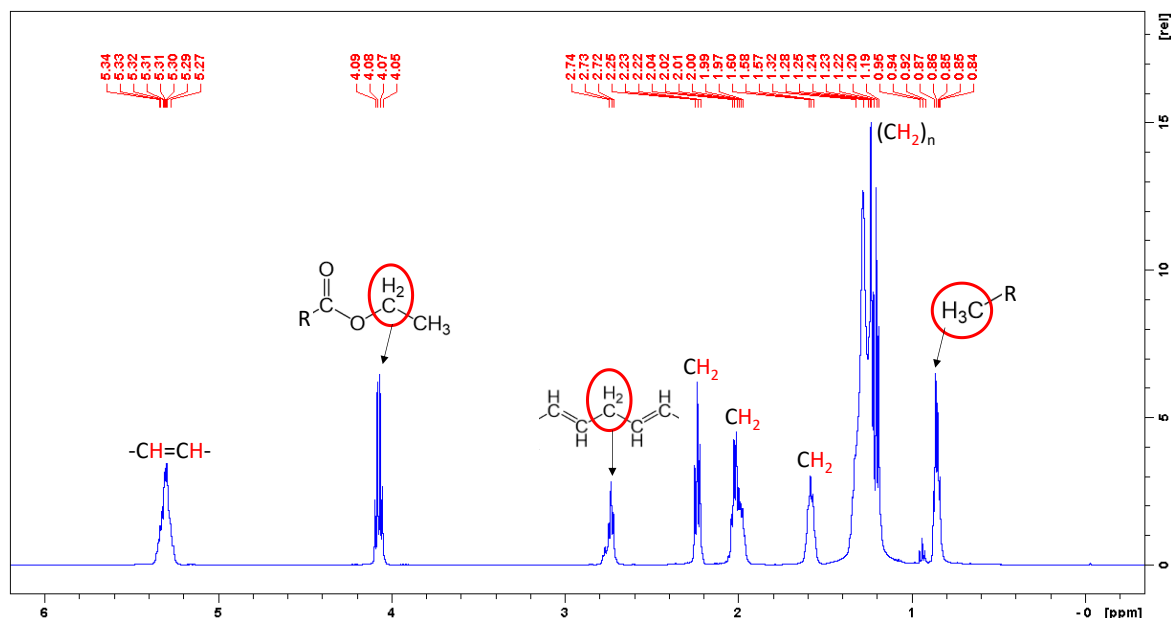
Fonte: Adaptado de [13]

Na primeira etapa, ocorre a interação de uma molécula de álcool com o sítio básico de Lewis do catalisador e ocorre uma interação da carbonila do triacilglicerídeo com o sítio ácido de Lewis. Essa interação ácido-base, favorece o ataque nucleofílico do par de elétrons presente na hidroxila do álcool ao aumentar o caráter ligante destes elétrons, ao carbono da carbonila do triacilglicerídeo. Como resultado, temos a mudança de hibridização do carbono carbonílico ($\text{sp}^2\text{-sp}^3$) com a consequente formação de um intermediário tetraédrico. Na sequência volta a formar-se a dupla ligação C=O com a formação de um éster etílico e uma molécula de diacilglicerídeo. Dessa forma, os sítios ativos ficam disponíveis novamente, para reação com o diacilglicerídeo, posteriormente com o monoacilglicerídeo, por fim obtendo os ésteres etílicos livres e como subproduto o glicerol [13].

5.2.12 Caracterização por RMN

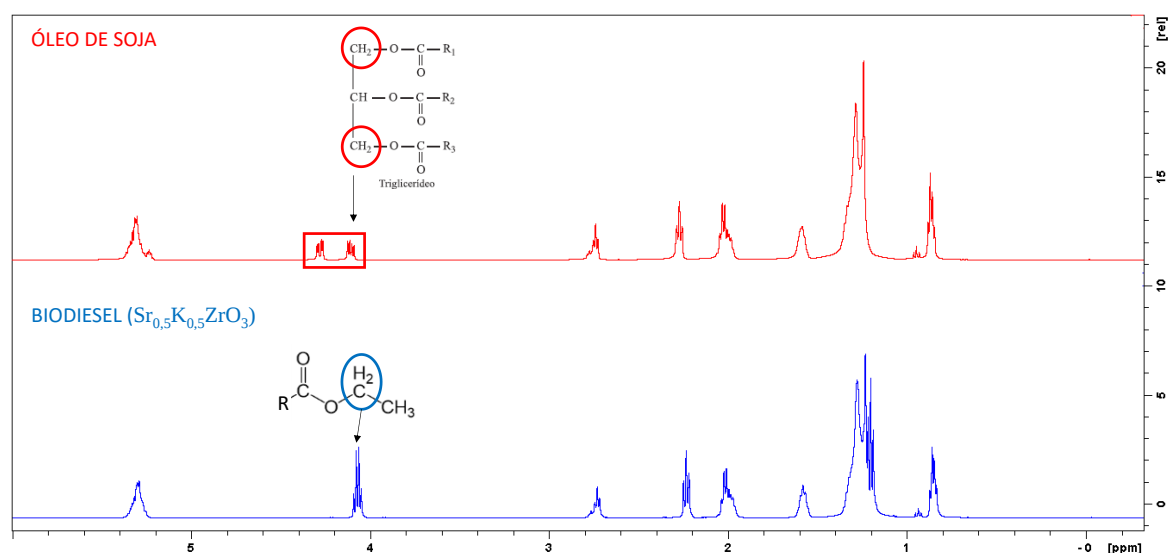
A figura 60 apresenta o espectro de RMN de ^1H do biodiesel sintetizado com o catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$ e a figura 61 a comparação com o óleo de soja.

Figura 60 – Espectro de RMN de ^1H do biodiesel sintetizado com o $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$.



Fonte: o autor.

Figura 61 – Comparação dos espectros de RMN de ^1H do óleo de soja (vermelho) e do biodiesel sintetizado com o $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$ (azul).



Fonte: o autor.

O espectro do biodiesel sintetizado pelo catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$ é idêntico ao espectro obtido pelo catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$. A descrição da atribuição dos sinais está discutida na seção 5.1.13. A partir de todas as análises realizadas é possível

verificar que ocorreu a reação de transesterificação. Os espectros de RMN indicam que a síntese do biodiesel ocorreu, quando comparamos com os ésteres oleato e linoleato de etila.

5.2.13 Avaliação do efeito da temperatura, tempo e porcentagem de catalisador sobre a conversão em ésteres etílicos

5.2.13.1 Efeito da temperatura de reação

Investigou-se o efeito da temperatura de reação sobre a conversão do óleo de soja e etanol em ésteres etílicos livres (biodiesel). A Tabela 29 mostra a conversão na presença do catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$ em diferentes temperaturas.

Tabela 29 – Efeito da temperatura na conversão.

Temperatura (°C)	Conversão (%)
60°C	92,6
80°C	93,3
100°C	89,2
120°C	97,8

Fonte: o autor.

A reação de transesterificação é endotérmica, portanto, é favorecida com o aumento de temperatura. A energia cinética das moléculas aumenta com a temperatura, consequentemente aumenta a velocidade de reação, resultando em maiores conversões [125]. Entretanto, de acordo com a Tabela 29, foi observado um pequeno aumento na conversão com o aumento de temperatura de 60°C para 120°C, uma diferença de apenas 5%. A reação na temperatura de 120°C apresentou o melhor resultado, de 97,8% de conversão de óleo de soja em biodiesel.

