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

Bruno dos Santos Potensa

Catalisadores Multifuncionais Baseados em Perovskitas dopadas com Cobre e Potássio

São José do Rio Preto
2019

Bruno dos Santos Potensa

Catalisadores Multifuncionais Baseados em Perovskitas dopadas com Cobre e Potássio

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

Financiadora: CAPES

Orientador: Prof. Dr. Marcos Augusto de Lima Nobre

São José do Rio Preto

2019

P861c

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

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

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

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

Essa ficha não pode ser modificada.

Bruno dos Santos Potensa

Catalisadores Multifuncionais Baseados em Perovskitas dopadas com Cobre e Potássio

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

Financiadora: CAPES

Orientador: Prof. Dr. Marcos Augusto de Lima Nobre

Comissão Examinadora

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

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

Profª. Drª. Agda Eunice de Souza
UNESP – Câmpus de Presidente Prudente

Presidente Prudente
12 de Junho de 2019

AGRADECIMENTOS

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

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

À Prof. Drª. Silvania Lanfredi, por sempre estar disposta em me ajudar e pelas contribuições em meus trabalhos.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

RESUMO

O $SrTiO_3$ é um material bastante versátil, com potencial de aplicação em diversas áreas, inclusive na catálise heterogênea. Este trabalho tem como objetivo estudar os compostos $SrTiO_3$ e $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$, em que $x = 0,10 \leq x \leq 0,50$ e $y = 0,05$, como catalisadores para síntese do biodiesel. Os compostos foram sintetizados pelo método Pechini. A técnica de difração de raios X mostrou a formação da fase perovskita de $SrTiO_3$, entretanto os compostos $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ apresentaram fases secundárias de CuO, $K_2Ti_8O_{17}$ e $SrCO_3$. Os espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos sintetizados mostraram bandas características da ligação Ti-O e Sr-O, confirmando a formação do $SrTiO_3$. A técnica de microscopia eletrônica de varredura mostrou que a morfologia do composto $SrTiO_3$ e dos compostos dopados é anômala. Todos os compostos estudados mostraram atividade catalítica na síntese do biodiesel via rota etílica, com exceção ao composto $SrTiO_3$. O composto $Sr_{0,7}K_{0,3}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ apresentou o melhor resultado, com uma conversão de 99%.

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

ABSTRACT

$SrTiO_3$ is a very versatile material, with potential applicationin several areas, including heterogeneous catalysis. This work aims to study the compounds $SrTiO_3$ and $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$, on that $x = 0.10 \leq x \leq 0.50$ and $y = 0.05$, as catalysts for synthesis of biodiesel. Compounds were synthesized by the Pechini method. The X-ray diffraction technique showed the formation of theperovskite phase of $SrTiO_3$, However, the compounds $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ presented secondary phases of CuO, $K_2Ti_8O_{17}$ and $SrCO_3$. The absorption spectra in the infrared region of thesynthesized compounds showed characteristic bands of the Ti-O and Sr-O bonding, confirming the formation of the $SrTiO_3$. The scanning electron microscopy technique showed that the morphology of the $SrTiO_3$ compound and the doped compounds are anomalous. All the compounds studied showed catalytic activity in thesynthesis of biodiesel via ethylic route, with the exception ofthe $SrTiO_3$ compound. The compound $Sr_{0,7}K_{0,3}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ presented the best result, with a conversion of 99%.

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

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Estrutura ideal de uma perovskita tipificada pelo $SrTiO_3$ 17

Figura 2: Principais reações envolvidas no método Pechini 21

Figura 3: Reação de transesterificação de um triacilglicerídeo com metanol 22

Figura 4: Fluxograma do procedimento experimental para a síntese dos óxidos 28

Figura 5: Reator Parr do LQOF 30

Figura 6: Rotaevaporador à vacuo do LQOF 31

Figura 7: Difratogramas de raios X da amostra $SrTiO_3$ tratado termicamente a 750°C, 850°C e 950°C, por 3 horas 36

Figura 8: Difratogramas de raios X da amostra $Sr_{0,9}K_{0,1}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ tratado termicamente a 750°C, 850°C e 950°C, por 3 horas, onde x = 0,1 e y = 0,05 37

Figura 9: Difratogramas de raios X da amostra $Sr_{0,8}K_{0,2}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ tratado termicamente a 750°C, 850°C e 950°C, por 3 horas, onde x = 0,2 e y = 0,05 37

Figura 10: Difratogramas de raios X da amostra $Sr_{0,7}K_{0,3}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ tratado termicamente a 750°C, 850°C e 950°C, por 3 horas, onde x = 0,3 e y = 0,05 38

Figura 11: Difratogramas de raios X da amostra $Sr_{0,6}K_{0,4}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ tratado termicamente a 750°C, 850°C e 950°C, por 3 horas, onde x = 0,4 e y = 0,05 38

Figura 12: Difratogramas de raios X da amostra $Sr_{0,5}K_{0,5}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ tratado termicamente a 750°C, 850°C e 950°C, por 3 horas, onde x = 0,5 e y = 0,05 39

Figura 13: Difratograma com refinamento estrutural pelo método de Rietveld do $SrTiO_3$ calcinado a 750°C, por 3 horas, em atmosfera de ar 42

Figura 14: Difratograma com refinamento estrutural pelo método de Rietveld do $SrTiO_3$ calcinado a 850°C por 3 horas, em atmosfera de ar 42

Figura 15: Digratograma com refinamento estrutural pelo método de Rietveld do $SrTiO_3$ calcinado a 950°C por 3 horas, em atmosfera de ar 43

Figura 16: Representação esquemática da célula unitária do $SrTiO_3$ sintetizado neste trabalho 47

Figura 17: Evolução do tamanho de cristalito dos pós de $SrTiO_3$ e $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ em função da temperatura de calcinação 51

Figura 18: Espectro vibracional na região do infravermelho, modo transmitância, da amostra $SrTiO_3$ 52

Figura 19: Espectro vibracional na região do infravermelho, modo transmitância, da amostra $Sr_{0,9}K_{0,1}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ 53

Figura 20: Espectro vibracional na região do infravermelho, modo transmitância, da amostra $Sr_{0,8}K_{0,2}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ 53

Figura 21: Espectro vibracional na região do infravermelho, modo transmitância, da amostra $Sr_{0,7}K_{0,3}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ 54

Figura 22: Espectro vibracional na região do infravermelho, modo transmitância, da amostra $Sr_{0,6}K_{0,4}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ 54

Figura 23: Espectro vibracional na região do infravermelho, modo transmitância, da amostra $Sr_{0,5}K_{0,5}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ 55

Figura 24: Micrografias eletrônicas de varredura dos pós calcinados à 750°C por 3 horas, (a) $SrTiO_3$, (b) $Sr_{0,9}K_{0,1}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, (c) $Sr_{0,8}K_{0,2}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, (d) $Sr_{0,7}K_{0,3}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, (e) $Sr_{0,6}K_{0,4}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ e (f) $Sr_{0,5}K_{0,5}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ 57

Figura 25: Micrografias eletrônicas de varredura dos pós calcinados à 850°C por 3 horas, (a) $SrTiO_3$, (b) $Sr_{0,9}K_{0,1}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, (c) $Sr_{0,8}K_{0,2}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, (d) $Sr_{0,7}K_{0,3}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, (e) $Sr_{0,6}K_{0,4}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ e (f) $Sr_{0,5}K_{0,5}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ 58

Figura 26: Micrografias eletrônicas de varredura dos pós calcinados à 950°C por 3 horas, (a) $SrTiO_3$, (b) $Sr_{0,9}K_{0,1}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, (c) $Sr_{0,8}K_{0,2}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, (d) $Sr_{0,7}K_{0,3}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, (e) $Sr_{0,6}K_{0,4}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ e (f) $Sr_{0,5}K_{0,5}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ 59

Figura 27: Mudança de coloração da solução do indicador alaranjado de metila na presença dos catalisadores (1) $SrTiO_3$, (2) $Sr_{0,9}K_{0,1}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, (3) $Sr_{0,8}K_{0,2}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, (4) $Sr_{0,7}K_{0,3}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, (5) $Sr_{0,6}K_{0,4}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ e (6) $Sr_{0,5}K_{0,5}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ e em (0) sem catalisador, como padrão 62

Figura 28: Mudança de coloração da solução do indicador vermelho neutro na presença dos catalisadores (1) $SrTiO_3$, (2) $Sr_{0,9}K_{0,1}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, (3) $Sr_{0,8}K_{0,2}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, (4)

$Sr_{0,7}K_{0,3}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, (5) $Sr_{0,6}K_{0,4}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ e (6) $Sr_{0,5}K_{0,5}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ e em (0) sem catalisador, como padrão 63

Figura 29: Mudança de coloração da solução do indicador fenolftaleína na presença dos catalisadores (1) $SrTiO_3$, (2) $Sr_{0,9}K_{0,1}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, (3) $Sr_{0,8}K_{0,2}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, (4) $Sr_{0,7}K_{0,3}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, (5) $Sr_{0,6}K_{0,4}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ e (6) $Sr_{0,5}K_{0,5}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ e em (0) sem catalisador, como padrão 64

Figura 30: Mudança de coloração da solução do indicador azul de timol na presença dos catalisadores (1) $SrTiO_3$, (2) $Sr_{0,9}K_{0,1}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, (3) $Sr_{0,8}K_{0,2}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, (4) $Sr_{0,7}K_{0,3}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, (5) $Sr_{0,6}K_{0,4}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ e (6) $Sr_{0,5}K_{0,5}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ e em (0) sem catalisador, como padrão 65

Figura 31: Mudança de coloração da solução do indicador alizarina na presença dos catalisadores (1) $SrTiO_3$, (2) $Sr_{0,9}K_{0,1}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, (3) $Sr_{0,8}K_{0,2}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, (4) $Sr_{0,7}K_{0,3}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, (5) $Sr_{0,6}K_{0,4}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ e (6) $Sr_{0,5}K_{0,5}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ e em (0) sem catalisador, como padrão 66

Figura 32: Cromatograma de GC-MS do biodiesel etílico 68

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

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

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

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

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

Figura 38: Rearranjo de McLafferty para ésteres etílicos de cadeira linear 72

Figura 39: Representação da estrutura geométrica do éster Palmitato de etila 73

Figura 40: Representação da estrutura geométrica do éster Estearato de etila 73

Figura 41: Representação da estrutura geométrica do éster Oleato de etila 73

Figura 42: Representação da estrutura geométrica do éster Linoleato de etila 74

Figura 43: Representação da estrutura geométrica do éster Linolenato de etila 74

Figura 44: Produtos da reação de transesterificação do óleo de soja e álcool etílico a) antes de rotaevaporar o excesso de álcool b) após rotaevaporar o excesso de álcool 76

Figura 45: Cromatogramas dos ésteres de biodiesel etílico obtido a partir do catalisador $SrTiO_3$ calcinado nas temperaturas de 750°C, 850°C e 950°C, por 3 horas 77

Figura 46: Cromatogramas dos ésteres de biodiesel etílico obtido a partir do catalisador $Sr_{0,9}K_{0,1}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ calcinado nas temperaturas de 750°C, 850°C e 950°C, por 3 horas 78

Figura 47: Cromatogramas dos ésteres de biodiesel etílico obtido a partir do catalisador $Sr_{0,8}K_{0,2}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ calcinado nas temperaturas de 750°C, 850°C e 950°C, por 3 horas 79

Figura 48: Cromatogramas dos ésteres de biodiesel etílico obtido a partir do catalisador $Sr_{0,7}K_{0,3}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ calcinado nas temperaturas de 750°C, 850°C e 950°C, por 3 horas 80

Figura 49: Cromatogramas dos ésteres de biodiesel etílico obtido a partir do catalisador $Sr_{0,6}K_{0,4}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ calcinado nas temperaturas de 750°C, 850°C e 950°C, por 3 horas 81

Figura 50: Cromatogramas dos ésteres de biodiesel etílico obtido a partir do catalisador $Sr_{0,5}K_{0,5}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ calcinado nas temperaturas de 750°C, 850°C e 950°C, por 3 horas 82

Figura 51: Curva analítica de Oleato de Etila 84

Figura 52: Efeito da temperatura de calcinação sobre o rendimento da síntese do biodiesel 87

Figura 53: Efeito da dopagem de potássio na estrutura do $SrTiO_3$ sobre rendimento da síntese do biodiesel 87

Figura 54: Cromatogramas dos ésteres de biodiesel etílico obtido a partir dos catalisadores CuO e $K_2Ti_8O_{17}$ calcinado nas temperaturas de 850°C por 3 horas 89

Figura 55: Ficha JCPDS: 35-0734 do $SrTiO_3$ 97
Figura 56: Ficha JCPDS: 80-1917 do CuO 97
Figura 57: Ficha JCPDS: 41-1100 do $K_2Ti_8O_{17}$ 98

Figura 58: Ficha JCPDS: 05-0418 do $SrCO_3$ 98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes Precursores utilizados para a síntese dos pós de $SrTiO_3$ e $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ 26

Tabela 2: Dados estruturais e índices de refinamento do $SrTiO_3$ calcinado a 750°C por 3 horas 44

Tabela 3: Principais índices de refinamento obtidos para o $SrTiO_3$ calcinado nas temperaturas de 750, 850 e 950°C, por 3 horas 45

Tabela 4: Parâmetro de rede e volume de célula do $SrTiO_3$ obtido nas temperaturas de 750°C, 850°C e 950°C 45

Tabela 5: Posições de Wyckoff e atômicas para o $SrTiO_3$ 46

Tabela 6: Distância interatômicas das ligações Ti-O em função da temperatura de calcinação do $SrTiO_3$ 47

Tabela 7: Fator de tolerância dos pós de $SrTiO_3$ e $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ 48

Tabela 8: Tamanhos médio de Cristalitos dos pós de $SrTiO_3$ e $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ calcinados na temperatura de 750°C 49

Tabela 9: Tamanhos médio de Cristalitos dos pós de $SrTiO_3$ e $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ calcinados na temperatura de 850°C 50

Tabela 10: Tamanhos médio de Cristalitos dos pós de $SrTiO_3$ e $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ calcinados na temperatura de 950°C 50

Tabela 11: Atribuição de bandas para o $SrTiO_3$ e $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ 55

Tabela 12: Indicadores de Hammett e mudança de coloração em função do pH 61

Tabela 13: Tempos de retenção e massa molecular de ésteres etílicos 69

Tabela 14: Rendimento da reação de transesterificação na presença dos catalisadores $SrTiO_3$ e do $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$, calcinados na temperatura de 750°C 85

Tabela 15: Rendimento da reação de transesterificação na presença dos catalisadores $SrTiO_3$ e do $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$, calcinados na temperatura de 850°C 86

Tabela 16: Rendimento da reação de transesterificação na presença dos catalisadores $SrTiO_3$ e do $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$, calcinados na temperatura de 950°C 86

LISTA DE SÍMBOLOS

A – Cátion A

B – Cátion B

X – Ânion X

O – Ânion Oxigênio

NC – Número de Coordenação

rA – Raio iônico do cátion A

rB – Raio iônico do cátion B

rO – Raio iônico do ânion oxigênio

t – Fator de Tolerância de Goidsmidt

a – Parâmetro de rede a

AC – Ácido Cítrico

M – Metal

EG – Etileno Glicol

n – Número inteiro que determina a ordem de reflexão

d – Distancia interplanar

θ – Ângulo tetra

DRX – Difração de raios X

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

D – Tamanho médio de cristalito

λ – Comprimento de Onda da radiação

β – Largura média a meia altura

Sumário

1. INTRODUÇÃO 17

1.1. Propriedades Catalíticas das Perovskitas 19

1.2. Síntese de Perovskitas 20

1.3. Método Pechini 21

1.4. Síntese do biodiesel 22

1.5. Perovskitas na síntese do biodiesel 23

2. Objetivos 25

2.1 Objetivo geral 25

2.2 Objetivos Específicos 25

3. Materiais e Métodos 26

3.1. Síntese dos Titanatos 26

3.2 Síntese do biodiesel 29

4. Técnicas de Caracterização 31

4.1 Difração de raios X 31

4.2 Refinamento estrutural pelo Método Rietveld 32

4.3 Espetroscopia Vibracional de Absorção na região do infravermelho 33

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura 33

4.5 Determinação da basicidade dos catalisadores usando indicadores de Hammett 34

4.6 Cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas (GC-MS) 34

4.7 Cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID) 35

5. Resultados 36

5.1 Análise por Difração de raios X do $SrTiO_3$ e $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ 36

5.2 Refinamento estrutural do $SrTiO_3$ 41

5.3. Fator de Tolerância dos pós de $SrTiO_3$ e $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ 48

5.4. Evolução do tamanho de cristalito dos pós de $SrTiO_3$ e $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ 49

5.5 Caracterização das ligações química por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho dos pós de $SrTiO_3$ e $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ 52

5.6 Caracterização morfológica dos pós de $SrTiO_3$ e $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ por microscopia eletrônica de varredura 56