5.2.13.2 Efeito da porcentagem em massa de catalisador

O efeito da porcentagem em massa de catalisador sobre a conversão na síntese do biodiesel também foi avaliado, utilizando o catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$. A Tabela 30 lista os valores das conversões em função de diferentes porcentagens em massa de catalisador.

Tabela 30 – Efeito da porcentagem em massa de catalisador na conversão.

% em massa de catalisador	Conversão (%)
5%	67,8
10%	56,8
15%	93,3
20%	97,7

Fonte: o autor.

Estes resultados mostram que, quanto maior é a porcentagem em massa de catalisador, maior é a conversão em ésteres etílicos. A atividade catalítica é influenciada pelo número de sítios básicos presentes no material. Ao aumentarmos a quantidade de catalisador para 20% em massa, temos um elevado número de sítios ativos disponíveis, para conversão de reagentes em produtos, portanto, elevada conversão [125,126]. Uma pequena diferença é observada nas conversões com 15 e 20% em massa, menor que 5%. Este resultado sugere que, com 15% em massa de catalisador, estamos próximos da condição ótima para melhor resultado.

5.2.13.3 Efeito do tempo de reação

O tempo de reação sobre a conversão na produção do biodiesel utilizando o catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$ foi estudada. Os resultados das conversões em diferentes tempos são listados na Tabela 31.

Tabela 31 – Efeito do tempo na conversão.

Tempo de reação	Conversão (%)
3 h	26,7%
6 h	82,6%
9 h	93,3%
12 h	69,3%

Fonte: o autor.

Estes resultados mostram que, a conversão nas primeiras horas de reação é baixa, cerca de 26% de conversão em 3 horas. Entretanto, observou-se que a conversão aumentou significativamente em 6 horas reação, com 83% de conversão. Após 9 horas, houve um aumento menos expressivo, indicando que a reação estava próxima do equilíbrio químico. Portanto, a conversão aumentou gradativamente com o tempo até atingir um valor máximo de 93% com 9 horas de reação [127,128].

5.2.14 Reuso do catalisador

Foi testado o reuso do catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$ na reação de transesterificação, utilizando 15% em massa de catalisador em relação a massa de óleo de soja, razão molar de óleo e etanol de 1:18, temperatura de 80°C por 9 horas.

No experimento 1, após a reação, o catalisador foi lavado com hexano e seco na estufa por 2 horas à 80°C e não foi realizado tratamento térmico, observando uma diminuição brusca da conversão em ésteres etílicos de 93,3% para 18%.

No experimento 2, assim como no experimento 1, após a reação, o catalisador foi lavado e seco, e realizado tratamento térmico a 650°C por 1 hora, houve uma redução na conversão de 93,3% para 64%.

A tabela 32 lista os valores de conversão em ésteres etílicos usando o catalisador recuperado sem tratamento e com tratamento térmico.

Tabela 32 – Efeito do tratamento térmico no catalisador recuperado sobre a conversão em ésteres etílicos.

Reuso	% conversão
Sem tratamento térmico	18
Com tratamento térmico	64

Fonte: o autor

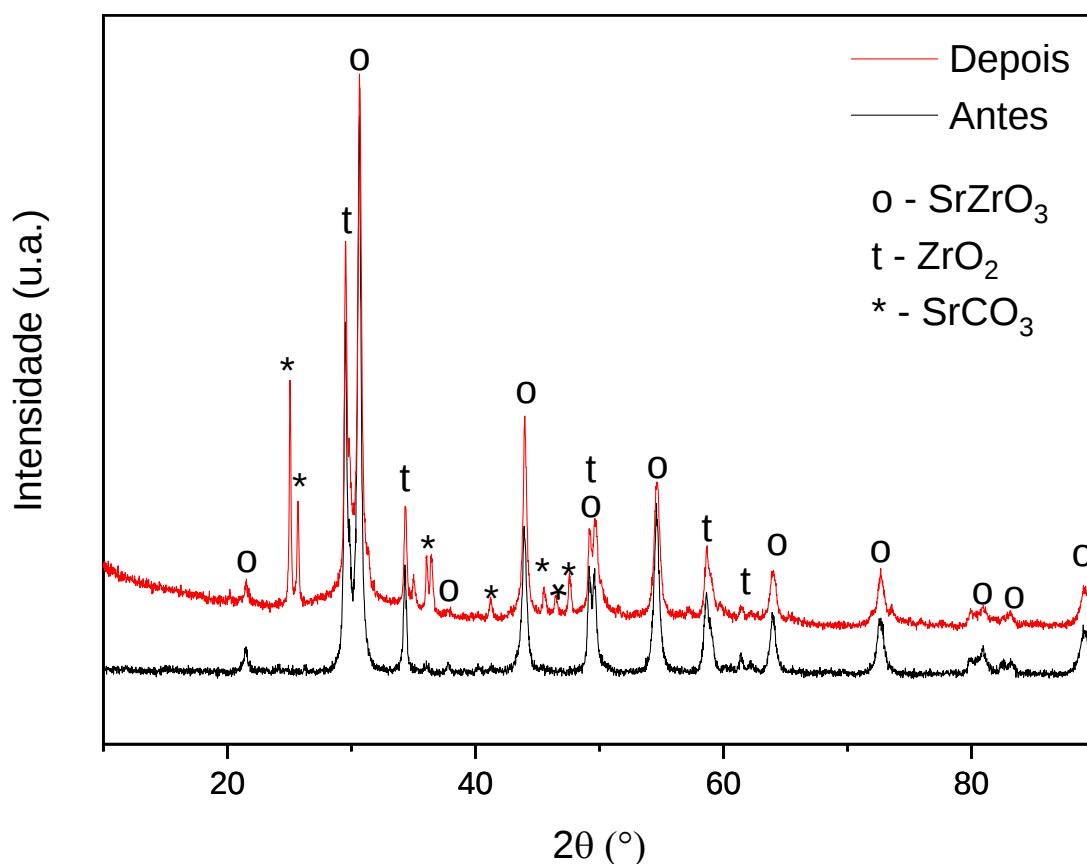
Foi observada uma perda da atividade catalítica significativa no reuso do catalisador, para avaliar os efeitos disso, foram realizadas algumas caracterizações no catalisador recuperado.

5.2.15 Caracterização do catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$ após uso na reação de transesterificação

5.1.15.1 Difração de raios X

Foi realizada difração de raios X do pó de catalisador recuperado sem tratamento térmico e comparado com o difratograma de raios X do catalisador antes do uso na reação de transesterificação, a Figura 41 mostra a comparação entre eles.

Figura 62 – Difratoograma de raios X do catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$ antes e após o uso na reação de transesterificação.



Fonte: o autor.

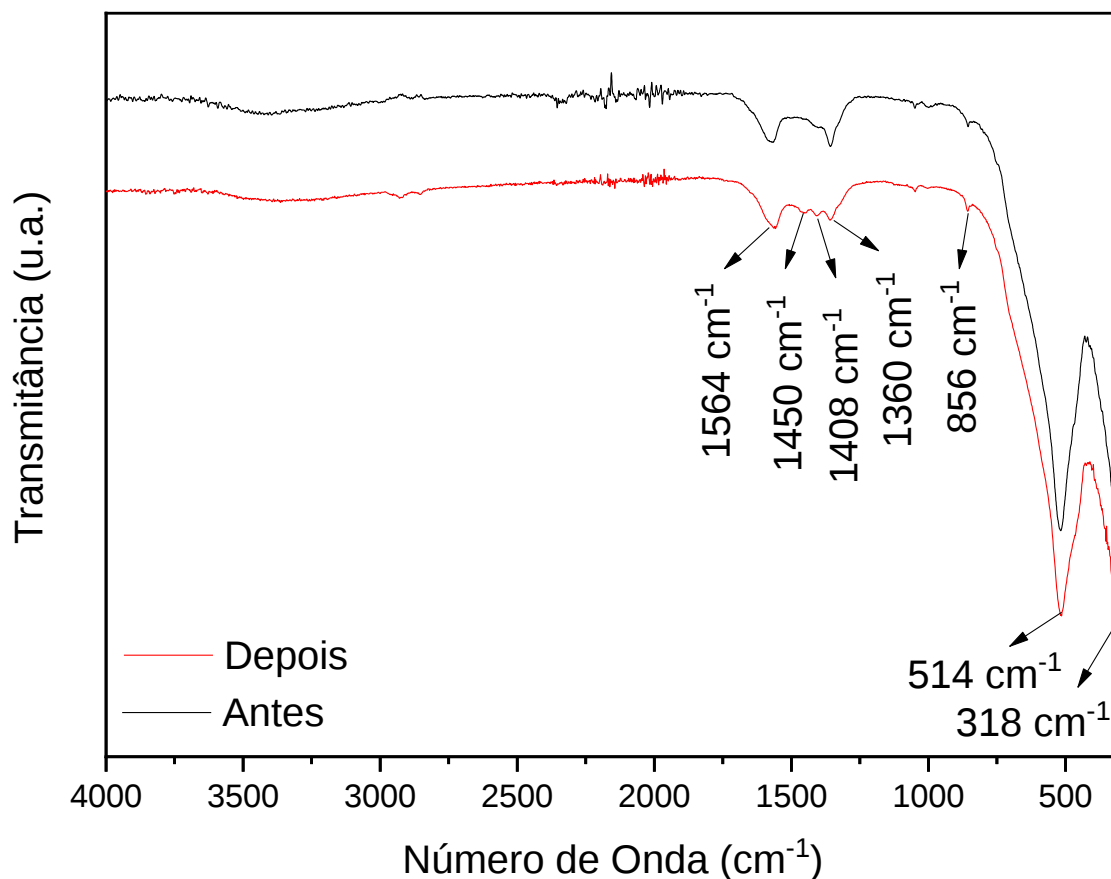
Comparando o difratograma de raios X dos catalisadores antes e após o uso na reação de transesterificação, é possível observar a presença de picos extras, além das fases SrZrO_3 e ZrO_2 . Após o uso, observou o aparecimento de picos de difração referente à fase extra de SrCO_3 , indicando que após o uso da reação, o material apresentou um processo de carbonatação e formação de carbonato. A presença do carbonato pode ser um veneno para reação de transesterificação, contribuindo para ocluir os sítios ativos e diminuir a atividade catalítica do material, resultando num menor valor de conversão de ésteres etílicos quando se reutiliza o catalisador. Ao mesmo tempo pode ser interessante o estudo futuro da ação catalítica na reação de água e dióxido de carbono.

5.2.15.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Foi realizada espectroscopia de absorção na região do infravermelho do pó de catalisador recuperado sem tratamento térmico e comparado com o espectro de

FTIR do catalisador antes do uso na reação de transesterificação, a Figura 42 mostra a comparação entre eles.

Figura 63 – Espectro de FTIR do catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$ antes e após o uso na reação de transesterificação.



Fonte: o autor.

No espectro antes do uso na reação de transesterificação apenas cinco bandas de absorção foram observadas, as bandas em 1564 cm^{-1} e 1360 cm^{-1} estão relacionadas ao grupo OH, já a banda em 856 cm^{-1} está relacionada ao grupo carbonato CO_3^{2-} . As duas bandas principais em 514 cm^{-1} e 318 cm^{-1} estão relacionadas à ligação metal-oxigênio (Zr–O). No espectro após o uso do catalisador na reação de transesterificação, foram observadas duas bandas de absorção adicionais em 1450 cm^{-1} e 1408 cm^{-1} , relacionadas à presença de carbonatos na superfície do material [129].

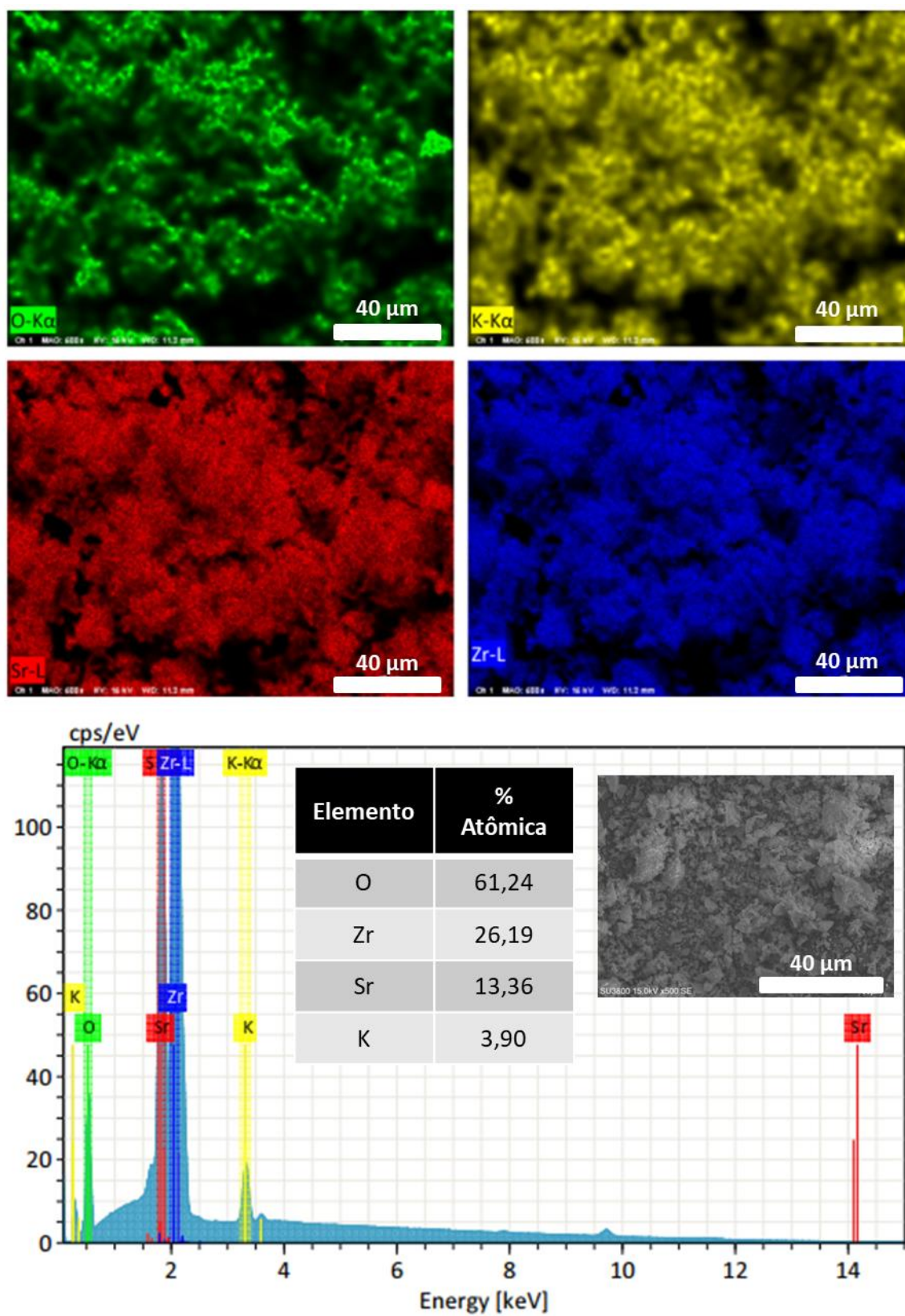
5.2.15.3 Mapeamento elemental e análise de EDS

Foi realizado mapeamento elemental da distribuição dos principais elementos e análise de EDS do catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$ antes e após o uso na reação de

transesterificação. A figura 43 mostra o mapeamento elementar e análise de EDS do catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$ antes do uso na reação e a figura 44 mostra após o uso na reação de transesterificação.