5.7 Determinação da basicidade dos catalisadores usando indicadores de Hammett. 61

5.8 Caracterização dos biodieseis por cromatografia gasosa acoplada com espectrômetro de massas (GC-MS) 67

5.9 Caracterização dos biodieseis por cromatografia gasosa por ionização de chama (GC-FID) 75

6. Conclusões..... 90

Referências 91

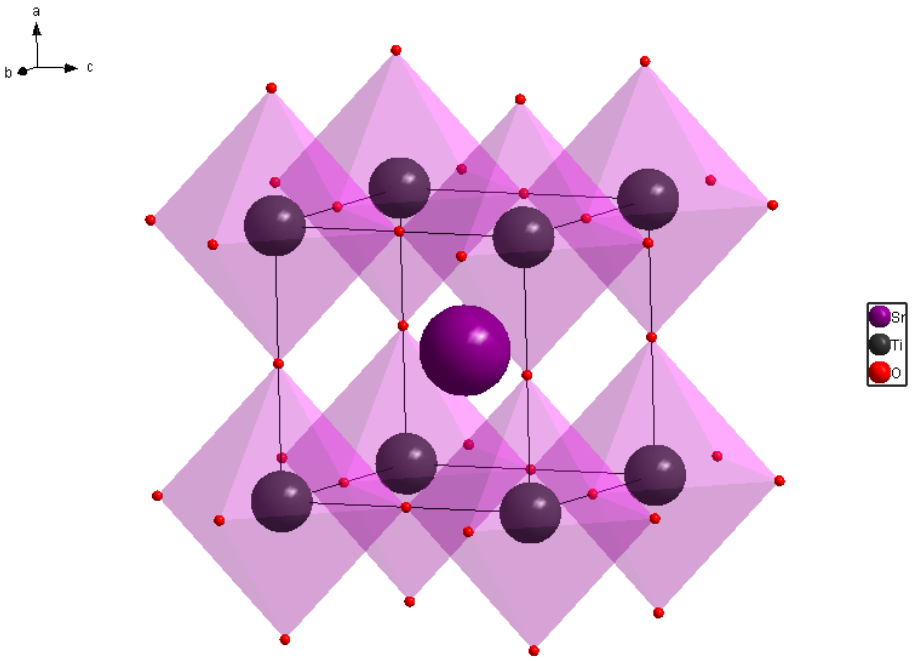
Anexo A – Ficha JCPDS 97

1. INTRODUÇÃO

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

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

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



Fonte: Elaborado pelo Autor

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

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

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

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

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

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

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

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

1.1. Propriedades Catalíticas das Perovskitas

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

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

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

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

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

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

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

1.2. Síntese de Perovskitas

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

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

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

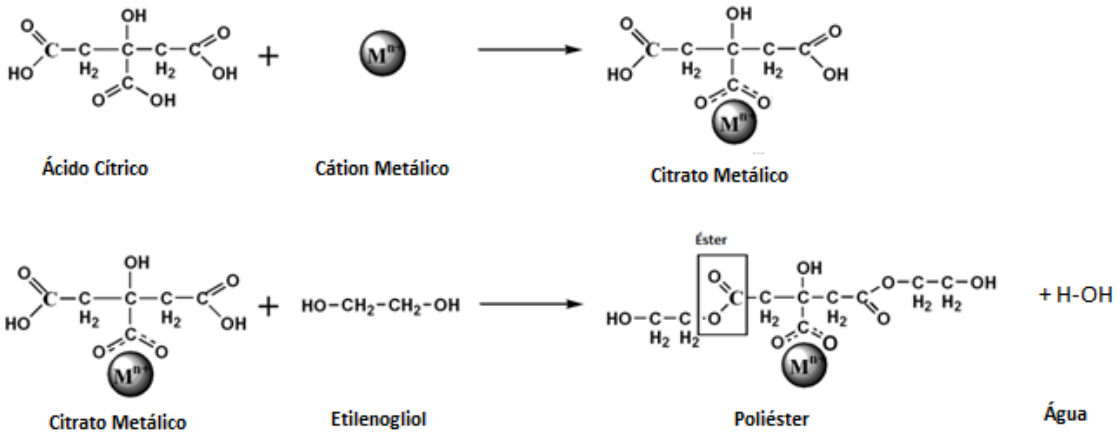
No processamento “sol-gel”, o passo de cristalização ocorre a temperaturas de calcinação muito inferiores às associadas à preparação da mesma fase cristalina através do processo em estado sólido [7]. Uma variedades de métodos sol-gel são usados para preparar perovskitas, incluindo o método Pechini, que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

1.3. Método Pechini

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

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

Figura 2: Principais reações envolvidas no método Pechini.



Fonte: Adaptado da referência [13]

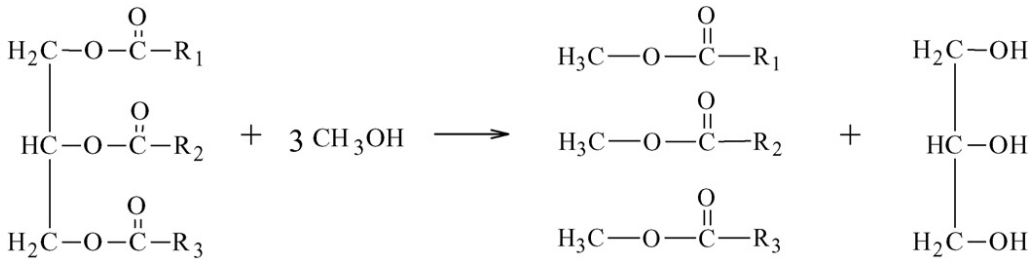
A reação entre o citrato metálico e o etileno glicol começa em temperaturas acima de 100°C, resultando na formação de um gel polimérico de elevada viscosidade, este polímero orgânico ramificado contém os cátions uniformemente distribuídos na rede [14,15]. Na etapa posterior, realiza-se a calcinação deste polímero em temperaturas próximas de 300-350°C, sendo decomposto em CO_2 e H_2O. Ainda nessa etapa, a matéria orgânica não foi totalmente decomposta. A calcinação em temperaturas elevadas acima de 500°C promove a decomposição da matéria orgânica residual e cristalização dos produtos na forma de óxido [12].

1.4. Síntese do biodiesel

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

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

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



Fonte: Referência [22]

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

Em relação à catálise homogênea, as vantagens são técnicas e ambientais, uma vez que facilitam a purificação dos monoésteres alquílicos. Permite ainda, a reciclagem do catalisador sólido ao longo de sua vida útil, minimizando a geração de efluentes. Em termos comparativos, facilita também a extração e a purificação da glicerina [24]. Vários sólidos têm sido propostos como catalisadores em potencial para a síntese do biodiesel. O desempenho destes materiais como catalisadores está naturalmente relacionado com a natureza dos sítios ácidos ou básicos encontrados nestes materiais.

Entretanto, apesar de ser muito promissora a tecnologia do biodiesel, ainda existem vários desafios científicos e tecnológicos para serem superados. Dentre esses desafios encontra-se a necessidade do desenvolvimento de novos catalisadores eficientes, sustentáveis, seletivos e baratos. O uso de metais não tóxicos e sistemas catalíticos eficientes e recicláveis têm sido um grande desafio [24].

1.5. Perovskitas na síntese do biodiesel

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

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

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

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

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

Em nosso grupo de pesquisa, LaCCeF, já foi realizado uma investigação da síntese do biodiesel a partir da perovskita, $Sr_{1-x}K_xTiCu_{x/2}O_3$, preparado pelo método Poliol Modificado. O catalisador $Sr_{0,5}K_{0,5}TiCu_{0,25}O_3$ foi o mais eficiente para a obtenção do biodiesel apresentando uma elevada conversão em torno de 99%, com 15% em massa de catalisador, tempo de 8 horas e uma razão molar de 40:1 álcool/óleo. O estudo gerou uma patente para os autores F. Stort, M. A. L. Nobre, S. Lanfredi, intitulada em "Processo de obtenção de catalisadores heterogêneos e produto obtido" [31].

Também no grupo, já foi feito uma análise do potencial catalítico do titanato de cálcio dopado com cobre e potássio, $Ca_{0,5}K_{0,5}TiCu_{0,25}O_3$ na síntese do biodiesel a partir do óleo de soja e etanol, na razão molar de 40:1, temperatura de reação de 78°C, tempo de 8 horas e 15% em massa de catalisador. O rendimento da reação foi de 97%, considerado um material promissor para a síntese do biodiesel [32].

2. Objetivos

2.1 Objetivo geral

Como principal objetivo deste trabalho, têm-se a sintetizar e estudar as propriedades estruturais e espectroscópicas do $SrTiO_3$ e $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ de estrutura perovskita, obtidos via Método Pechini, visando investigar o potencial catalítico destes materiais na produção do biodiesel a partir de óleo vegetal via rota etílica.

2.2 Objetivos Específicos

Têm-se como objetivos específicos deste trabalho:

- Sintetizar os pós cerâmicos de $SrTiO_3$ e $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ pelo Método Pechini, onde $x = 0{,}10 \leq x \leq 0{,}50$ e $y = 0{,}05$;

- Caracterizar estruturalmente os pós por Difração de raios X e cálcular o tamanho médio de cristalito em função da temperatura de calcinação.
- Estudar os parâmetros cristalográficos por refinamento utilizando o método Rietveld e construção da célula unitária, utilizando-se o programa Diamond para o $SrTiO_3$.
- Analisar as ligações químicas utilizando-se a espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

- Analisar o potencial catalítico dos pós na produção do biodiesel a partir do óleo de soja e etanol, visando investigar o efeito da temperatura de calcinação no rendimento da reação.

- Identificar os ésteres etílicos por cromatografia gasosa acoplado com um espectrômetro de massas (GS-MS).

- Determinar o rendimento da reação de transesterificação entre o óleo de soja e etanol por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID).

- Determinar a basicidade dos catalisadores usando indicadores de Hammett.

3. Materiais e Métodos

3.1. Síntese dos Titanatos

Neste trabalho foi utilizado o Método Pechini para a síntese dos pós de $SrTiO_3$ e $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$, onde $x = 0,10 \leq x \leq 0,50$ e $y = 0,05$, totalizando 6 amostras. Os reagentes precursores utilizados para a síntese estão listados na tabela 1.

Tabela 1 – Reagentes Precursores utilizados para a síntese dos pós de $SrTiO_3$ e $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$.

Reagente	Fórmula Linear	Pureza (%)	Fabricante
Nitrato de Estrôncio	$Sr(NO_3)_2$	99	Synth
Isopropóxido de Titânio (IV)	$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$	97	Sigma-Aldrish
Nitrato de Potássio	KNO_3	99	Synth
Óxido de Cobre	CuO		Synth
Ácido Cítrico	$HOC(COOH)(CH_2COOH)_2$	99,5	Synth
Etileno Glicol	$HOCH_2CH_2OH$	99,5	Cinética
Ácido Nítrico 65%	HNO_3	98%	Synth

Fonte: Elaborado pelo Autor

Nitratos, isopropóxido e óxidos foram utilizados como precursores dos metais, o ácido cítrico foi utilizado como agente quelante e o etileno glicol utilizado como agente polimerizante. As quantidades molares de ácido cítrico e metal (AC:M) foram de 4:1 e a razão mássica de ácido cítrico e etileno glicol (AC:EG) foi de 60/40%.

O isopropóxido de titânio foi solubilizado em um béquer contendo água e ácido cítrico, em agitação constante e aquecimento, sob temperatura de 80°C. Após a completa solubilização do isopropóxido de titânio e formação do citrato de titânio, uma solução límpida é observada. Em seguida, os demais reagentes precursores foram

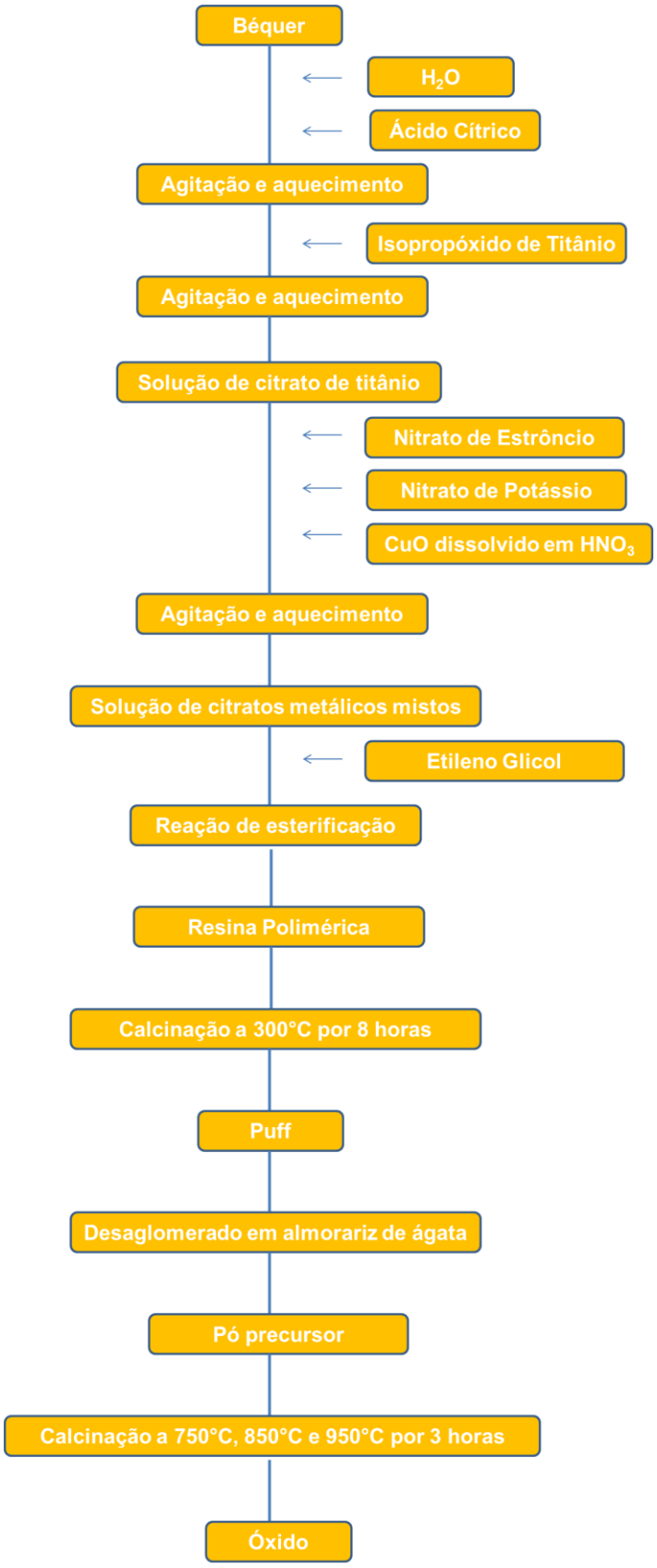
adicionados. O óxido de cobre foi dissolvido em uma pequena quantidade de ácido nítrico concentrado (14,4 mol/L). Em seguida, o etileno glicol é adicionado e a temperatura foi elevada para 120°C.

O aumento da temperatura facilita a eliminação da água e promove a reação de esterificação entre os citratos metálicos mistos e o etileno glicol. A temperatura da reação foi elevada para 150°C e um gel polimérico de alta viscosidade e coloração marrom foi obtido. Esse gel polimérico foi calcinado em um forno tipo Mufla na temperatura de 300°C por 8 horas em atmosfera de ar. O produto resultante da calcinação é conhecido como resina expandida ou "puff", formada devido o aprisionamento de gases H_2O e CO_2 provenientes da decomposição térmica da resina polimérica.

Esse "Puff" foi desaglomero utilizando um almofariz de ágata e o pó foi passado por uma peneira de 325 mesh. Este pó é designado como pó precursor, e foi calcinado nas temperaturas de 750°C, 850°C e 950°C por 3 horas em atmosfera de ar, para formação dos óxidos cristalinos de estrutura perovskita.