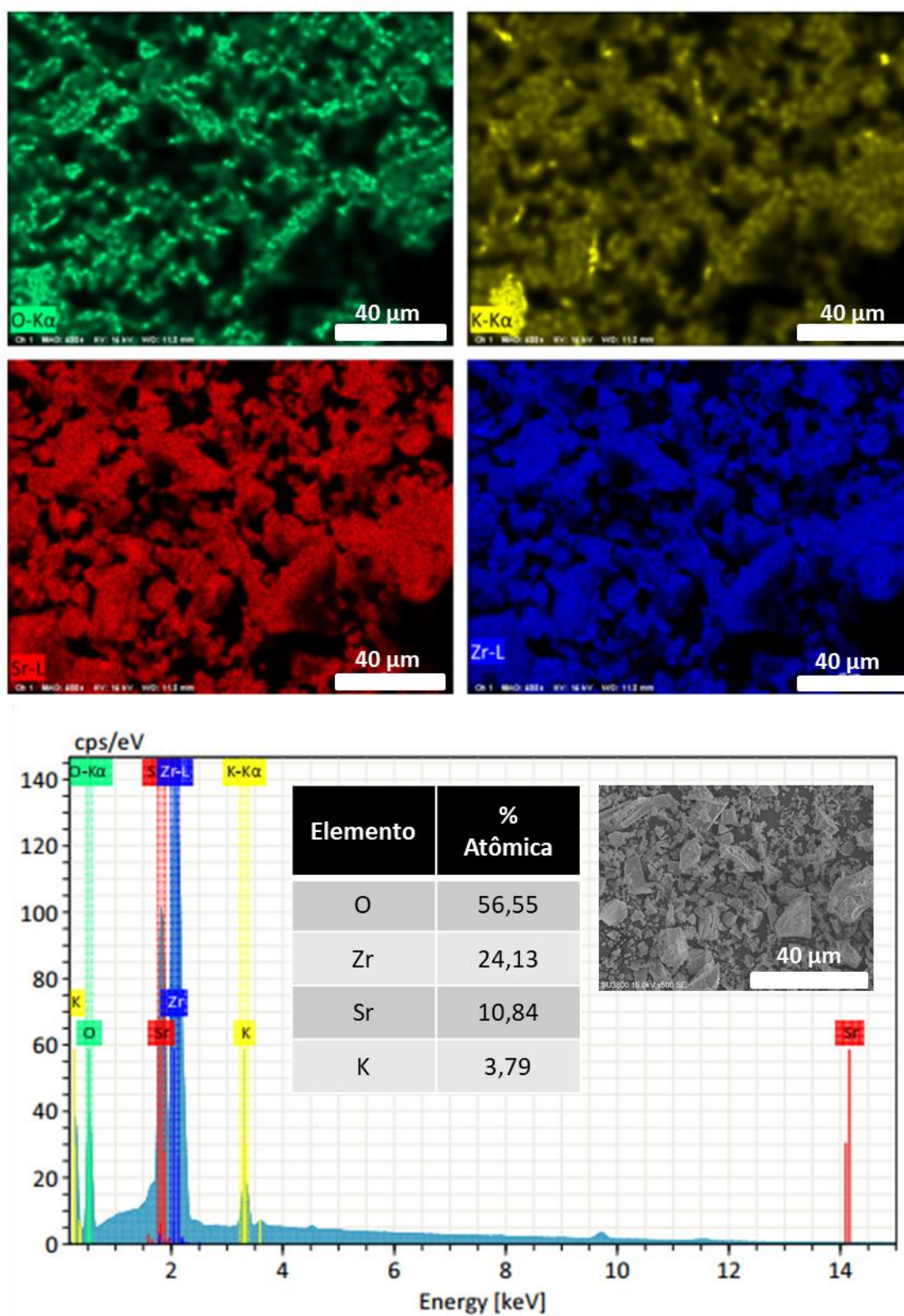
As imagens de mapeamento elementar do catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$ obtidas antes e após seu uso na reação de transesterificação, revelam a distribuição dos principais elementos presentes no material. A análise por EDS apresenta as porcentagens atômicas dos elementos identificados. Observa-se que o dopante potássio está presente em ambas às amostras, tanto antes quanto após o uso na reação. No entanto, é possível observar uma leve redução na quantidade de potássio após o ciclo catalítico. Esse resultado sugere ocorrência de lixiviação, uma vez que o potássio é um dos elementos mais propensos à lixiviação, especialmente em reações envolvendo etanol. A diminuição da porcentagem de potássio após o ciclo catalítico pode impactar na atividade catalítica, implicando na viabilidade de reutilização do catalisador.

Figura 64 – Mapeamento elemental e análise de EDS do catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$ antes do uso na reação.



Fonte: o autor.

Figura 65 – Mapeamento elemental e análise de EDS do catalisador $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$ após o uso na reação de transesterificação.



Fonte: o autor.

6 CONCLUSÕES

Catalisadores de estrutura perovskita baseados em titanatos e zirconatos de estrôncio dopados com potássio de estequiometria $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{TiO}_3$ e $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$, com x variando de 0 a 0,5 mol, foram sintetizados com sucesso pelo Método Pechini. Os difratogramas de raios X dos pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{TiO}_3$ mostraram a formação da fase de SrTiO_3 , de simetria cúbica e o refinamento estrutural utilizando o método de Rietveld mostrou a presença de fases extras a partir de $x=0,3$ mol, sendo elas Sr_2TiO_4 , K_2TiO_3 e K_2O . O difratograma de raios X dos pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$ mostraram a formação da fase de SrZrO_3 , de simetria ortorrômbica e o refinamento estrutural utilizando o método de Rietveld mostrou a presença da fase secundária de ZrO_2 em todas as amostras. O tamanho médio de cristalito dos materiais diminuiu em função da dopagem de potássio, possivelmente devido ao raio iônico do potássio ser maior que do estrôncio, gerando tensões na rede e limitando o crescimento, além disso pode estar relacionado com a presença de vacâncias de oxigênio.

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{TiO}_3$ e $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$ mostraram bandas na região de 600 cm^{-1} , referente a ligação metal-oxigênio. Os espectros de fotoelétrons por raios X determinou a composição química e os estados eletrônicos dos materiais $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{TiO}_3$ e $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$, na qual confirmou-se a dopagem de potássio e a presença de vacâncias de oxigênio. A microscopia eletrônica de varredura dos pós $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{TiO}_3$ e $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$ mostrou a presença de aglomerados de partículas, com morfologias irregulares e tamanhos variados.

As isotermas de fisissorção de N_2 dos pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{TiO}_3$ e $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$ foram caracterizadas como isotermas do tipo III, com curvas de histerese H3 de acordo com a classificação da IUPAC. Os materiais obtidos via método Pechini foram classificados como não porosos e formados por aglomerados de partículas gerando porosidade interpartículas. De modo geral, observou-se uma diminuição no tamanho de partícula e um aumento da área superficial em função da dopagem de potássio, para ambos $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{TiO}_3$ e $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$.