O fluxograma do procedimento experimental é mostrado na Figura 4 abaixo:

Figura 4: Fluxograma do procedimento experimental para a síntese dos óxidos



Fonte: Elaborado pelo Autor

3.2 Síntese do biodiesel

Os reagentes precusrores utilizados para a síntese do biodiesel foram o óleo de soja comercial (COAMO) e alcool etílico absoluto (CINÉTICA,99,8%). A relação molar de óleo de soja e catalisador utilizado foi de 40:1. Os cálculos foram realizados partindo de 5 ml de óleo de soja. A reação pode ser representada pela equação química abaixo:

$$1\ mol\ de\ óleo + 40\ mol\ de\ etanol\ \leftrightarrow 3\ mol\ de\ ésteres + 1\ mol\ de\ glicerol$$

A partir da equação da densidade, é possivel rearranjar esta equação e determinar a massa de óleo de soja. A massa do óleo foi determinada utilizando a equação (3):

$$m = d\ x\ V \tag{3}$$

em que, d é a densidade do óleo (0,89 g/ml), V é o volume de óleo (ml) e m é a massa de óleo (g). A massa de óleo de soja calculada foi de 4,45 gramas. A partir da massa do óleo é possível calcular, o número de mols de óleo, utilizando a equação (4):

$$n = \frac{m}{MM} \tag{4}$$

A massa molar do óleo de soja utilizada foi de 873 g/mol e o número de mols de óleo calculado foi de $5{,}0974 \times 10^{-3}$ mols. A partir da relação estequiométrica da reação de 1 mol de óleo de soja para 40 mols de etanol, podemos multiplicar o número de mols de óleo calculado por 40 e encontramos o número de mols de etanol, igual a 0,2039 mols. Utilizando a equação (4) e substituindo os valores (MM do etanol = 46,07 g/mol) e pelo número de mols de etanol, determinou-se a massa de etanol, igual a 9,3967 g.

A partir da equação (3) e substitindo os valores (d do etanol=0,79 g/ml) e a massa de etanol, foi possivel determinar o volume de etanol, igual a 11,89 ml. A proporção em massa de catalisador com relação a massa do óleo de soja utilizada foi de 15%, sendo igual a 0,6675 g de catalisador.

As quantidades experimentais utilizadas para a síntese do biodiesel foi de 5 ml de óleo de soja, 12 mol de álcool e a massa de catalisador foi de 0,6675 g. Os materiais sintetizados pelo método Pechini, tais como $SrTiO_3$ e $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$, onde $x = 0{,}10 \leq x \leq 0{,}50$ e $y = 0{,}05$, calcinados na temperatura de 750, 850 e 950°C foram testados

como catalisadores para a síntese do biodiesel, totalizando 18 testes catalíticos. Também foi feito um teste catalítico nas mesmas condições com as fases secundárias CuO e $K_2Ti_8O_{17}$, para verificar se estes materiais apresentam atividade catalítica.

A síntese foi realizada em um reator autoclave da Parr Instrumentos, modelo 4843, pertencente ao Laboratorio de Química Orgânica Fina (LQOF), coordenado pelo Prof. Dr. Eduardo González. O reator possui com um recipiente de aço, sistema de agitação mecânica e termopar. Os reagentes foram adicionados no recipiente e sem seguida, fechou-se o sistema e progamou-se o controlador com a temperatura desejada.

A temperatura utilizada foi de 80°C e a contagem do tempo foi iniciada após o sistema atingir a temperatura desejada. O tempo reacional foi de 8 horas e velocidade de agitação foi de 1000 rpm.

A Figura 5 mostra o reator Parr utilizado para síntese do biodiesel.

Figura 5: Reator Parr do LQOF.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Após o atingir o tempo de 8 horas, o sistema doi desligado e a manta de aquecimento abaixada. Após o resfriamento do sistema, a mistura reacional foi centrifugada por 10 minutos com 3000 rpm, para retirada total das partículas.

Em seguida, a mistura reacional sem catalisador foi rotaevaporada para eliminação do etanol, utilizando um rotaevaporador à vácuo, percentence ao laboratório de Química Orgânica Fina Coordenado (LQOF), coordenado pelo Prof. Dr. Eduardo González.

A Figura 6 mostra o rotaevaporador àvacuo utilizado para retirada do álcool do biodiesel.

Figura 6: Rotaevaporador à vacuo do LQOF.



Fonte: Elaborado pelo Autor

4. Técnicas de Caracterização

4.1 Difração de raios X

A técnica de difração de raios X é utilizada para determinação do arranjo atômico e da estrutura dos materiais. O espaçamento d dos planos de difração é da ordem do comprimento de onda dos raios X. Então, para um cristal com dado espaçamento d (espaçamento interplanar) e para um determinado comprimento de onda, as várias ordens 'n' de reflexão ocorrem apenas nos valores precisos do ângulo θ, que satisfaz a lei de Bragg, equação (5) abaixo [33,34]:

$$n\lambda = 2d\,\mathrm{sen}\theta \qquad (5)$$

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

Essa técnica pode ser utilizada para identificação de materiais, pois o padrão de difração de raios X é característico do material. Além disso, cada material em uma mistura produz seu padrão de difração independente dos outros, permitindo uma análise qualitativa e quantitativa de um material.

O uso desta técnica também permite a determinação do tamanho médio de cristalito. O tamanho médio de cristalito será estimado pela equação de Scherrer, usando o software Jade 8 Plus [35]. Os fatores instrumentais serão corrigidos utilizando o padrão de Si (silício).

A equação de Scherrer é dada por:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta cos\theta} \quad (6)$$

em que, D é o tamanho médio de cristalito, *K* é uma constante de proporcionalidade que depende da simetria de reflexão (para pós, utiliza-se *K*=0,9), λ é o comprimento de onda da radiação de Cu (1,5406 Å), β é a largura média a meia altura (FWHM) do pico corrigida e θ é o ângulo correspondente à difração.

As amostras de $SrTiO_3$ e $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ calcinadas em diferentes temperaturas foram caracterizadas pela técnica de difração de raios X, utilizando difratômetro SHIMADZU modelo XRD-6000, com fonte de radiação Cu $K\alpha_1$(λ = 1,54060 Å), operando-se a 40 kV e 30 mA, no intervalo de 5° ≤ 2θ ≤ 80°, com velocidade de varredura de 1,00°/min, passos de 0,02° e tempo por passo igual a 1,20 s. As fendas de divergência e espalhamento utilizadas foram de 1,00° e a fenda de recebimento de 0,30 mm. O equipamento pertence ao Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais/LaCCeF.

4.2 Refinamento estrutural pelo Método Rietveld

Neste método, um perfil de difração de raios X é ajustado ao obtido experimentalmente, através do refinamento de vários parâmetros (estrutura, fatores de escala, posições atômicas, radiações de fundo, etc.) pelo método dos mínimos quadrados. Considera-se o melhor resultado aquele que fornece um difratograma de raios X calculado, próximo ao observado, ou seja, que forneça o menor índice de R_{wp}, que pode ser definido pela equação (7) [36,37]:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_i w_i y_{io}^2} \right]^{1/2} \quad (7)$$

em que *wi* é o peso atribuído para cada passo de intensidade, indica a concordância com o modelo adotado ($w_i = 1/y_{io}$), onde y_{io} é a intensidade observada e y_{ic} é a intensidade calculada. Outros índices são calculados para predizer a qualidade do refinamento, como R_e, que é o valor estatisticamente esperado para o R_{wp} e o X^2 que compara o valor de R_{wp} obtido no refinamento com o R_e esperado [34].

Os parâmetros estruturais para o $SrTiO_3$ investigado neste trabalho foram determinados pelo método de Rietveld utilizando a plataforma Winplotr da Suite Full Proff. A modelagem dos picos foi feita utilizando a função Pseudo-Voigt. Os valores dos parâmetros de rede, coordenadas atômicas, ocupação relativa dos sítios e grupo espacial foi retirado da ficha CIF do $SrTiO_3$, disponível em Crystalography Open Data (COD).

4.3 Espetroscopia Vibracional de Absorção na região do infravermelho

A espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR) foi utilizada para monitorar a evolução das bandas dos óxidos investigados. Foi utilizado um espectrômetro da marca Shimadzu, modelo IRAffinity-1, equipado com suporte para partilhas de KBr e célula com janela de KBr para medidas em amostras sólidas. As medidas foram feitas no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1}. O equipamento pertence a Central de Laboratórios de Química da FCT/UNESP.

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise da morfologia dos pós foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscópio modelo Carls Zeiss EVO LS15, operando a 30 kV, utilizando detector de elétrons secundários em alto vácuo e temperatura constante. As amostras foram depositadas em uma fita dupla face de carbono e foram recobertas com

um fino filme de ouro via Sputerring. O equipamento pertence ao LabMev da FCT/UNESP.

4.5 Determinação da basicidade dos catalisadores usando indicadores de Hammett

A determinação da basicidade dos catalisadores $SrTiO_3$ e $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$, sintetizados pelo método Pechini foi realizada utilizando indicadores de Hammett, com diferentes valores de pKa.

Os indicadores de Hammett utilizados foram: alaranjado de metila, vermelho neutro, azul de timol, fenolftaleína e alizarina. Preparou-se uma solução indicadora de concentração 0,1 mg/ml em metanol de cada indicador de Hammett. Pesou-se 0,005 g de indicador e transferiu-se para um balão volumétrico de 50 ml, completou-se o volume com metanol e homogeneizou-se.

Utilizou-se 0,15 g de catalisador e 2 ml de solução indicadora 0,1 mg/ml. Os testes foram realizados para todos os catalisadores preparados, tais como $SrTiO_3$ e $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$, calcinados na temperatura de 750°C, 850°C e 950°C, totalizando 90 ensaios.

4.6 Cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas (GC-MS)

Para identificação dos ésteres etílicos presente no biodiesel foi utilizado à técnica de cromatografia gasosa acoplado com espectrômetro de massa (GC-MS). Utilizou-se o cromatógrafo gasoso equipado com a coluna Rtx-Wax (30 mm de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 μm de espessura) sendo o detector um espectrômetro de massas com ionização por elétrons.

Os parâmetros para o cromatógrafo otimizados utilizados para as análises foram: gás de arraste na coluna: Hélio; temperatura do injetor: 250ºC; 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: 34,3 cm/seg. Temperatura inicial do forno: 180ºC; Rampa de aquecimento do forno: 180ºC por 5 minutos, aquecimento até 203ºC em uma taxa de 5ºC/min, isoterma

de 2 minutos, aquecimento até 204ºC em uma taxa de 1ºC/min, isoterma de 1 minuto, aquecimento até 217ºC em uma taxa de 5ºC/min, isoterma de 3 minutos, totalizando 19,20 min de análise. Os parâmetros para o espectrômetro de massas foram: Temperatura da interface: 250ºC; Temperatura da câmara de ionização: 280ºC; Tempo de corte do solvente: 2 min; Tempo inicial: 3 min; Tempo final: 35,4 min; Modo de aquisição: Scan; Velocidade de Scan: 1000. Faixa de leitura de massas: de m/z 40 a 500 [38]. As amostras de biodieseis foram previamente diluídas em diclorometano, 50 μL de biodiesel em 1 ml de diclorometano.

O equipamento pertence ao laboratório de Química Orgânica Fina (LQOF).

4.7 Cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID)

A cromatografia gasosa com detector de ionização de chama foi utilizada para determinação do rendimento da reação de transesterificação entre o óleo de soja e etanol. A partir dos cromatogramas das amostras foi determinada a área do pico de Oleato de etila e sua porcentagem relativa. Também foi realizada uma curva analítica de Oleato de etila, a partir de soluções de Oleato de etila diluídas em diclorometano de diferentes concentrações, tais como 12,5; 25,0; 50,0; 75,0 e 100 mmol/L.

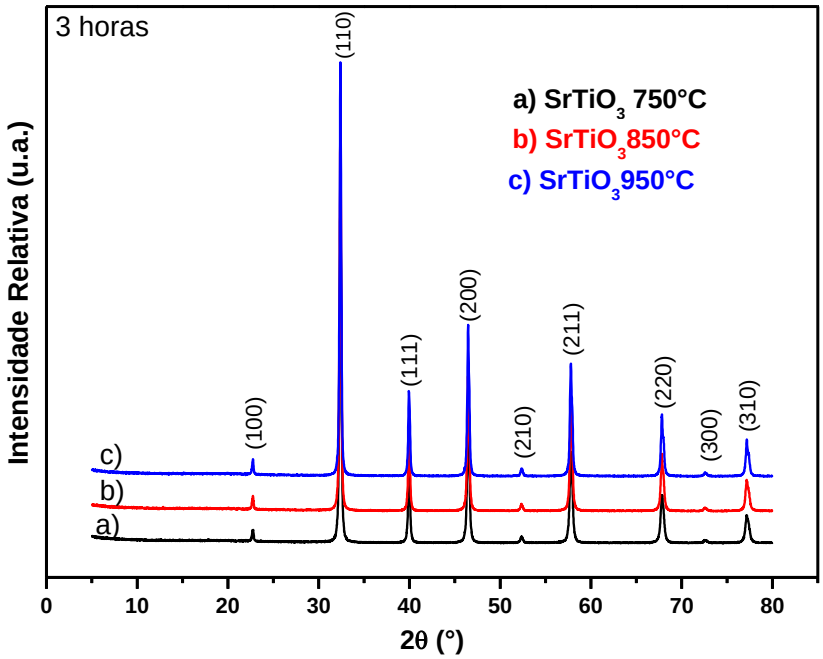
Os cromatogramas de GC-FID foram obtidos em equipamento Shimadzu GC2010® configurado com temperatura de injetor em 250°C, coluna capilar Rtx-Wax® (100% polietilenoglicol, 30 m x 0,25 μm x 0,25 mm). Temperatura inicial do forno: 180ºC; Rampa de aquecimento do forno: 180ºC por 5 minutos, aquecimento até 203ºC em uma taxa de 5ºC/min, isoterma de 2 minutos, aquecimento até 204ºC em uma taxa de 1ºC/min, isoterma de 1 minuto, aquecimento até 217ºC em uma taxa de 5ºC/min, isoterma de 3 minutos, aquecimento até 220ºC em uma taxa de 1ºC/min, isoterma de 2 minutos, aquecimento até 222ºC em uma taxa de 1ºC/min, isoterma de 2 minutos, aquecimento até 223ºC em uma taxa de 2ºC/min, isoterma de 2 minutos e velocidade linear de 45 cm/s utilizando N_2 como gás de arraste. O detector (FID) teve temperatura ajustada em 300°C, utilizando N_2 e ar sintético como gases de queima [38]. Injetou-se 1 μL de amostra para as análises. As amostras de biodieseis foram previamente diluídas em diclorometano, 50 μL de biodiesel em 1 mL de diclorometano. O equipamento pertence ao laboratório Central de Laboratórios de Química da FCT/UNESP

5. Resultados

5.1 Análise por Difração de raios X do $SrTiO_3$ e $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$

As composições das fases dos materiais preparados foram determinadas por difração de raios X. As Figuras 7-12 mostram os difratogramas de raios X a temperatura ambiente das amostras de $SrTiO_3$ e $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$, com x variando de 0,1 a 0,5 e y é igual a 0,05; sintetizadas via Método Pechini calcinadas em três temperaturas diferentes em atmosfera de ar.

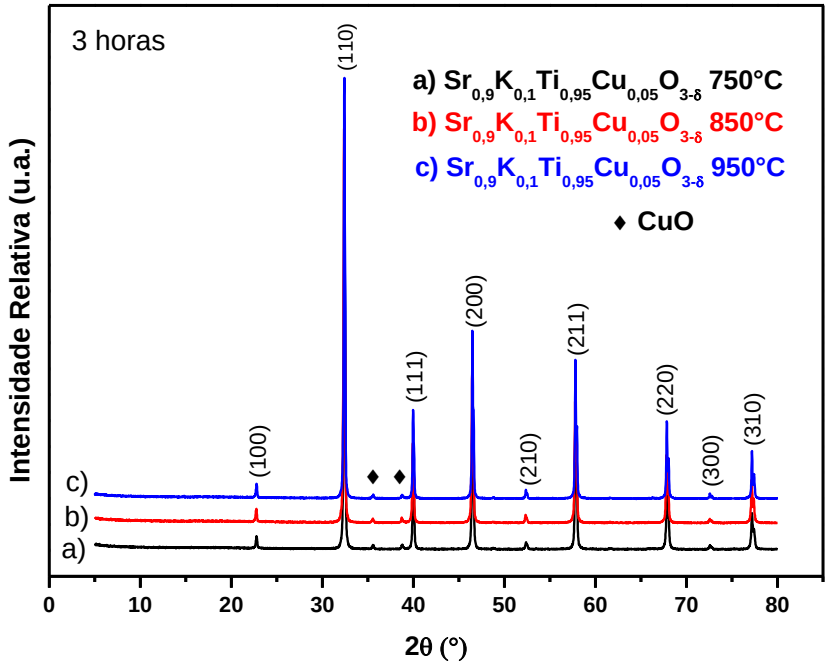
Figura 7: Difratogramas de raios X da amostra $SrTiO_3$ tratado termicamente a 750°C, 850°C e 950°C, por 3 horas.



Fonte: Elaborado pelo Autor

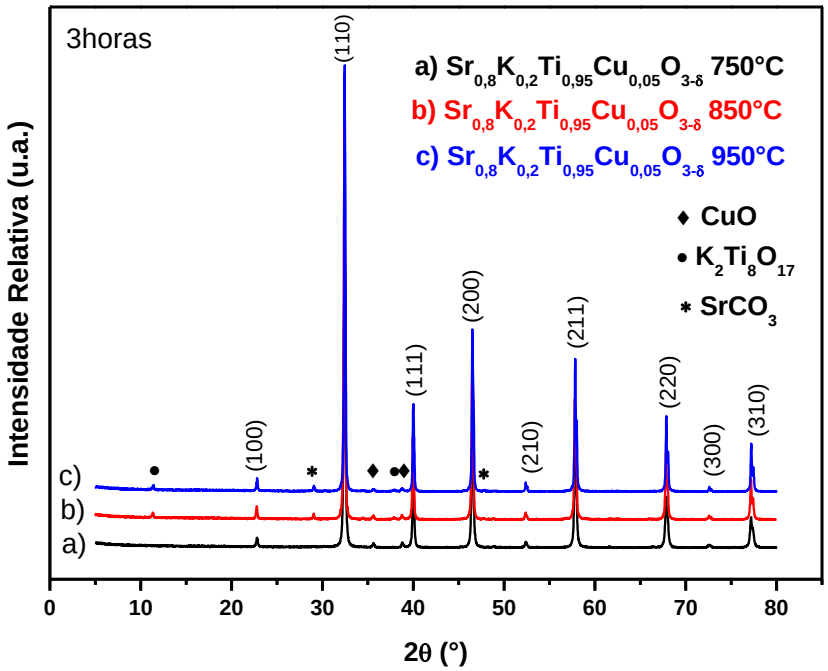
Os difratogramas da Figura 7 mostram a formação da fase $SrTiO_3$ com estrutura perovskita de simetria cúbica. Os valores de distâncias interplanares, intensidade e 2θ dos difratogramas experimental coincidem com os valores listados na ficha JCPDS 35-0734, em anexo. De acordo com os dados desta ficha, a fase $SrTiO_3$ apresenta grupo espacial Pm-3m (221) com parâmetros de rede: a = 3,905 Å e volume de célula unitária igual a 59,55 $Å^3$ [39]. Nenhuma outra fase secundária foi identificada, mostrando que a amostra sintetizada é monofásica.

Figura 8: Difratogramas de raios X da amostra $Sr_{0,9}K_{0,1}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ tratado termicamente a 750°C, 850°C e 950°C, por 3 horas, onde x = 0,1 e y = 0,05.



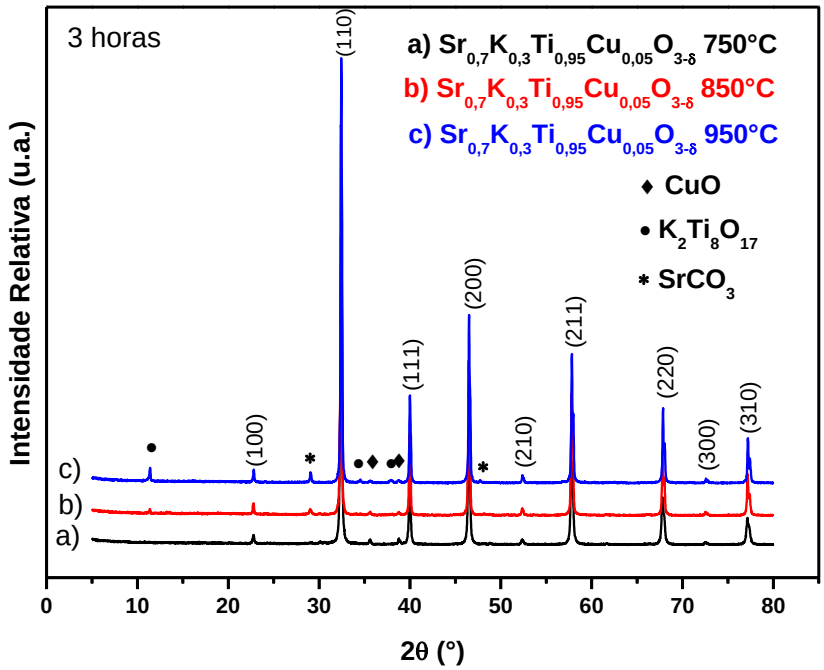
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 9: Difratogramas de raios X da amostra $Sr_{0,8}K_{0,2}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ tratado termicamente a 750°C, 850°C e 950°C, por 3 horas, onde x = 0,2 e y = 0,05.



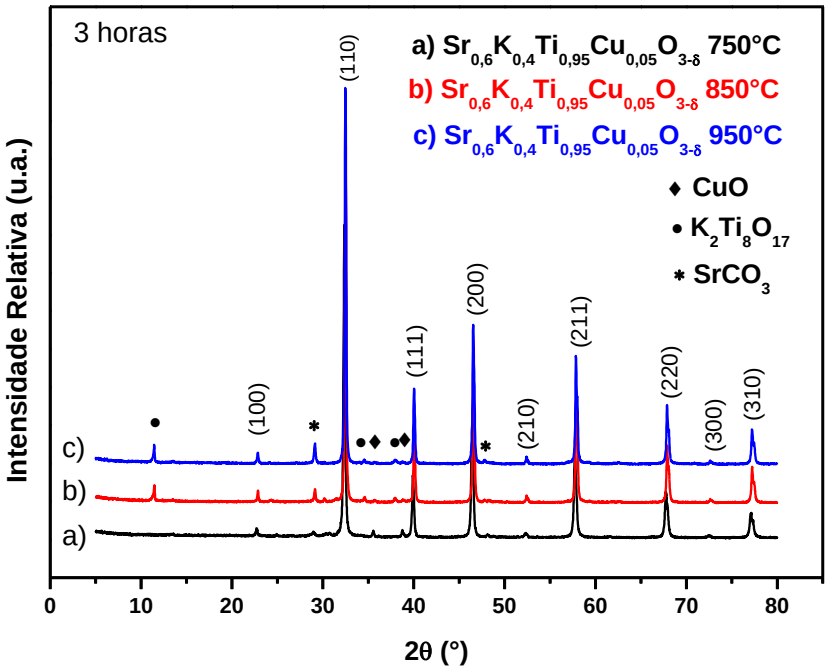
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 10: Difratogramas de raios X da amostra $Sr_{0,7}K_{0,3}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ tratado termicamente a 750°C, 850°C e 950°C, por 3 horas, onde x = 0,3 e y = 0,05.



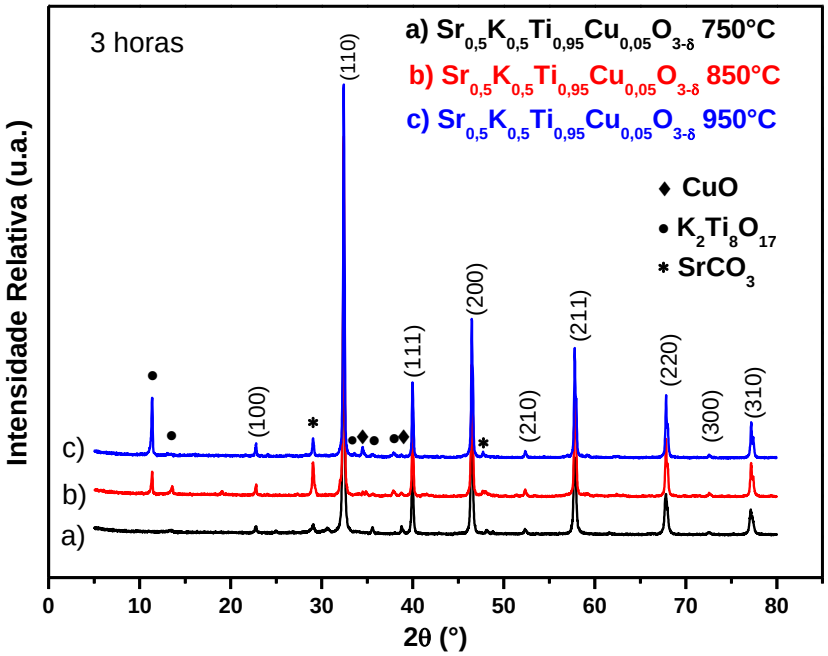
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 11: Difratogramas de raios X da amostra $Sr_{0,6}K_{0,4}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ tratado termicamente a 750°C, 850°C e 950°C, por 3 horas, onde x = 0,4 e y = 0,05.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 12: Difratogramas de raios X da amostra $Sr_{0,5}K_{0,5}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ tratado termicamente a 750°C, 850°C e 950°C, por 3 horas, onde x = 0,5 e y = 0,05.



Fonte: Elaborado pelo Autor

De acordo com a Figura 8, a amostra $Sr_{0,9}K_{0,1}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ apresentou uma fase secundária de CuO. De acordo com as Figuras 9 e 10, as amostras $Sr_{0,8}K_{0,2}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ e $Sr_{0,7}K_{0,3}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ calcinadas a 750°C apresentaram apenas uma fase secundária de CuO. A partir da temperatura de 850°C, picos extras foram observados e relacionadas à formação de fases secundárias de CuO, $K_2Ti_8O_{17}$ e $SrCO_3$. De acordo com as Figuras 11 e 12, as amostras $Sr_{0,6}K_{0,4}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ e $Sr_{0,5}K_{0,5}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ calcinadas a 750°C apresentaram duas fases secundárias relacionadas ao CuO e $SrCO_3$. A partir da temperatura de 850°C, três fases secundárias foram observadas, CuO, $K_2Ti_8O_{17}$ e $SrCO_3$. As fases secundárias de CuO, $K_2Ti_8O_{17}$ e $SrCO_3$ foram identificadas pelas fichas, JCPDS: 80-1917, JCPDS: 41-1100 e JCPDS: 05-0418, respectivamente, em anexo.

Observou-se um aumento da cristalinidade da fase principal de $SrTiO_3$ com o aumento da temperatura de calcinação em todos os difratogramas. Também identificou-se uma diminuição da intensidade das linhas de difração em 2θ = 35,50 e 38,74 com a temperatura, indicando um aumento da solubilidade do cátion cobre no sítio B da

estrutura perovskita, mostrados nas Figuras 8-12. Entretanto, um efeito oposto foi observado para o cátion potássio. Um aumento dos picos referentes à fase secundária de $K_2Ti_8O_{17}$ foi observado em função da temperatura de calcinação, indicando uma menor solubilidade do cátion potássio no sítio A da estrutura perovskita, mostrados nas Figuras 8-12.

Comparando os difratogramas de raios X das amostras $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ sintetizadas neste trabalho pelo método Pechini com a literatura, é possível encontrar apenas um artigo do material com estequiometria $Sr_{0,8}K_{0,2}Ti_{0,9}Cu_{0,1}O_{3.}$ Este material foi sintetizado pelo método sol-gel usando H_2O_2, ácido cítrico, isopropóxido de titânio e sais de nitrato de Sr, K e Cu. O difratograma de raios X do $Sr_{0,8}K_{0,2}Ti_{0,9}Cu_{0,1}O_3$ mostrou a formação fase principal de $SrTiO_3$ e também a presença de fase secundárias, identificadas como TiO_2 (rutila), $SrCO_3$. Os autores do artigo não identificaram picos extras relacionados à fase de CuO, na qual o cobre pode estar completamente incorporado na rede do $SrTiO_3$ ou o tamanho de partícula de CuO é muito pequena e não foi detectada pelo equipamento [40].

De acordo com um estudo que investigou a solubilidade do cobre no sítio B do $SrTiO_3$, o limite de solubilidade do cobre é inferior a 0,06 mol no sistema $Sr_1Ti_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$ sintetizado pelo método Pechini, que foi quantificado por refinamento estrutural utilizando o método de Rietveld [41]. Com relação ao limite de solubilidade do potássio no sítio A do $SrTiO_{3,}$ estudos por difração de raios X mostram a 0,2 mol de potássio não podem ser completamente incorporados na rede, sendo observado picos extras de K_2O [42]. Entretanto, outro artigos com o sistema $Sr_{1-x}K_xTiO_3$ não observaram a presença de picos extras relacionados ao potássio até x igual 0,3 mol [43, 44, 45, 46].

A segregação de cátions em óxidos de estrutura perovskita é impactada por uma combinação de fatores relacionados à natureza dos materiais e às condições ambientais. Com relação à natureza dos materiais, podem ser incluídos: cátion não estequiométrico, a espécie dopante e cristalinidade. As condições ambientais, como: ambiente de gás, temperatura, histórico de temperatura e polarização elétrica também influenciam no processo de segregação de cátions [47].

A carga e o raio iônico dos cátions dopantes influenciam nesse processo de segregação. De modo geral, cátions dopantes com menor carga e maior raio iônico são mais preferenciais para ocorrer segregação [47]. Neste trabalho, o cátion dopante Cu^{2+}

possui raio iônico igual a 0,73 Å, que é maior que o raio iônico do Ti^{4+} igual a 0,65 Å, bem como o raio do cátion dopante K^{+} igual a 1,64 Å, que é maior que o raio iônico do Sr^{2+} igual a 1,44 Å. O cobre possui uma solubilidade limitada no sítio B, principalmente devido à magnitude da diferença de carga, duas vezes menor que a do titânio. O potássio possui uma solubilidade no sítio A maior, devido menor diferença de carga, de apenas uma unidade.

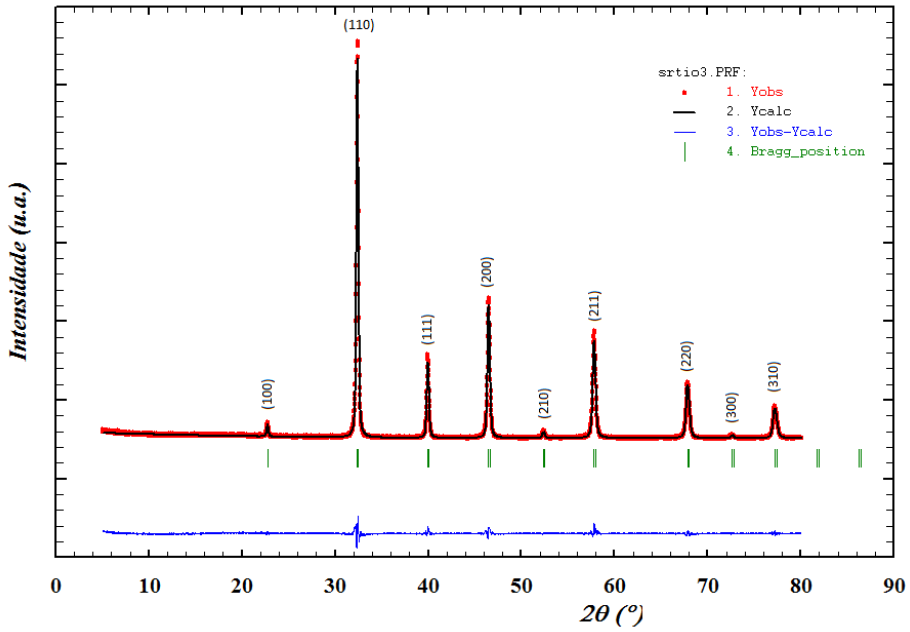
A deficiência de cátions tem uma forte influência em óxidos de estrutura perovskita. A deficiência de cátions no sítio A suprime a segregação de cátions neste sítio, promovente a segregação de cátions no sítio B, permitindo mais espaço livre na rede e reduzindo a energia elástica. Já a deficiência de cátions no sítio B, promove à segregação de cátions no sítio A [47]. Este fenômeno pode ser usado para explicar a formação das fases secundárias observadas. Em ambos os sítios da perovskita, estão ocorrendo segregação de cátions, segregação de cátions K^{+} do sítio A e segregação de cátions Ti^{4+} do sítio B, fazendo que ocorra uma reação entre os cátions para formação de outra fase, identificada nos difratogramas, como sendo $K_2Ti_8O_{17.}$

Além de fatores relacionados à composição do material, a cristalinidade dos materiais também pode influenciar no processo de segregação. De modo geral, foi observado que materiais com maior cristalinidade, apresentaram maior nível de segregação de cátions na superfície. [47]. Neste trabalho, também foi possível observar uma maior nível de segregação de fase com o aumento da temperatura de calcinação.