A partir da técnica de dessorção à temperatura programada, foi possível quantificar a força dos sítios ácidos e básicos dos catalisadores $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{TiO}_3$ e $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$. Observou-se um aumento na força básica total e ácida total de ambos os sistemas em função da dopagem de potássio e foi observado um aumento da

força ácida total em função da dopagem de potássio, caracterizando os materiais como anfóteros.

Os materiais $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{TiO}_3$ e $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$ foram testados como catalisadores na reação de transesterificação entre o óleo de soja e etanol para produção de ésteres etílicos, biodiesel. Os ésteres etílicos foram identificados pela técnica de GC-MS, na qual foram identificados 5 ésteres etílicos, sendo eles: palmitato, estearato, oleato, linoleato e linolenato de etila. As conversões em ésteres etílicos foram determinadas por GC-FID a partir de uma curva analítica de linoleato de etila e também por RMN.

Observou-se um aumento na conversão para ambos os sistemas $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{TiO}_3$ e $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$ em função da dopagem de potássio, que pode estar relacionado com o aumento da força básica total dos catalisadores. Os melhores resultados de conversão de óleo de soja em biodiesel (FAAEs) foram obtidos com os catalisadores $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ e $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{ZrO}_3$, com conversões de 95,5% e 93,3%, respectivamente. Como os materiais $\text{Sr}_{(1-x)}\text{K}_{(x)}\text{TiO}_3$ e $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$ apresentam tanto caráter ácido (Lewis) quando básico (Brønsted-Lowry), ambos contribuem para atividade catalítica do material. A catálise ácida esta associada a ativação eletrofilica e a catálise básica refere-se mais a uma ativação nucleofílica, promovendo assim a reação bifuncional.

Os testes de reuso do material mostraram uma diminuição na conversão em ésteres etílicos, podendo estar relacionado com um processo de desativação dos sítios ativos, bem como perda de potássio por um processo de lixiviação.

7 REFERÊNCIAS

- [1] BHAN, S. et al. Innovative catalytic approaches for optimizing biodiesel production: A review of homogeneous, heterogeneous, enzymatic, and nanostructured catalysts. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 44, n. 5, p. e70052, 2025.
- [2] ALMEIDA, L. L. et al. A comprehensive review of the properties, performance, combustion, and emissions of the diesel engine fueled with different generations of biodiesel. **Proceedings**, v. 10, n. 6, p. 1178, 2022
- [3] DABDoub, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 639-646, 2009.
- [4] SILVA, F. R. et al. Biodiesel in Brazil: An analysis of production, consumption, and prospects in the energy transition. **Research, Society and Development**, v. 12, n. 11, p. e43670, 2023.
- [5] MULYATUN, M.; PRAMESWARI, J.; ISTADI, I.; WIDAYAT, W. Production of non-food feedstock based biodiesel using acid-base bifunctional heterogeneous catalysts: A review. **Fuel**, v. 314, p. 122749, 2022.
- [6] MAHESHWARI, P. et al. A review on latest trends in cleaner biodiesel production: Role of feedstock, production methods, and catalysts. **Journal of Cleaner Production**, v. 355, p. 131588, 2022.
- [7] ZOGHI, M.; SAIDI, M. Biodiesel production from waste cooking oil by application of perovskite structure catalyst: Experimental and theoretical evaluation of strontium stannate catalyst activity. **Fuel**, v. 357, Part A, p. 129713, 2024.
- [8] VÉDRINE, J. C. Acid–base characterization of heterogeneous catalysts: an up-to-date overview. **Research on Chemical Intermediates**, v. 41, p. 9387–9423, 2015.
- [9] LERTPANYAPORNCHAI, B.; NGAMCHARUSSRIVICHAI, C. Mesostructured Sr and Ti mixed oxides as heterogeneous base catalysts for transesterification of palm kernel oil with methanol. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 789–796, 2015
- [10] YATISH, K. V.; LALITHAMBA, H. S.; SURESH, R.; LATHA, H. K. E. Ochrocarpus longifolius assisted green synthesis of CaTiO₃ nanoparticle for biodiesel production and its kinetic study. **Renewable Energy**, v. 147, Part 1, p. 310–321, 2020
- [11] KAWASHIMA, A.; MATSUBARA, K.; HONDA, K. Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 9, p. 3439–3443, 2008
- [12] DAI, Y. M.; LI, Y. Y.; LIN, J. H.; CHEN, B. Y.; CHEN, C. C. One-pot synthesis of acid-base bifunctional catalysts for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 299, p. 113592, 2021

- [13] POTENSA, B. S. et al. Effect of cation-exchange on catalytic activity of perovskite zirconates for transforming vegetable oil to ethyl fatty esters. **Materials Chemistry and Physics**, v. 345, p. 131214, 2025.
- [14] GRABOWSKA, E. Selected perovskite oxides: Characterization, preparation and photocatalytic properties—A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 186, p. 97–126, 2016.
- [15] TANAKA, H.; MISONO, M. Advances in designing perovskite catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 5, n. 5, p. 381–387, 2001.
- [16] CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic Materials: Science and Engineering**. 2. Ed. Springer, 2013.
- [17] ZHU, J.; LI, H.; ZHONG, L.; XIAO, P.; XU, X.; YANG, X.; ZHAO, Z.; LI, J. Perovskite oxides: Preparation, characterizations, and applications in heterogeneous catalysis. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 9, p. 2917–2940, 2014.
- [18] BHALLA, A.; GUO, R.; ROY, R. The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology. **Materials Research Innovations**, v. 4, n. 1, p. 3–26, 2000.
- [19] BEHARA, S.; POONAWALA, T.; THOMAS, T. Crystal structure classification in ABO₃ perovskites via machine learning. **Computational Materials Science**, v. 188, p. 110191, 2021.
- [20] ROYER, S. et al. Perovskites as substitutes of noble metals for heterogeneous catalysis: Dream or reality. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 20, p. 10292–10368, 2014.
- [21] HOU, Xin et al. Research progress of perovskite materials as catalysts. In: **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**. IOP Publishing, 2019. p. 032020.
- [22] COWLEY, Roger Arthur. The phase transition of strontium titanate. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 354, n. 1720, p. 2799-2814, 1996.
- [23] Bases de Estruturas Cristalinas. Disponível em: <<https://bdec.dotlib.com.br/>>. Acesso em: 4, dezembro, 2024.
- [24] SHI, X.-L. et al. SrTiO₃-Based Thermoelectrics: Progress and Challenges. **Nano Energy**, v. 78, p. 105195, 2020.
- [25] KUSPANOV, Z. et al. Multifunctional Strontium Titanate Perovskite-Based Composite Photocatalysts for Energy Conversion and Other Applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 98, p. 38634-38654, 2023.