5.2 Refinamento estrutural do $SrTiO_3$

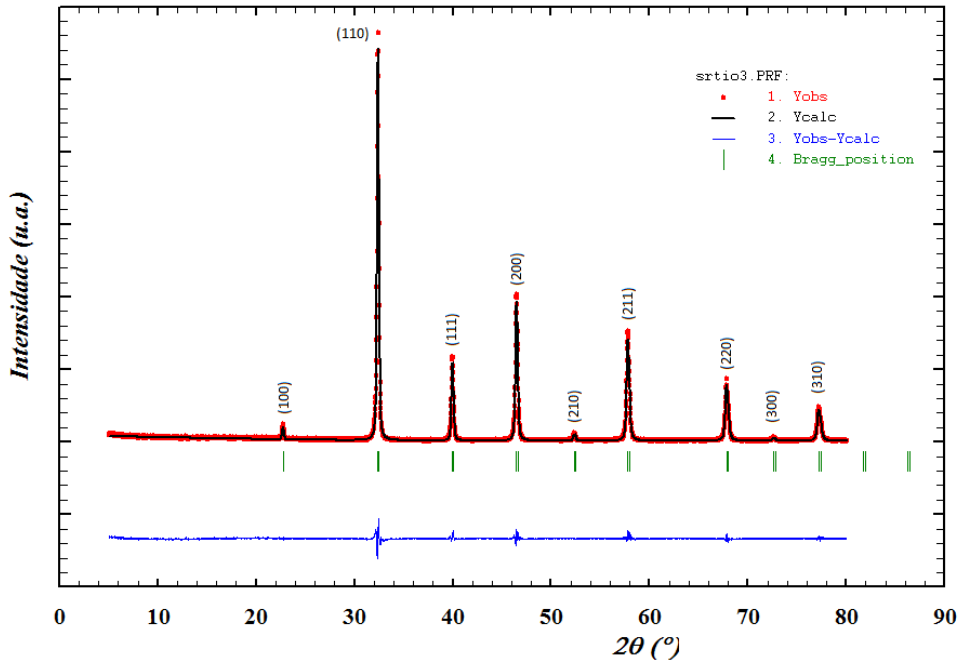
Os parâmetros estruturais do $SrTiO_3$ foram determinados pelo método Rietveld, utilizando a plataforma WinPlotr da Suite Fullprof [48]. A difração de raios X foi indexada com base na unidade de célula cúbica. Os refinamentos foram realizados considerando o grupo espacial Pm-3m (221). As Figuras 13-15 mostram os difratogramas de raios X com refinamento estrutural pelo método de Rietveld do $SrTiO_3$ calcinado nas temperaturas de 750°C, 850°C e 950°C.

Figura 13: Difratograma com refinamento estrutural pelo método de Rietveld do $SrTiO_3$ calcinado a 750°C, por 3 horas, em atmosfera de ar.



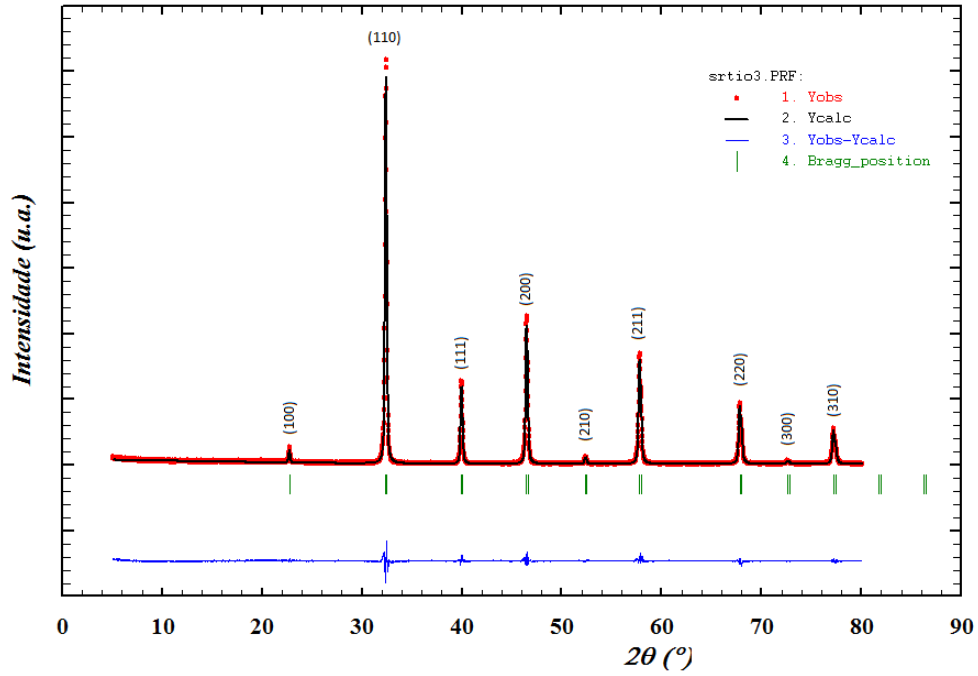
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 14: Difratograma com refinamento estrutural pelo método de Rietveld do $SrTiO_3$ calcinado a 850°C por 3 horas, em atmosfera de ar.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 15: Digratograma com refinamento estrutural pelo método de Rietveld do $SrTiO_3$ calcinado a 950°C por 3 horas, em atmosfera de ar.



Fonte: Elaborado pelo Autor

A tabela 2 mostra os dados estruturais e índices de refinamento do $SrTiO_3$ calcinado a 750°C.

Tabela 2: Dados estruturais e índices de refinamento do $SrTiO_3$ calcinado a 750°C por 3 horas.

Dados Cristalográficos	
Temperatura de Calcinação	750°C
Sistema Cristalino	Cúbico
Grupo espacial	Pm-3m (221)
a = b = c [Å]	3,904413
V [$Å^3$]	59,521
Dados Experimentais	
Temperatura (°C)	20
[CuK_α] [Å]	1,5418
Monocromador	Graphite
Intervalo de medida (deg)	$15° \leq 2\theta \leq 80°$
Passo (º 2θ)	0,02
Tempo de integração (s)	1,20
Índices de Refinamento	
Programa	FullProf
Número de parâmetros independentes	15
Função para nível de fundo	Polinomial-ordem 6
Função para formato de pico **($H2 = U\ tan2\Theta + V\ tan\Theta + W$)**	Pseudo-Voigt
U	0,177592
V	-0,012218
W	0,043372

Fonte: Elaborado pelo Autor

Os principais índices de refinamento obtidos para o $SrTiO_3$ calcinado nas temperaturas de 750, 850 e 950°C por 3 horas, são listados na tabela 3.

Tabela 3: Principais índices de refinamento obtidos para o $SrTiO_3$ calcinado nas temperaturas de 750, 850 e 950°C, por 3 horas.

	Temperatura de Calcinação (°C)		
Índices de Refinamento	**750**	**850**	**950**
R_{Bragg} (%)	2,10	2,00	2,26
R_F (%)	1,52	1,61	1,63
$_cR_p$ (%)	8,00	7,95	7,50
$_cR_{wp}$ (%)	11,20	11,30	11,10
χ^2	2,79	3,11	3,49

Fonte: Elaborado pelo Autor

De acordo com a Tabela 3, uma pequena diminuição da qualidade do refinamento com o aumento da temperatura de calcinação foi obtida, o qual pode ser aferido pelo índice χ^2. Entretanto, uma boa correlação do ajuste de perfil, entre a curva teórica (2.Ycal) e a curva experimental (1.Yobs) foi obtida para o $SrTiO_3$, confirmando a formação da fase. Os índices de R_{Bragg} encontrados são baixos o que indica pouca desordem a longo alcance.

A Tabela 4 lista a evolução do parâmetro de rede (a) e do volume da célula unitária do $SrTiO_3$ em função da temperatura de calcinação.

Tabela 4: Parâmetro de rede e volume de célula do $SrTiO_3$ obtido nas temperaturas de 750°C, 850°C e 950°C.

Temperatura de Calcinação (°C)	**a (Å)**	**Volume de Célula ($Å^3$)**
750	3,90441(12)	59,521(3)
850	3,90426(11)	59,514(3)
950	3,90407(10)	59,505(3)

Fonte: Elaborado pelo Autor

De acordo com a Tabela 4, os parâmetros cristalográficos, parâmetro de rede (a) e o volume de célula unitária do $SrTiO_3$ apresentaram uma insignificante diminuição em função da temperatura de calcinação. O parâmetro de rede (a) do $SrTiO_3$ obtido via método Pechini é próximo do reportado da ficha CIF [49]. A pequena diferença encontrada pode ser resultante de tensões ou um pequeno desvio da estequiometria [50].

A Tabela 5 mostra as posições Wyckoff e posições atômicas para o $SrTiO_3$.

Tabela 5: Posições de Wyckoff e atômicas para o $SrTiO_3$.

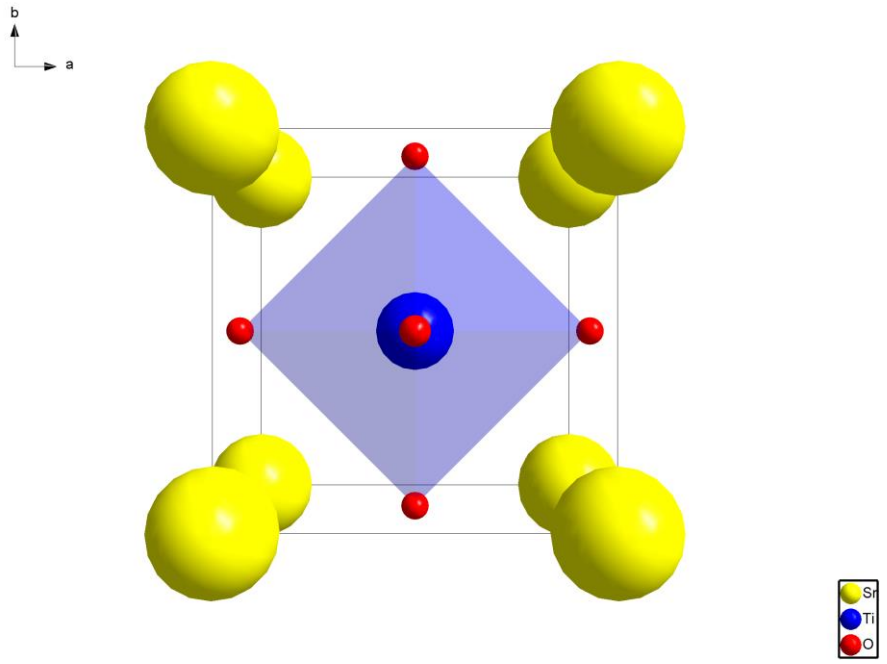
Átomo	Número de Oxidação	Wyck	sítio	x	y	z
Sr	+2	1a	m-3m	0	0	0
Ti	+4	1b	m-3m	1/2	1/2	1/2
O	-2	3c	4/mm.m	0	1/2	0

Fonte: Elaborado pelo Autor

A partir do refinamento estrutural utilizando o método Rietveld, foram obtidos os parâmetros cristalográficos: parâmetros de rede, grupo espacial e as coordenadas atômicas. A partir destes parâmetros, construiu-se uma representação da estrutura perovskita de $SrTiO_3$, utilizando o programa Diamond versão 3.2 da Crystal Impact.

A Figura 16 mostra a representação esquemática da cela do $SrTiO_3$.

Figura 16: Representação esquemática da célula unitária do $SrTiO_3$ sintetizado neste trabalho.



Fonte: Elaborado pelo Autor

De acordo com a Figura 16, os cátions Sr^{2+} ocupam os vértices da célula unitária cúbica, os cátions de Ti^{4+} ocupam o centro da célula e os ânions oxigênio estão localizados nas posições centrais das faces do cubo. Esta estrutura também pode ser vista como um octaedro de TiO_6 e dodecaedro de SrO_{12}.

A tabela 6 mostra as distâncias interatômicas das ligações Ti-O do sítio octaedro TiO_6 em função da temperatura de calcinação do $SrTiO_3$.

Tabela 6: Distância interatômicas das ligações Ti-O em função da temperatura de calcinação do $SrTiO_3$.

Temperatura de Calcinação (°C)	**Distância Ligação Ti-O (Å)**
750	1,9522(1)
850	1,9521(1)
950	1,9520(0)

Fonte: Elaborado pelo Autor

De acordo com a Tabela 6, a distância de ligação Ti-O não sofreu alterações em seu comprimento.

5.3. Fator de Tolerância dos pós de $SrTiO_3$ e $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$

A tabela 7 lista os valores de fator de tolerância dos pós de $SrTiO_3$ e $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$, calculados utilizando a equação (2):

Tabela 7: Fator de tolerância dos pós de $SrTiO_3$ e $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$

Amostra	Fator de tolerância
$SrTiO_3$	1,0041
$Sr_{0,9}K_{0,1}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$	1,0078
$Sr_{0,8}K_{0,2}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$	1,0149
$Sr_{0,7}K_{0,3}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$	1,0219
$Sr_{0,6}K_{0,4}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$	1,0290
$Sr_{0,5}K_{0,5}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$	1,0361

Fonte: Elaborado pelo Autor

De acordo com a Tabela 7, todos os valores de fator de tolerância calculados para as amostras de $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ são ligeiramente maiores que 1. Para uma perovskita cúbica, tal como o $SrTiO_3$, o fator de tolerância é igual a 1 e representa uma estrutura perovskita ideal, perfeita e sem distorções [51,52].

Podemos notar que os cátions Sr^{2+} e K^{+} ocupando o sítio A, são maiores que os cátions Ti^{4+} e Cu^{2+} ocupando o sítio B da estrutura perovskita, conforme o modelo ideal de perovskita, em que o cátion A deve ser maior que o cátion B, pois o cátion A possui número de coordenação igual a 12 (dodecaedro) e o cátion B possui número de coordenação igual a 6 (Octaedro) no sistema.

Comparando o raio iônico dos dopantes com os valores esperados, todos são maiores que o ideal. Para fatores de tolerância maiores que 1, a estrutura pode deixar de ser perovskita e passar adotar outras estruturas. Fatores de tolerância menores que 1 até 0,75, representa distorções na estrutura, adotando simetrias mais baixas, como tetragonais, ortorrômbicas, romboédricas, etc [51,52].

Consequentemente, é esperada uma pequena expansão da célula unitária. Como não é esperada uma mudança de simetria, existe um limite de solubilidade dos cátions dopantes K e Cu, pois tais substituições afetam a distância de ligação de A-O e B-O.

Portanto, outras fases podem ser esperadas além da fase perovskita. Tal observação foi confirmada, nos difratogramas de raios X das amostras $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$.

Considerando o $SrTiO_3$ de simetria cúbica, substituições iguais ou superiores a 20% em mol de Sr por K, bem como substituições iguais a 5% em mol de Ti por Cu excedem o limite de solubilidade, pois estas substituições não se sustentam as restrições geométricas das cavidades octaédricas e dodecaédricas, obtendo valores de fator de tolerância maiores do que 1.

5.4. Evolução do tamanho de cristalito dos pós de $SrTiO_3$ e $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$

As tabelas 8-10 listam os dados extraídos do programa Jade 8 Plus, utilizado para estimar o tamanho médio de cristalito dos pós de $SrTiO_3$ e $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ em função da temperatura de calcinação. O programa utiliza a equação de Scherrer para estimar o tamanho de cristalito. Os fatores instrumentais foram corrigidos utilizando padrão de Si, função Lab6. O pico utilizado foi referente ao plano (110), próximo a $2\theta = 32°$.

Tabela 8: Tamanhos médio de Cristalitos dos pós de $SrTiO_3$ e $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ calcinados na temperatura de 750°C.

Amostra	**2θ (°)**	**D_{hkl} (Å)**	**FHWM**	**Tamanho de Cristalito (nm)**
$SrTiO_3$	32,400	1,7922	0,303	21
$Sr_{0,9}K_{0,1}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$	32,434	1,7903	0,219	34
$Sr_{0,8}K_{0,2}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$	32,454	1,7893	0,256	27
$Sr_{0,7}K_{0,3}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$	32,419	1,7911	0,212	36
$Sr_{0,6}K_{0,4}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$	32,369	1,7938	0,215	35
$Sr_{0,5}K_{0,5}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$	32,408	1,7918	0,256	27

Fonte: Elaborado pelo Autor

Tabela 9: Tamanhos médios de Cristalitos dos pós de $SrTiO_3$ e $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ calcinados na temperatura de 850°C.

Amostra	2θ (°)	D_{hkl} (Å)	FHWM	Tamanho de Cristalito (nm)
$SrTiO_3$	32,401	1,7921	0,270	25
$Sr_{0,9}K_{0,1}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$	32,401	1,7921	0,210	37
$Sr_{0,8}K_{0,2}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$	32,427	1,7907	0,217	35
$Sr_{0,7}K_{0,3}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$	32,419	1,7911	0,204	38
$Sr_{0,6}K_{0,4}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$	32,508	1,7864	0,195	41
$Sr_{0,5}K_{0,5}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$	32,422	1,7910	0,216	35

Fonte: Elaborado pelo Autor

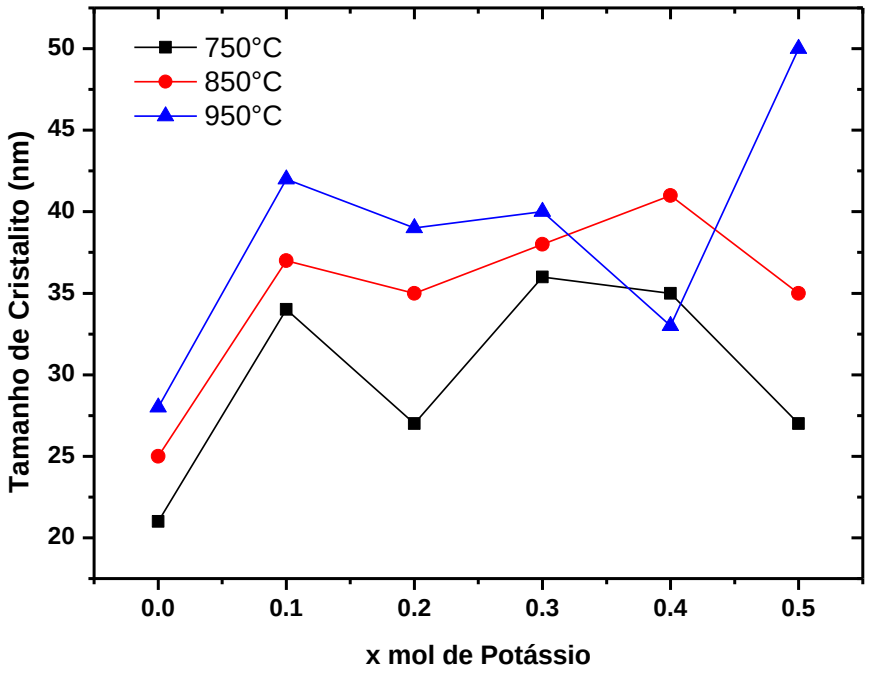
Tabela 10: Tamanhos médio de Cristalitos dos pós de $SrTiO_3$ e $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ calcinados na temperatura de 950°C.

Amostra	2θ (°)	D_{hkl} (Å)	FHWM	Tamanho de Cristalito (nm)
$SrTiO_3$	32,401	1,7921	0,252	28
$Sr_{0,9}K_{0,1}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$	32,430	1,7905	0,194	42
$Sr_{0,8}K_{0,2}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$	32,466	1,7887	0,201	39
$Sr_{0,7}K_{0,3}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$	32,455	1,7892	0,200	40
$Sr_{0,6}K_{0,4}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$	32,495	1,7871	0,222	33
$Sr_{0,5}K_{0,5}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$	32,422	1,7910	0,176	50

Fonte: Elaborado pelo Autor

A evolução do tamanho de cristalito em função da temperatura de calcinação dos pós é mostrada na Figura 17:

Figura 17: Evolução do tamanho de cristalito dos pós de $SrTiO_3$ e $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ em função da temperatura de calcinação.



Fonte: Elaborado pelo Autor

De acordo com a Figura 17, foi possível observar que a dopagem de cobre e potássio na estrutura do $SrTiO_3$ favoreceu o crescimento do tamanho de cristalito. Isso se deve a aumento da cristalinidade das amostras com a inserção dos dopantes, uma vez que a largura a meia altura (FHWM) do pico é inversamente proporcional à cristalinidade do material, portanto quando menor a largura a meia altura do pico maior a cristalinidade do material e maior é o tamanho de cristalito, conforme os dados mostrados nas tabelas. Dessa forma, podemos dizer que a dopagem de cobre e potássio na estrutura do $SrTiO_3$ contribuiu para aumentar a nucleação e a taxa crescimento dos cristalitos [53].

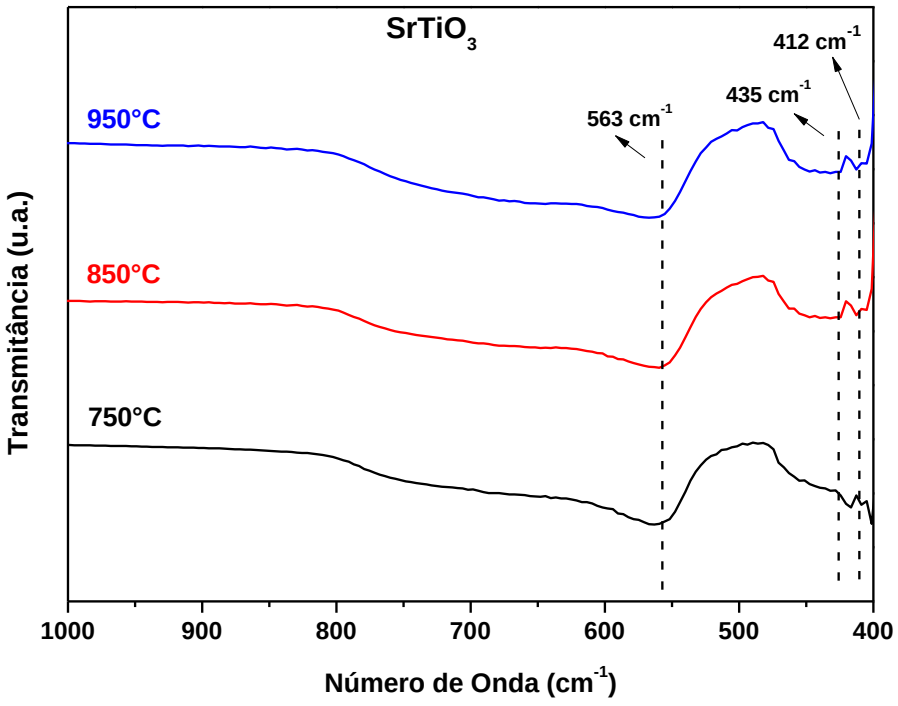
Numa mesma temperatura, o tamanho de cristalito das amostras dopadas são maiores que da amostra pura, entretanto, esse aumento não se deu de forma linear. Tais irregularidades dos valores de tamanho de cristalito das amostras dopadas, pode estar relacionada com o limite de solubilidade dos cátions cobre e potássio na rede cristalina do $SrTiO_3$, bem como a formação simultânea das fases secundárias de CuO, $K_2Ti_8O_{17}$ e $SrCO_3$, que podem afetar o crescimento da fase principal.

De acordo com as tabelas, é possível observar um pequeno deslocamento do plano (110) para maiores valores de ângulo 2θ em função da dopagem de cobre e potássio na estrutura hospedeira do $SrTiO_3$. A substituição de Sr por K no sítio A e a substituição de Ti por Cu no sítio B, em ambas as substituições os cátions dopantes são maiores, como consequência um aumento da distância de ligação metal-oxigênio A-O e B-O, levando a variação do ângulo 2θ, indicando que a dopagem ocorreu. Entretanto, não foi observada uma tendência linear do deslocamento do plano (110) em função da dopagem de cobre e potássio. De modo geral, observou maiores deslocamento do plano (110) até a dopagem com 20% em mol de potássio e em seguida, uma recuada desses valores.

5.5 Caracterização das ligações química por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho dos pós de $SrTiO_3$ e $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$

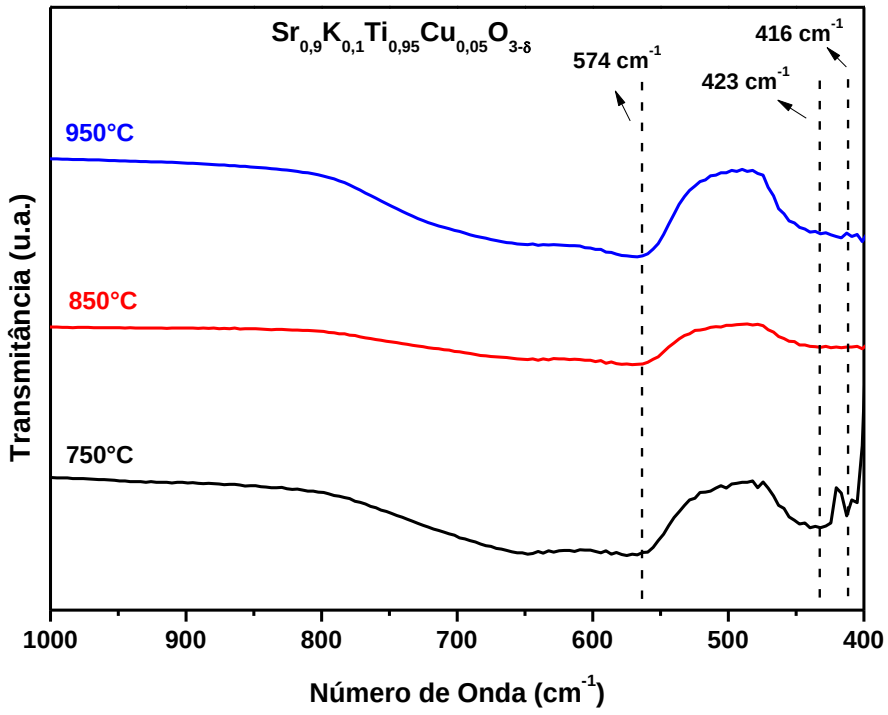
A espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho foi utilizada para identificação das ligações químicas dos óxidos. As Figuras 18-23 abaixo mostram os espectros de FTIR do $SrTiO_3$ e do $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$.

Figura 18: Espectro vibracional na região do infravermelho, modo transmitância, da amostra $SrTiO_3$



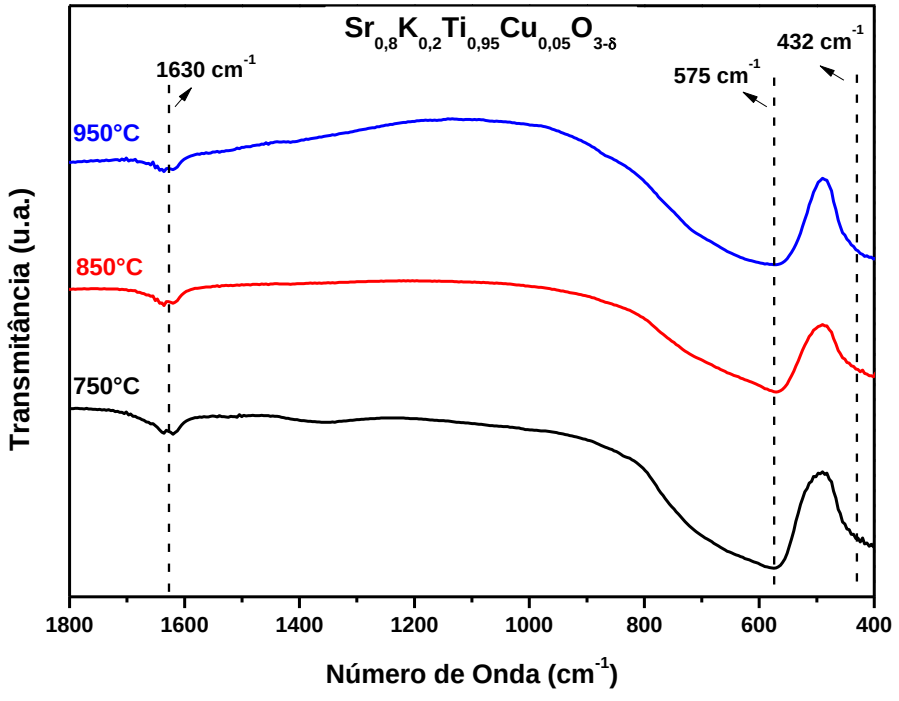
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 19: Espectro vibracional na região do infravermelho, modo transmitância, da amostra $Sr_{0,9}K_{0,1}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$



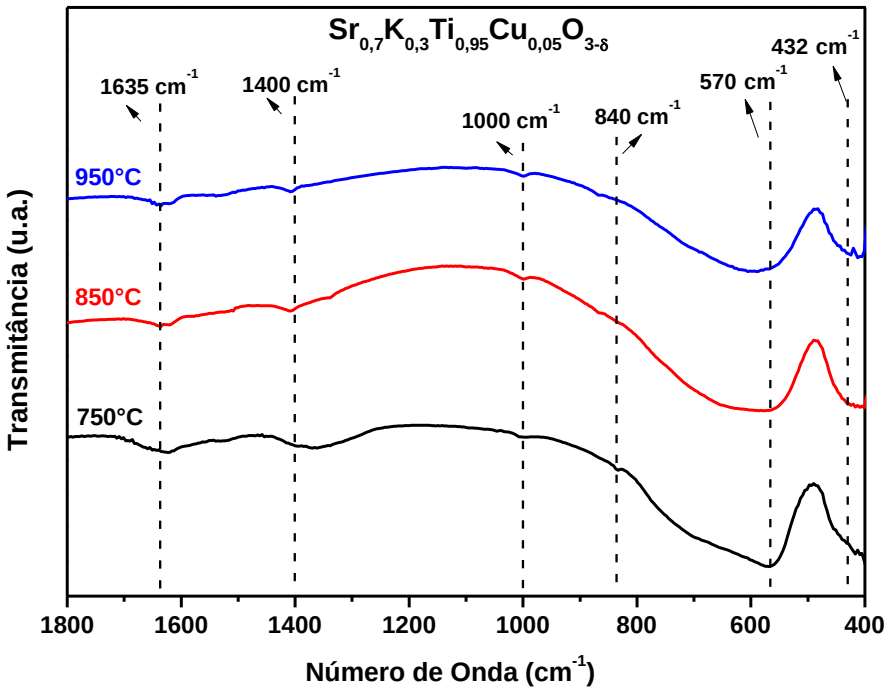
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 20: Espectro vibracional na região do infravermelho, modo transmitância, da amostra $Sr_{0,8}K_{0,2}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$



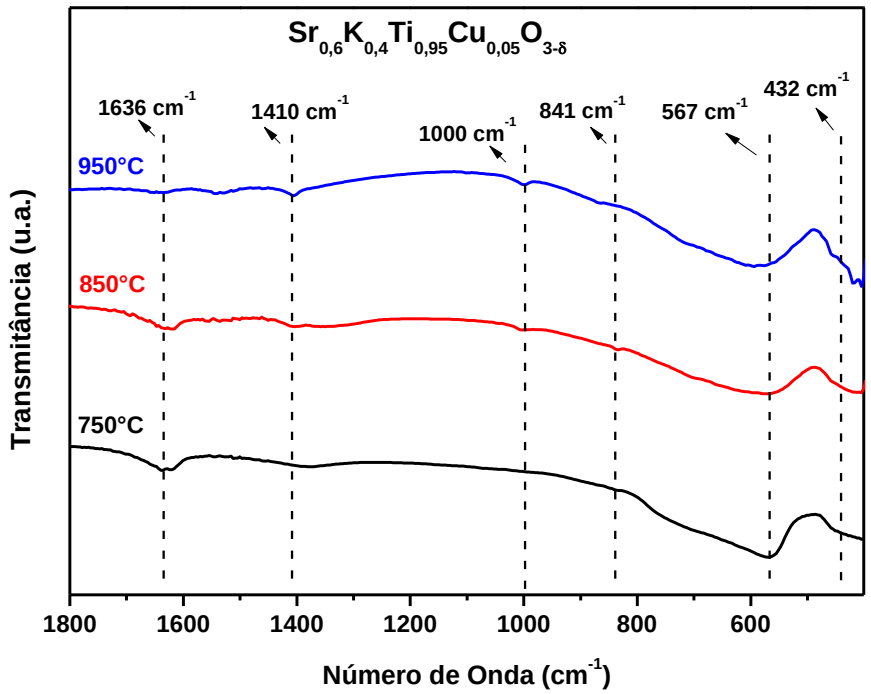
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 21: Espectro vibracional na região do infravermelho, modo transmitância, da amostra $Sr_{0,7}K_{0,3}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$



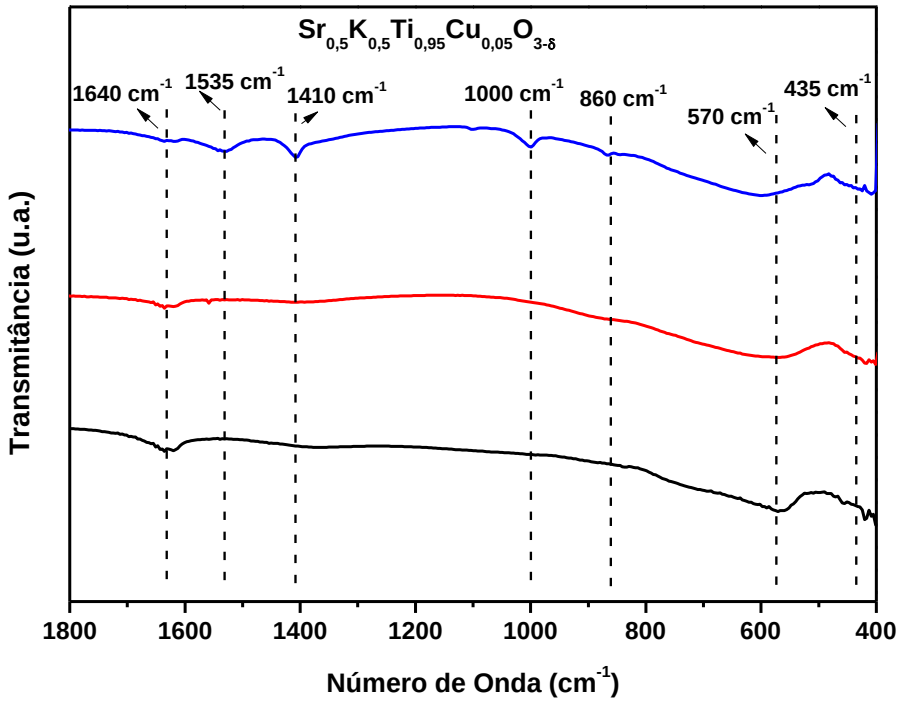
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 22: Espectro vibracional na região do infravermelho, modo transmitância, da amostra $Sr_{0,6}K_{0,4}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$



Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 23: Espectro vibracional na região do infravermelho, modo transmitância, da amostra $Sr_{0,5}K_{0,5}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$



Fonte: Elaborado pelo Autor

A Tabela 14 mostra a tentativa de atribuição de bandas, relacionando o número de onda com o tipo de vibração.