- [26] ARAVINTHKUMAR, K. et al. Investigation on SrTiO₃ Nanoparticles as a Photocatalyst for Enhanced Photocatalytic Activity and Photovoltaic Applications. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 140, p. 109451, 2022.
- [27] MEHRA, S. et al. Development of Visible Light-Driven SrTiO₃ Photocatalysts for the Degradation of Organic Pollutants for Waste-Water Treatment: Contrasting Behavior of MB & MO Dyes. **Optical Materials**, v. 136, p. 113344, 2023.
- [28] ALISSA, Y. et al. Enhanced Photocatalytic Activity of Two Dimensional SrTiO₃ Nano Structures for Dye Degradation. **Optical and Quantum Electronics**, v. 54, n. 8, p. 529, 2022.
- [29] JIA, Y. et al. La and Cr Co-Doped SrTiO₃ as an H₂ Evolution Photocatalyst for Construction of a Z-Scheme Overall Water Splitting System. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 39, n. 3, p. 421-430, 2018.
- [30] SUZUKI, S. et al. Enhanced H₂ Evolution Over an Ir-Doped SrTiO₃ Photocatalyst by Loading of an Ir Cocatalyst Using Visible Light up to 800 nm. **Chemical Communications**, v. 54, n. 75, p. 10606-10609, 2018.
- [31] URA, B. et al. Sr_{1-x}K_xTiO₃ Catalysts for Diesel Soot Combustion. **Catalysis Today**, v. 176, n. 1, p. 169-172, 2011.
- [32] URA, B. et al. Effect of Potassium Addition on Catalytic Activity of SrTiO₃ Catalyst for Diesel Soot Combustion. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, n. 3-4, p. 169-175, 2011.
- [33] GAO, Y. et al. Enhanced Photodecomposition of Methylene Blue in Water with Sr_{1-x}K_xTiO₃-δ@PC-polyHIPEs under UV and Visible Light. **Journal of Chemistry**, v. 2018, n. 1, p. 9365147, 2018.
- [34] SHENDE, R. V. et al. Strontium Zirconate and Strontium Titanate Ceramics for High-Voltage Applications: Synthesis, Processing, and Dielectric Properties. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 7, p. 1648–1650, 2001.
- [35] HUERTA-FLORES, A. M. et al. SrZrO₃ Powders: Alternative Synthesis, Characterization, and Application as Photocatalysts for Hydrogen Evolution from Water Splitting. **Fuel**, v. 158, p. 66–71, 2015.
- [36] KENNEDY, B. J.; HOWARD, C. J.; CHAKOUMAKOS, B. C. High-Temperature Phase Transitions in Perovskite. **Physical Review B**, v. 59, p. 4023, 1999.
- [37] MATSUDA, T. et al. High Temperature Phase Transitions of SrZrO₃. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. 1-2, p. 43–46, 2003.
- [38] ZHAO, Y.; WEIDNER, D. J. Thermal expansion of SrZrO₃ and BaZrO₃ Perovskites. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 18, p. 294–301, 1991.

- [39] HUERTA-FLORES, A. M. et al. Enhanced Photocatalytic Activity for Hydrogen Evolution of SrZrO_3 Modified with Earth Abundant Metal Oxides (MO, M = Cu, Ni, Fe, Co). **Fuel**, v. 181, p. 670–679, 2016.
- [40] SHENDE, R. V.; KRUEGER, D. S.; LOMBARDO, S. J. Solid State Synthesis Processing and Electrical Properties of $\text{Sr}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) Ceramics for High Voltage Applications. **Journal of Ceramic Processing Research**, v. 4, n. 4, p. 191-196, 2003.
- [41] SUSHMA, K. C. et al. Efficient Red-emitting $\text{SrZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ Phosphor Superstructures for Display Device Applications. **Molecular Structure**, v. 1283, p. 135192, 2023.
- [42] WATANABE, R.; SAITO, Y.; FUKUHARA, C. Dehydrogenation of Ethylbenzene Over Zirconium-Based Perovskite-Type Catalysts of AZrO_3 (A: Ca, Sr, Ba). **Applied Catalysis A: General**, v. 482, p. 344-351, 2014.
- [43] TSAVIVA, J. N. et al. Photodegradation, Kinetics and Non-Linear Error Functions of Methylene Blue Dye Using SrZrO_3 Perovskite Photocatalyst. **Heliyon**, v. 10, n. 14, p. e34517, 2024.
- [44] CHORKENDORFF, I.; NIEMANTSVERDRIET, J. W. **Concepts of modern catalysis and kinetics**. 3. Ed. John Wiley & Sons, 2017.
- [45] MARTINS, L.; SILVA, L. L.; POSSATO, L. G. Boas Práticas e Equívocos nas Medidas de Atividade Catalítica de Materiais em Termocatálise. **Química Nova**, v. 47, n. 2, p. e-20230099, 2024.
- [46] IVANOVA, S.; ODRIEZOLA, J. A.; BOBADILLA, L. F. **From Solid State Chemistry to Heterogeneous Catalysis**. Cambridge Scholars Publishing, 2021.
- [47] ZHU, H.; ZHANG, P.; DAI, S. Recent Advances of Lanthanum-Based Perovskite Oxides for Catalysis. **ACS catalysis**, v. 5, n. 11, p. 6370-6385, 2015.
- [48] POLO-GARZON, F.; WU, Z. Acid–Base Catalysis Over Perovskites: A Review. **Journal of materials chemistry A**, v. 6, n. 7, p. 2877-2894, 2018.
- [49] CARDOSO, D. Introdução a catálise heterogênea. **UFS Carlos**, 1987.
- [50] BRONSTED, J. N. Acid and Basic Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 5, n. 3, p. 231-338, 1928.
- [51] LEWIS, G. N. Acids and Bases. **Journal of the Franklin Institute**, v. 226, n. 3, p. 293-313, 1938.
- [52] MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da Acidez na Catálise em Estado Sólido. **Química Nova**, v. 32, p. 538-542, 2009.

- [53] BHARATHIRAJA, B. et al. Biodiesel Production Using Chemical and Biological Methods—A Review of Process, Catalyst, Acyl Acceptor, Source and Process Variables. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 368-382, 2014.
- [54] SOUSA, A. S. et al. **α -MoO₃ Obtido pelo Método Pechini Modificado para Aplicação como Catalisador nas Reações de Transesterificação e Esterificação**. 2023. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2023.
- [55] MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel Production: A Review. **Bioresource technology**, v. 70, n. 1, p. 1-15, 1999.
- [56] BORGES, M. E.; DÍAZ, L. Recent Developments on Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production by Oil Esterification and Transesterification Reactions: A Review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 2839-2849, 2012.
- [57] FRANKEL, E. N. **Lipid Oxidation**. 2. Ed. Oily Press Lipid Library Series, 2012.
- [58] SHAHRUZZAMAN, M. et al. Biological Macromolecules as Antimicrobial Agents. **Biological Macromolecules**, p. 165-202, 2022
- [59] BADOLATO, E. S. G.; MAIO, F. D.; TAVARES, M. Composição Em Ácidos Graxos De Óleos Vegetativos Comestíveis Comercializados No Estado de São Paulo. **Rev. Inst. Adolfo Lutz**, v. 52, p. 51-62, 1992.
- [60] MCKEON, T. A. et al. Introduction to Industrial Oil Crops. In: **Industrial oil crops**. AOCS press, 2016. p. 1-13
- [61] THANGARAJ, B. et al. Catalysis in Biodiesel Production—A Review. **Clean Energy**, v. 3, n. 1, p. 2-23, 2019.
- [62] WANG, B. et al. Enabling Catalysts for Biodiesel Production via Transesterification. **Catalysts**, v. 13, n. 4, p. 740, 2023.
- [63] SEMWAL, S. et al. Biodiesel Production Using Heterogeneous Catalysts. **Bioresource technology**, v. 102, n. 3, p. 2151-2161, 2011.
- [64] DI SERIO, M. et al. Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 1, p. 207-217, 2008.
- [65] CORDEIRO, C. S. et al. Catalisadores Heterogêneos para a Produção de Monoésteres Graxos (Biodiesel). **Química nova**, v. 34, p. 477-486, 2011.
- [66] MANDARI, V.; DEVARAI, S. K. Biodiesel Production using Homogeneous, Heterogeneous, and Enzyme Catalysts via Transesterification and Esterification Reactions: A Critical Review. **BioEnergy Research**, v. 15, n. 2, p. 935-961, 2022.