Tabela 11: Atribuição de bandas para o $SrTiO_3$ e $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$

Número de Onda (cm^{-1})	**Tipo de Vibração**
1640-1630	OH^-
1535	OH^-
1400-1410	CO_3^{2-}
1000	CO_3^{2-}
860 - 840	CO_3^{2-}
650 - 640	Sr-O
570 - 560	Ti-O (TiO_6)
435 - 430	Ti-O

Fonte: Elaborado pelo Autor

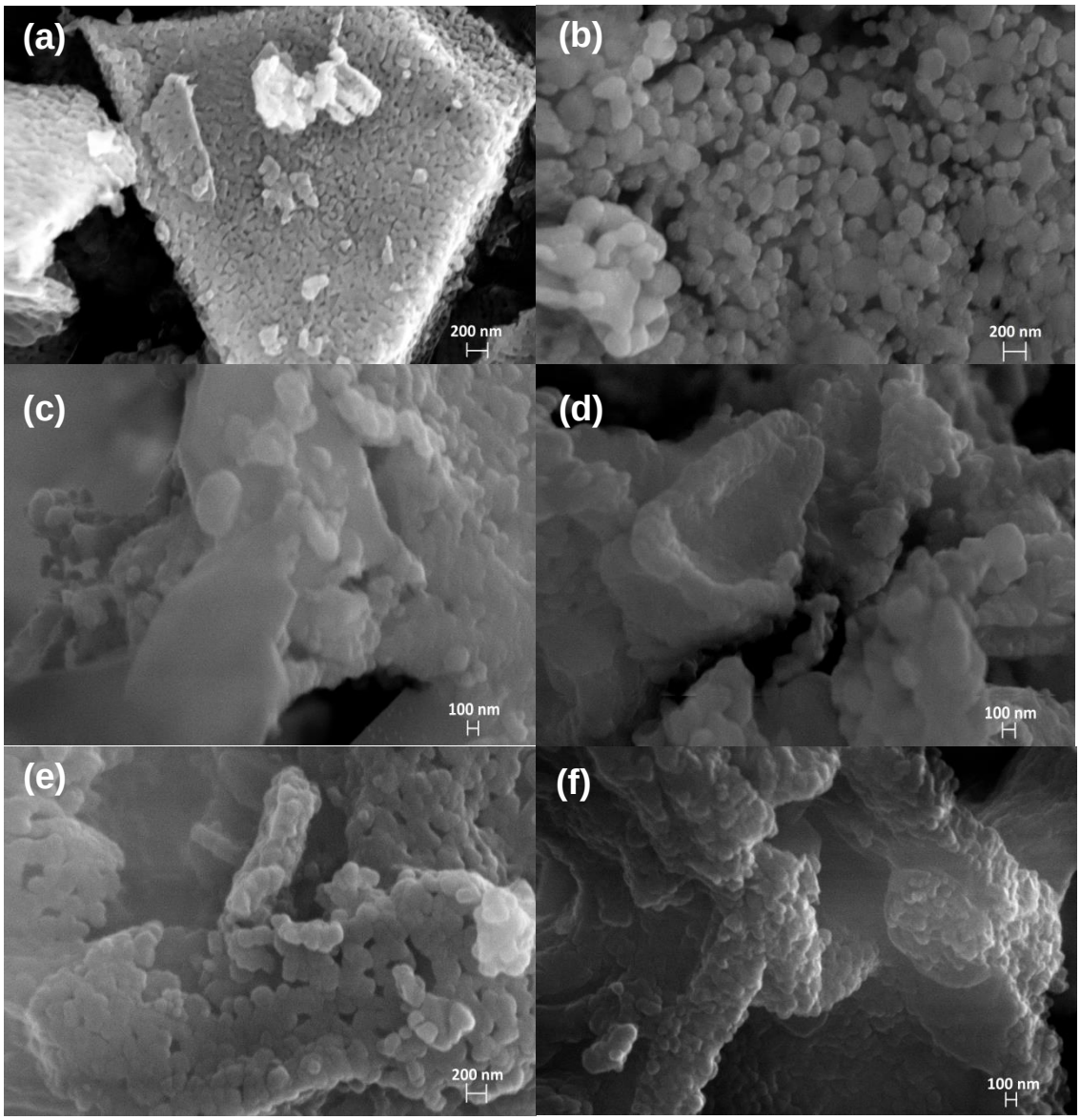
As bandas de absorção em 1635 cm^{-1} e 1535 cm^{-1} estão relacionada à vibração OH^-. A banda larga entre 800 e 400 cm^{-1} é característica da ligação metal-oxigênio (M-O), relacionada ao modo vibracional de alongamento do Sr-O em 635 cm^{-1} e ao modo vibracional de estiramento do Ti-O-Ti do octaedro de TiO_6 em 570 cm^{-1}. A banda em 432 cm^{-1} deve-se ao modo vibracional de flexão do Ti-O. O aparecimento dessas bandas em 570 cm^{-1} e 432 cm^{-1} é um indicativo da formação da fase $SrTiO_3$ e estão de acordo com os resultados obtidos por difração de raios X . As bandas em 1450, 1000 e 840 cm^{-1} estão relacionadas ao grupo carbonato CO_3^{2-}, possivelmente adsorvidas na superfície do material. Essas bandas relacionadas ao grupo CO_3^{2-} também podem ser atribuídas a fase secundária de $SrCO_3$, das amostras dopadas a partir de x = 0,2 mol de potássio [54,55,56].

Não observou-se deslocamentos da posição central da banda relacionada à ligação Ti-O do octaedro de TiO_6. Observou-se nos espectros dos pós de $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta,}$ que as bandas de Ti-O e principalmente Sr-O tornaram-se menos proeminentes em virtude das substituição pelos dopantes.

5.6 Caracterização morfológica dos pós de $SrTiO_3$ e $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ por microscopia eletrônica de varredura

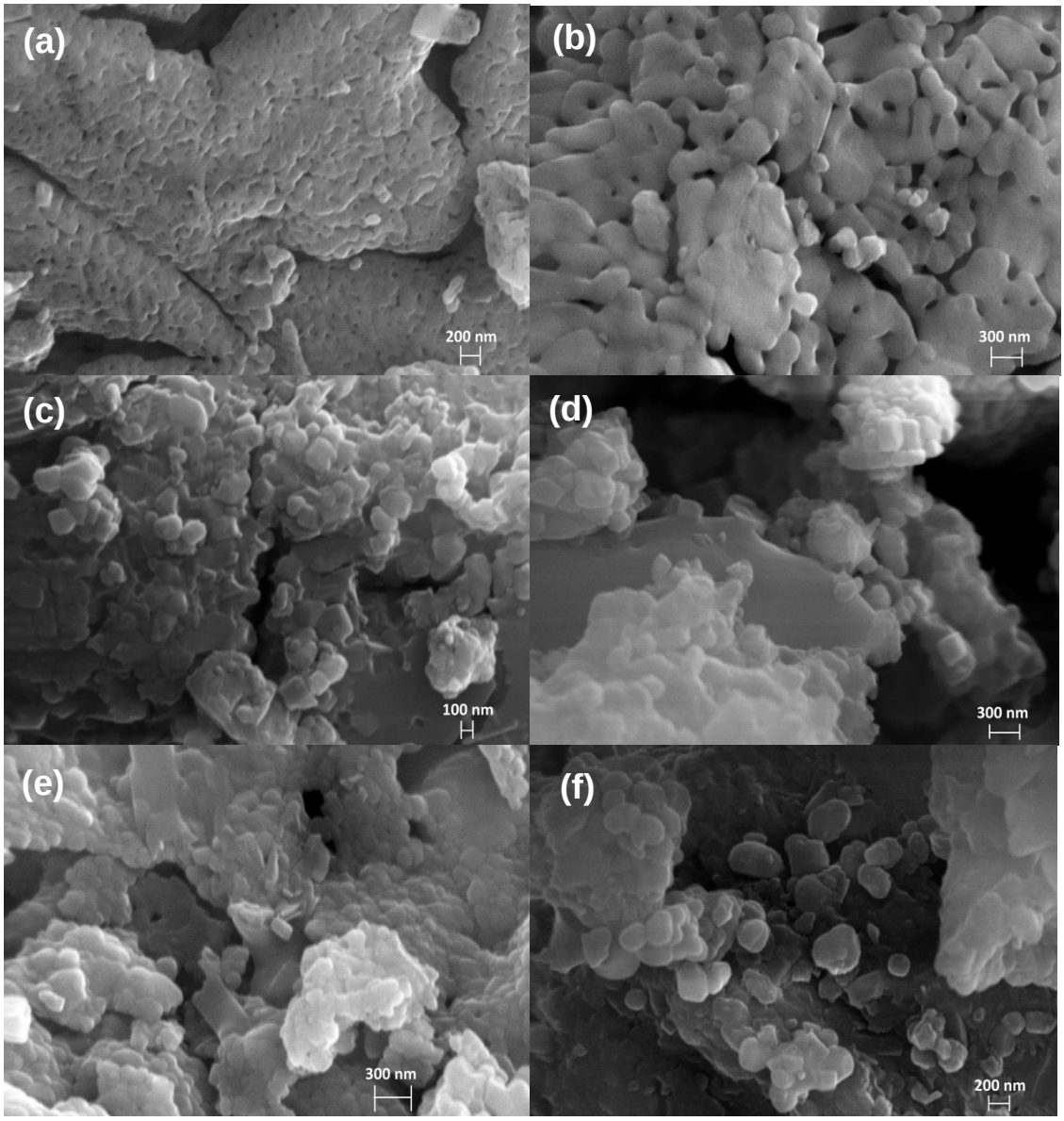
A caracterização morfológica dos pós de $SrTiO_3$ e $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ foi realizada por microscopia eletrônica de varredura. A morfologia das partículas de $SrTiO_3$ e $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$, são apresentadas nas Figuras 24-26.

Figura 24: Micrografias eletrônicas de varredura dos pós calcinados à 750°C por 3 horas, (a) $SrTiO_3$, (b) $Sr_{0,9}K_{0,1}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, (c) $Sr_{0,8}K_{0,2}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, (d) $Sr_{0,7}K_{0,3}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, (e) $Sr_{0,6}K_{0,4}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ e (f) $Sr_{0,5}K_{0,5}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$



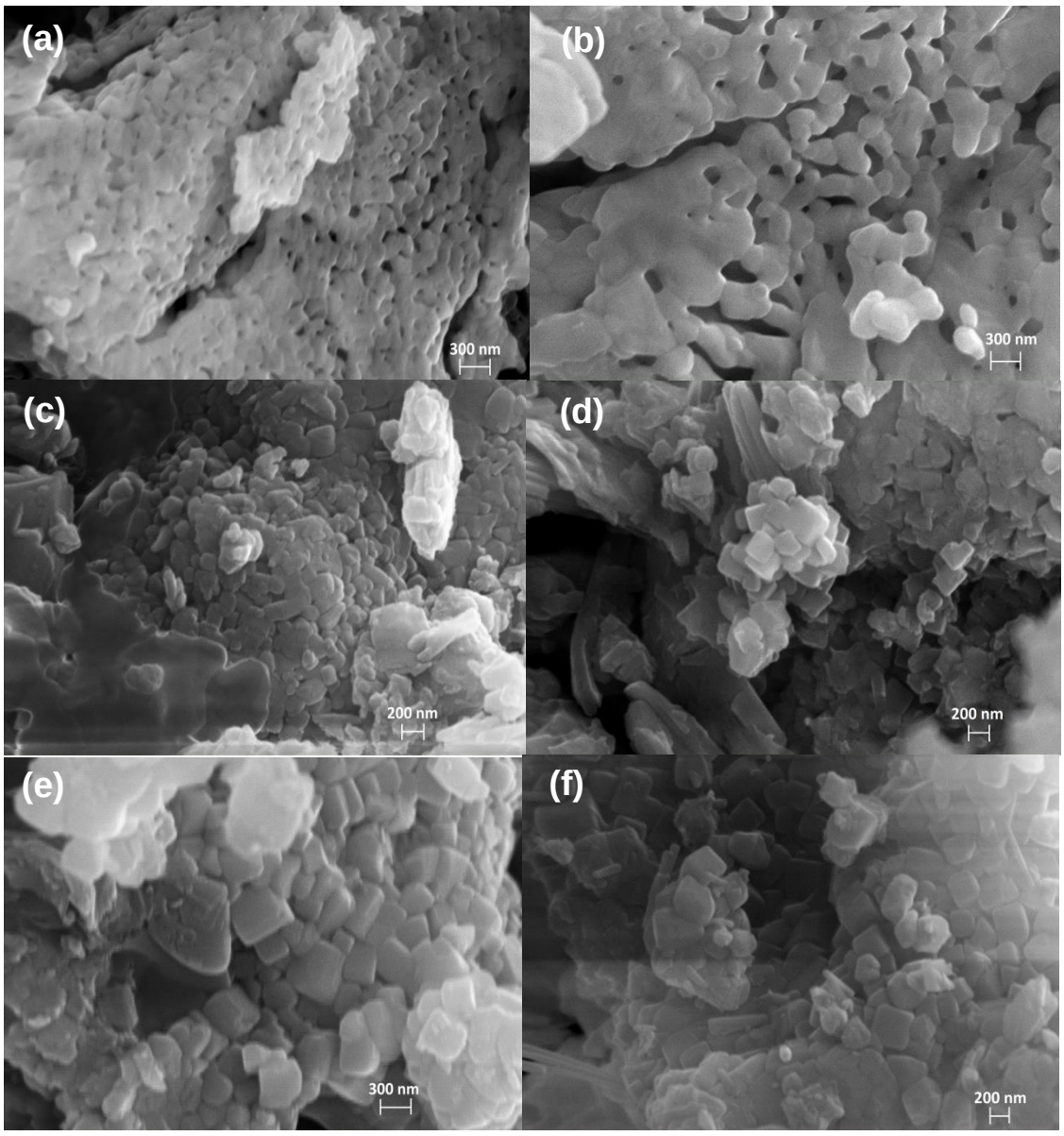
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 25: Micrografias eletrônicas de varredura dos pós calcinados à 850°C por 3 horas, (a) $SrTiO_3$, (b) $Sr_{0,9}K_{0,1}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, (c) $Sr_{0,8}K_{0,2}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, (d) $Sr_{0,7}K_{0,3}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, (e) $Sr_{0,6}K_{0,4}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ e (f) $Sr_{0,5}K_{0,5}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$



Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 26: Micrografias eletrônicas de varredura dos pós calcinados à 950°C por 3 horas, (a) $SrTiO_3$, (b) $Sr_{0,9}K_{0,1}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, (c) $Sr_{0,8}K_{0,2}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, (d) $Sr_{0,7}K_{0,3}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, (e) $Sr_{0,6}K_{0,4}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ e (f) $Sr_{0,5}K_{0,5}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$



Fonte: Elaborado pelo Autor

As micrografias do pó de $SrTiO_3$ revelam a presença de pequenas partículas formando grandes aglomerados na forma de "blocos". Observa-se que na temperatura de calcinação de 750°C, as partículas de $SrTiO_3$ são mais definidas, com uma distribuição de tamanho homogêneo. A partir da temperatura de 850°C, é possível observar o início do processo de sinterização das partículas.

As partículas de $SrTiO_3$ preparadas via método Pechini apresentaram tamanho de partículas relativamente pequenos e consequentemente com elevada área superficial. Partículas pequenas possuem alta energia de superfície, o que explica sua aglomeração, devido às interações de Van der Walls. Esse efeito pode ser evidenciado pela amostra de $SrTiO_3$ calcinado na temperatura de 750°C, mostrado na Figura 24 (a).

A presença de aglomerados de partículas pode ser atribuída ao método de síntese utilizado, método Pechini. Durante a etapa de eliminação da matéria orgânica, ocorre uma grande liberação de calor e como as partículas nanométricas possuem uma alta energia superficial e reatividade, tendem minimizar a tensão superficial e formar aglomerados de partículas.

O crescimento de partículas de $SrTiO_3$ é controlado pelo mecanismo de crescimento de pescoços (neck growth) entre as partículas. Esse processo ocorre através de um processo de difusão superficial, em que as partículas se difundem ao longo do contorno de grão, ocorre um deslocamento da linha de contorno de grão na direção das partículas menores [15, 56, 57].