- [67] CAMPANATI, M.; FORNASARI, G.; VACCARI, A. Fundamentals in The Preparation of Heterogeneous Catalysts. **Catalysis today**, v. 77, n. 4, p. 299-314, 2003.
- [68] MELIAN-CABRERA, I. Catalytic Materials: Concepts to Understand the Pathway to Implementation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 60, n. 51, p. 18545-18559, 2021.
- [69] TRO, N. J. et al. **Chemistry: A molecular approach**. Boston: Pearson, 2017.
- [70] GUEBARA, P. F. Síntese e Caracterização de Catalisadores à Base de CaO Dopados com Diferentes Metais para a Produção de Biodiesel Etílico. 2021. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto, 2021.
- [71] LI, Y. et al. Mesoporous SrTiO₃ Perovskite as a Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production: Experimental and DFT Studies. **Renewable Energy**, v. 184, p. 164-175, 2022.
- [72] LI, Y. et al. Role of Oxygen Vacancy on Activity of Fe-Doped SrTiO₃ Perovskite Bifunctional Catalysts for Biodiesel Production. **Renewable Energy**, v. 199, p. 1258-1271, 2022.
- [73] LANFREDI, S. et al. K-and Cu-Doped CaTiO₃-Based Nanostructured Hollow Spheres as Alternative Catalysts to Produce Fatty Acid Ethyl Esters as Potential Biodiesel. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 272, p. 118986, 2020.
- [74] SANTIAGO-TORRES, N.; ROMERO-IBARRA, I. C.; PFEIFFER, H. Sodium Zirconate (Na₂ZrO₃) as a Catalyst in a Soybean Oil Transesterification Reaction for Biodiesel Production. **Fuel Processing Technology**, v. 120, p. 34-39, 2014.
- [75] RODRÍGUEZ-RAMÍREZ, R.; SOSA-RODRÍGUEZ, F. S.; VAZQUEZ-ARENAS, J. Zinc Oxide-co-Sodium Zirconate: A fast Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production from Soybean Oil. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 4, p. 108191, 2022.
- [76] TORRES-RODRÍGUEZ, D. A. et al. Biodiesel Production from Soybean and Jatropha Oils Using Cesium Impregnated Sodium Zirconate as a Heterogeneous Base Catalyst. **Renewable Energy**, v. 93, p. 323-331, 2016.
- [77] SINGH, V.; HAMEED, B. H.; SHARMA, Y. C. Economically Viable Production of Biodiesel from a Rural Feedstock from Eastern India, P. Pinnata Oil Using a Recyclable Laboratory Synthesized Heterogeneous Catalyst. **Energy Conversion and Management**, v. 122, p. 52-62, 2016.

- [78] LIMA, J. R. O. et al. Strontium Zirconate Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production: Synthesis, Characterization and Catalytic Activity Evaluation. **Applied Catalysis A: General**, v. 445, p. 76-82, 2012.
- [79] PECHINI, M. P. **Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor**. U.S. Patent n. 3,330,697, 11 jul. 1967.
- [80] NERIS, A. M. et al. Atividade Fotocatalítica do TiO_2 e do Sistema Core-Shell $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ Obtidos Pelo Método Pechini Modificado. 2014. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.
- [81] SCHERRER, P. Bestimmung der Grösse und der inneren von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen Struktur Nachr. **Ges Wiss Göttingen**, v. 26, p. 98-100, 1918.
- [82] AMENOMIYA, Y.; CVETANOVIC, R. J. Application of Flash-Desorption Method to Catalyst Studies. I. Ethylene—Alumina System¹. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 67, n. 1, p. 144-147, 1963.
- [83] SHINE, L. S. Revisão crítica de técnicas para estudo de propriedades ácido-base de catalisadores heterogêneos. 2022. Trabalho de Graduação (Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2025.
- [84] GONZÁLEZ, E. R. P. et al. **Processo de Obtenção de Biodiesel Utilizando Etanol e Óleo de Linhaça**. Depositante: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Procurador: Renan Padron Almeida. BR n. 102018071270-5. Depósito: 16 out. 2018. Concessão: 28 nov. 2023.
- [85] JAISWAL, S.K.; PRAKASH, N. T.; PRAKASH, R. ¹H NMR Based Quantification of Ethyl Ester in Biodiesel: A Comparative Study of Product-Dependent Derivations. **Analytical Chemistry Letters**, v. 6, n. 5, p. 518-525, 2016.
- [86] DURÁN, P. et al. BaTiO_3 Formation by Thermal Decomposition of A (BaTi)-Citrate Polyester Resin in Air. **Journal of Materials Research**, v. 16, n. 1, p. 197-209, 2001.
- [87] DURAN, P. et al. Heating-Rate Effect on the BaTiO_3 Formation by Thermal Decomposition of Metal Citrate Polymeric Precursors. **Solid State Ionics**, v. 141, p. 529-539, 2001.
- [88] ZHAO, P. et al. Facile Synthesis of Three-Dimensional Ordered Macroporous $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{TiO}_3$ Perovskites with Enhanced Catalytic Activity for Soot Combustion. **Catalysis Science & Technology**, v. 8, n. 21, p. 5462-5472, 2018.

- [89] SINGH, L. R.; SINGH, R. K. L. Effect of Dopant Concentration on Structural Properties of Chemical Bath Deposited Mn-Doped PbS Nanocrystalline Thin Films,”. **Chalcogenide Letts**, v. 17, n. 7, p. 375-384, 2020.
- [90] GEETHA, V. T. et al. Effect of Morphological and Particle Size, Structure on the Physical Properties of Sr Doped Cobalt Chromite for Catalysis Application. **Chemistry of Inorganic Materials**, v. 3, p. 100058, 2024.
- [91] WANG, X. et al. New Insight into Effects of Oxygen Vacancies on Crystal Structure and Electrical Properties of Barium Titanate Dielectric Ceramic. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 320, p. 123859, 2023.
- [92] MISONO, M. Catalysis of Perovskite and Related Mixed Oxides. In: **Studies in Surface Science and Catalysis**. Elsevier, 2013. p. 67-95.
- [93] RAN, X. et al. Manipulating Oxygen Vacancy in SrTiO₃ Nanoparticles to Achieve Enhanced Photoelectrochemical Performance in Water Splitting. **ACS Applied Nano Materials**, v. 7, n. 23, p. 27543-27554, 2024.
- [94] MADAN, K. et al. N-doped Ti³⁺ Rich SrTiO₃ for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting. **Catalysis Today**, v. 445, p. 115055, 2025.
- [95] HAO, Y. et al. Preparation of Copper Ion Doped Strontium Zirconate and its Infrared Emission Characteristics. **Optical Materials**, v. 150, p. 115084, 2024.
- [96] ZHOU, M. et al. Shape-Controlled Synthesis of Golf-Like, Star-Like, Urchin-Like and Flower-Like SrTiO₃ for Highly Efficient Photocatalytic Degradation and H₂ Production. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 817, p. 152796, 2020.
- [97] PHOON, B. L. et al. A Review of Synthesis and Morphology of SrTiO₃ for Energy and Other Applications. **International Journal of Energy Research**, v. 43, n. 10, p. 5151-5174, 2019.
- [98] MOHASSEL, R. et al. Pechini Synthesis Using Propylene Glycol and Various Acid as Stabilizing Agents and Characterization of Gd₂NiMnO₆ Ceramic Nanostructures with Good Photocatalytic Properties for Removal of Organic Dyes in Water. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 2, p. 1720-1733, 2020.
- [99] MESHKANI, F.; REZAEI, M. Facile Synthesis of Nanocrystalline Magnesium Oxide with High Surface Area. **Powder Technology**, v. 196, n. 1, p. 85-88, 2009.
- [100] BAI, L. et al. Impact of Surface Composition of SrTiO₃ Catalysts for Oxidative Coupling of Methane. **ChemCatChem**, v. 11, n. 8, p. 2107-2117, 2019.
- [101] MARGOSSIAN, T. et al. Composition-Dependent Surface Chemistry of Colloidal Ba_xSr_{1-x}TiO₃ Perovskite Nanocrystals. **Chemical Communications**, v. 52, n. 95, p. 13791-13794, 2016.

- [102] BANIECKI, J. D. et al. Chemisorption of Water and Carbon Dioxide on Nanostructured BaTiO₃–SrTiO₃ (001) Surfaces. **Journal of Applied Physics**, v. 106, n. 5, p. 054109, 2009.
- [103] BORGES, M. E. et al. Use of 3D Printing for Biofuel Production: Efficient Catalyst for Sustainable Biodiesel Production From Wastes. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 19, p. 2113-2127, 2017.
- [104] YU, G. et al. Highly Flexible and Active Potassium-Supported Sepiolite Paper Catalysts for Soot Oxidation. **Catalysis Science & Technology**, v. 10, n. 6, p. 1875-1880, 2020.
- [105] CAI, Y. et al. Selective Conversion of Methane to C₂ Hydrocarbons Using Carbon Dioxide Over Mn-SrCO₃ Catalysts. **Catalysis letters**, v. 86, p. 191-195, 2003.
- [106] PEARSON, R. G. Absolute Electronegativity and Hardness: Application to Inorganic Chemistry. **Inorganic chemistry**, v. 27, n. 4, p. 734-740, 1988.
- [107] SATYARTHI, J. K.; SRINIVAS, D.; RATNASAMY, P. Estimation of Free Fatty Acid Content in Oils, Fats, and Biodiesel by ¹H NMR Spectroscopy. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 4, p. 2273-2277, 2009.
- [108] DAMASCENO, L. B. et al. Ressonância Magnética Nuclear de Próton como Ferramenta Analítica para Avaliação da Conversão em Ésteres Metílicos. **RCT-Revista de Ciência e Tecnologia**, v. 10, 2024.
- [109] BARANGE, S. H. et al. Biodiesel Production via Esterification of Oleic Acid Catalyzed by Brønsted Acid-Functionalized Porphyrin Grafted with Benzimidazolium-Based Ionic Liquid as an Efficient Photocatalyst. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 13, p. 1873–1888, 2021.
- [110] JUME, B. H. et al. Biodiesel Production from Waste Cooking Oil Using a Novel Heterogeneous Catalyst Based on Graphene Oxide Doped Metal Oxide Nanoparticles. **Renewable Energy**, v. 162, p. 2182-2189, 2020.
- [111] ROCHA, P. D.; OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S. Sulfonated Activated Carbon from Corn Cobs as Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production Using Microwave-Assisted Transesterification. **Renewable energy**, v. 143, p. 1710-1716, 2019.
- [112] AHMED, A. et al. Synthesis and Characterization of Biodiesel from Soyabean, Coconut and Mustard Oil. **Chem. Sci. Rev. Lett**, v. 9, n. 34, p. 595-601, 2020.
- [113] WESTON, L. et al. Structural and Electronic Properties of SrZrO₃ and Sr(Ti,Zr)O₃ alloys. **Physical Review B**, v. 92, n. 8, p. 085201, 2015.

- [114] BIBI, N. et al. Excellent Electrochemical Performance of SrZrO₃ Nanorods as Supercapacitor Electrode in Aqueous Electrolytes. **Applied Surface Science**, v. 495, p. 143587, 2019.
- [115] HAO, Y. et al. Preparation of Copper Ion Doped Strontium Zirconate and its Infrared Emission Characteristics. **Optical Materials**, v. 150, p. 115084, 2024.
- [116] SI, S. et al. Visible Photocatalytic Hydrogen Evolution by g-C₃N₄/SrZrO₃ Heterostructure Material. **Nanomaterials**, v. 13, n. 6, p. 977, 2023.
- [117] RABBANI, A. W. et al. Investigating the Electrochemical Performance of MnSe-Supported SrZrO₃ Perovskite Oxide Nanocomposite as an Electrode Material for Supercapacitor. **Ceramics International**, v. 50, n. 13, p. 22884-22896, 2024.
- [118] SHI, F.; LIANG, K.; QI, Z. Investigation of the Crystal Structure, Lattice Vibration and Dielectric Property of SrZrO₃ Ceramic. **Journal of Materials Research**, v. 31, n. 20, p. 3249-3254, 2016.
- [119] QUIÑONES-GURROLA, J. R. et al. Rapid One-Step Preparation of SrZrO₃ Using Zr⁴⁺ Gel and SrSO₄ ore Under Alkaline Hydrothermal Conditions. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 62, n. 5, p. 479-492, 2023.
- [120] DAS, S. et al. Structural Evaluations and Temperature Dependent Photoluminescence Characterizations of Eu³⁺-Activated SrZrO₃ Hollow Spheres for Luminescence Thermometry Applications. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 25787, 2016.
- [121] SINGH, N. et al. Trivalent Gadolinium Doped SrZrO₃ Perovskite Ceramic: Sol-Gel Synthesis, Paramagnetic Centres, and Luminescence Studies. **Ceramics International**, v. 46, n. 14, p. 22108-22115, 2020.
- [122] ZHANG, Y. et al. One-step Conversion of Acidified Oil to Biodiesel by Novel Bifunctional SrZr_{1-x}Fe_xO₃ catalyst. **Renewable Energy**, v. 217, p. 119139, 2023.
- [123] OYEKUNLE, D. T. et al. Heterogeneous Catalytic Transesterification for Biodiesel Production: Feedstock Properties, Catalysts and Process Parameters. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 177, p. 844-867, 2023.
- [124] TEO, S. H. et al. Sustainable Biofuel Production Approach: Critical Methanol Green Transesterification by Efficient and Stable Heterogeneous Catalyst. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 169, p. 112889, 2022.
- [125] DE CARVALHO, T. A. F. et al. Lindgrenite as an Efficient Heterogeneous Catalyst to Obtain Biodiesel. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, n. 1, p. 111672, 2024.

- [126] MANSIR, N. et al. Efficient Reaction for Biodiesel Manufacturing Using Bi-Functional Oxide Catalyst. **Catalysis Communications**, v. 149, p. 106201, 2021.
- [127] JAMIL, F. et al. Heterogeneous Carbon-Based Catalyst Modified by Alkaline Earth Metal Oxides for Biodiesel Production: Parametric and Kinetic Study. **Energy Conversion and Management: X**, v. 10, p. 100047, 2021.
- [128] JUME, B. H. et al. Biodiesel Production from Waste Cooking Oil Using a Novel Heterogeneous Catalyst Based on Graphene Oxide Doped Metal Oxide Nanoparticles. **Renewable Energy**, v. 162, p. 2182-2189, 2020.
- [129] KUMARI, N. et al. Greener Synthesis of Zirconium-Based Nanocatalyst for Transesterification. **Topics in Catalysis**, v. 65, n. 19, p. 1811-1820, 2022.