Comparando a morfologia do pó de $SrTiO_3$ puro e dos dopados, estes possuem uma morfologia anômala. As amostras de $SrTiO_3$ dopadas com cobre e potássio resultaram em estruturas mais irregulares e maiores tamanhos de partícula, para a temperatura de 750 e 850°C. As amostras dopadas calcinadas na temperatura de 950°C não apresentaram partículas tão irregulares. Há uma tendência à formação de uma morfologia cúbica.

Também observou-se que as partículas tomaram contornos mais definidos com o aumento da temperatura. Comparando o formato das partículas, observou-se que na temperatura de calcinação de 750°C e 850°C as partículas possuem formas arredondadas e alongadas. Já as partículas calcinadas na temperatura de 950°C, adquiriram um formato mais cúbico.

Foi possível observar uma tendência de aumento do tamanho de partícula em função da temperatura de calcinação. Também observou-se as amostras de $SrTiO_3$ dopadas com cobre e potássio apresentam maiores tamanho de partícula, em comparação ao $SrTiO_3$ puro.

5.7 Determinação da basicidade dos catalisadores usando indicadores de Hammett

A basicidade dos catalisadores sintetizados via Método Pechini foram determinadas usando indicadores de Hammett. Os indicadores de Hammett utilizados e a faixa de pH de mudança de cor do indicador é mostrado na Tabela 12.

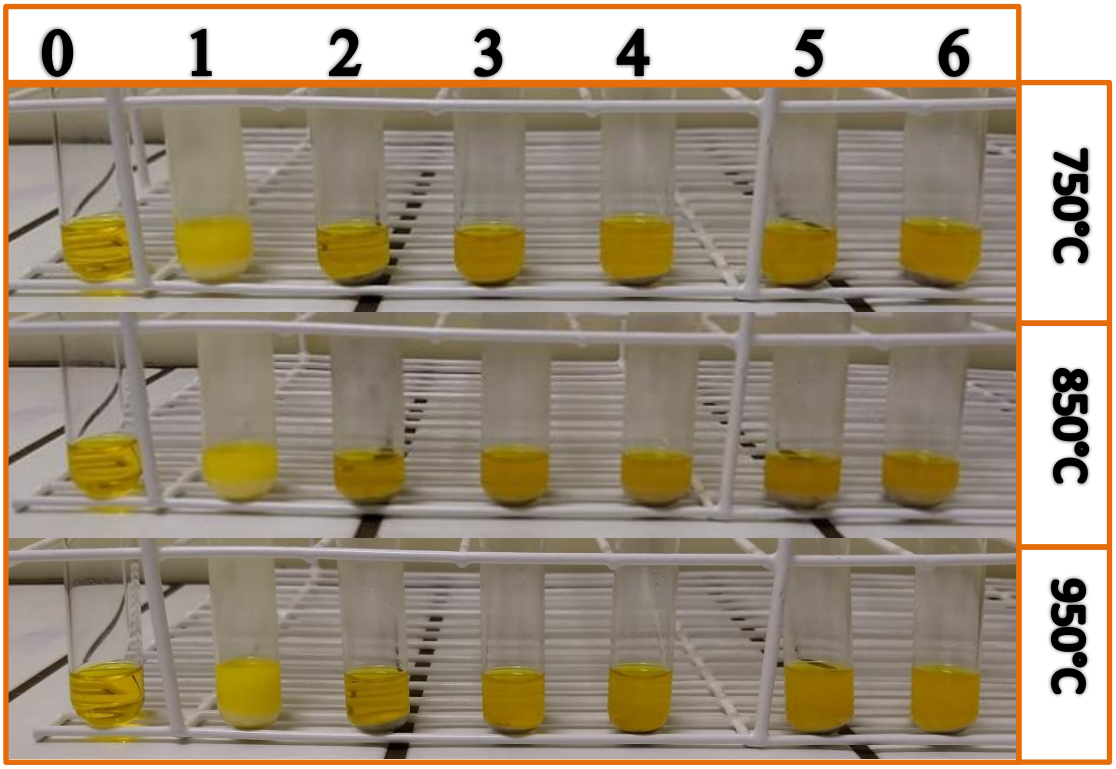
Tabela 12: Indicadores de Hammett e mudança de coloração em função do pH.

Indicador de Hammett	**pH da Zona de Transição**	**pKa**	**Mudança de Coloração**
Azul de Timol	1,2 – 2,8	1,7	Vermelho para Amarelo
Alaranjado de Metila	3,2 – 4,4	3,4	Vermelho para Amarelo
Alizarina	5,8 – 7,2	6,7	Amarelo para Vermelho
Vermelho Neutro	6,8 – 8,0	6,8	Vermelho para Amarelo
Azul de Timol	8,0 – 9,6	8,8	Amarelo para Azul
Fenolftaleína	8,0 - 10	9,6	Incolor para Rosa
Alizarina	10,0 – 13,0	11,7	Vermelho para Violeta-azul

Fonte: Elaborado pelo Autor

A Figura 27 mostra a coloração da solução metanólica do indicador alaranjado de metila na presença dos catalisadores, calcinados nas temperaturas de 750°C, 850 e 950°C.

Figura 27: Mudança de coloração da solução do indicador alaranjado de metila na presença dos catalisadores (1) $SrTiO_3$, (2) $Sr_{0,9}K_{0,1}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, (3) $Sr_{0,8}K_{0,2}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, (4) $Sr_{0,7}K_{0,3}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, (5) $Sr_{0,6}K_{0,4}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ e (6) $Sr_{0,5}K_{0,5}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ e em (0) sem catalisador, como padrão.

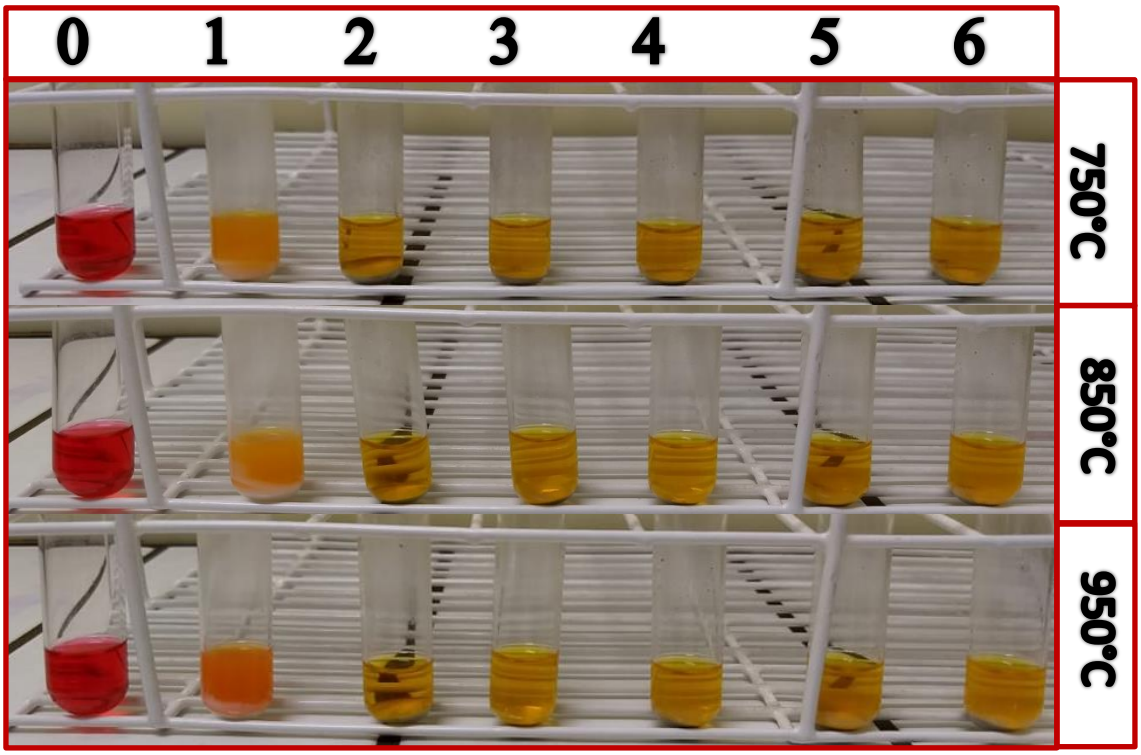


Fonte: Elaborado pelo Autor

De acordo com a Figura 27, não foi possível observar mudança de coloração da solução do indicador alaranjado de metila na presença dos catalisadores. A mudança de coloração ocorre em resposta ao pH, a faixa de pH da mudança de coloração do alaranjado de metila é de 3,2 a 4,4, mudando de vermelho para amarelo. Portanto, nos catalisadores sintetizados não foram encontrados sítios ácidos com valores de pKa=3,4.

A Figura 28 mostra a coloração da solução metanólica do indicador Vermelho neutro na presença dos catalisadores, calcinados nas temperaturas de 750°C, 850 e 950°C.

Figura 28: Mudança de coloração da solução do indicador vermelho neutro na presença dos catalisadores (1) $SrTiO_3$, (2) $Sr_{0,9}K_{0,1}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, (3) $Sr_{0,8}K_{0,2}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, (4) $Sr_{0,7}K_{0,3}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, (5) $Sr_{0,6}K_{0,4}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ e (6) $Sr_{0,5}K_{0,5}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ e em (0) sem catalisador, como padrão.

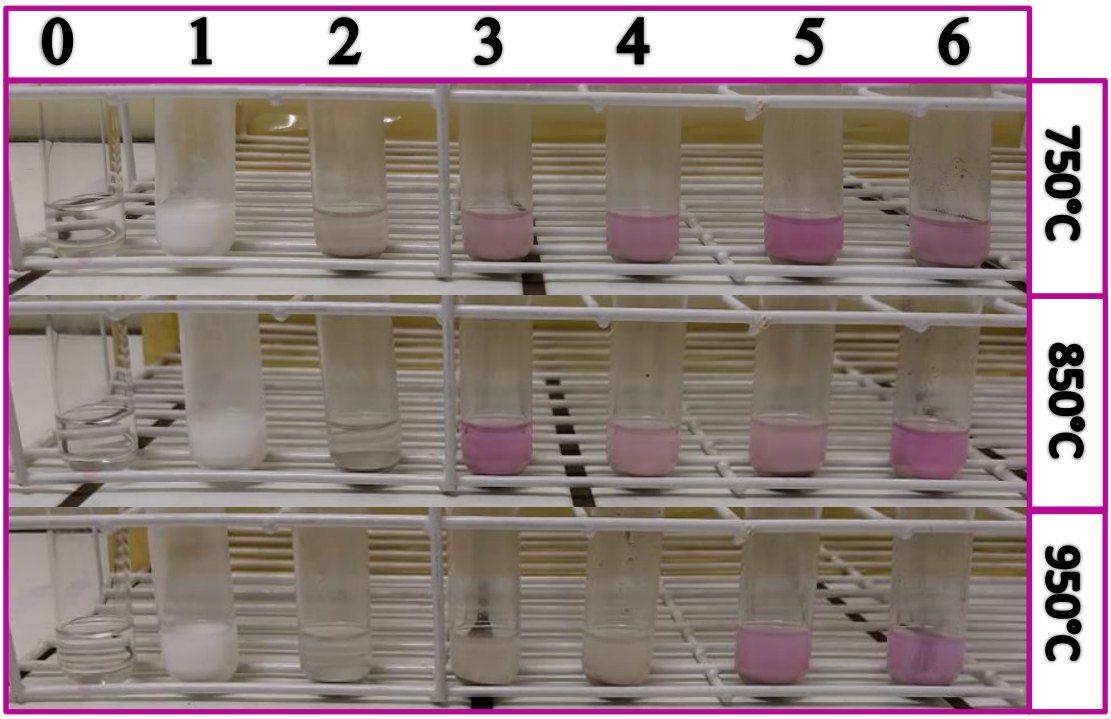


Fonte: Elaborado pelo Autor

De acordo com a Figura 28, é possível observar um mudança de coloração do indicador vermelho neutro na presença dos catalisadores. Em pH abaixo de 6,8, a solução indicadora apresenta uma coloração vermelha e em pH acima de 8, a solução apresenta uma coloração amarela. A solução indicadora na presença do catalisador $SrTiO_3$, apresentou coloração alaranjada, cor da zona de transição, indicando que a superfície do material está próxima de pH igual a 7. Todos os demais catalisadores dopados com cobre e potássio, tornaram a solução indicadora amarela, portanto básica. Sendo assim, podemos considerar que os catalisadores $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ dopados com cobre e potássio apresente sítios básicos em valores de pKa=6,8.

A Figura 29 mostra a coloração da solução metanólica do indicador Fenolftaleína na presença dos catalisadores, calcinados nas temperaturas de 750°C, 850 e 950°C.

Figura 29: Mudança de coloração da solução do indicador fenolftaleína na presença dos catalisadores (1) $SrTiO_3$, (2) $Sr_{0,9}K_{0,1}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, (3) $Sr_{0,8}K_{0,2}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, (4) $Sr_{0,7}K_{0,3}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, (5) $Sr_{0,6}K_{0,4}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ e (6) $Sr_{0,5}K_{0,5}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ e em (0) sem catalisador, como padrão.

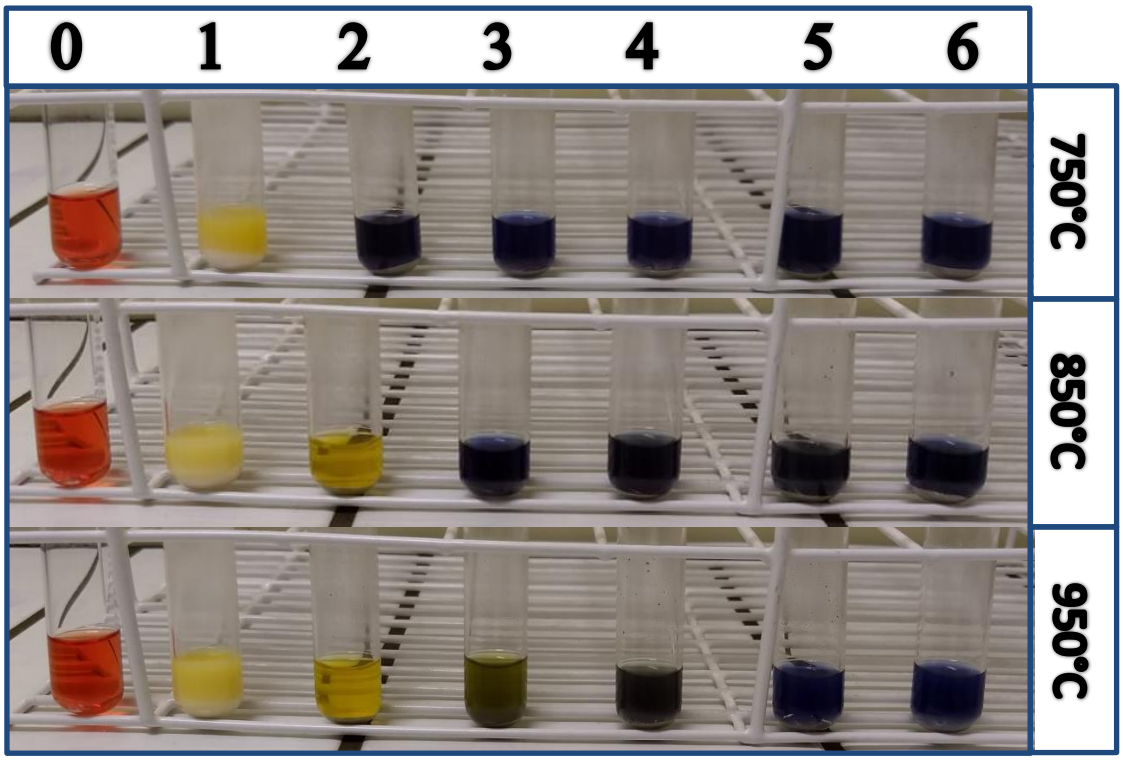


Fonte: Elaborado pelo Autor

De acordo com a Figura 29, não foi observado mudança de coloração da solução indicadora de fenolftaleina na presença dos catalisadores $SrTiO_3$, $Sr_{0,9}K_{0,1}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ calcinados nas temperaturas de 750, 850 e 950°C, não indicando a presença de sítios básicos em valores de pKa=9,6. Também foi observado, que os catalisadores $Sr_{0,8}K_{0,2}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ e $Sr_{0,7}K_{0,3}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ calcinados a 950°C não mudaram a coloração da solução indicadora para rosa, portanto não indicando a presença de sítios básicos nesses materiais. Os materiais que tornaram a solução indicadora rosa possuem sítios básicos em valores de pKa=9,6. Os resultados indicam que a temperatura de calcinação pode influenciar na basicidade dos materiais, sendo observada uma diminuição da basicidade dos materiais em função do aumento da temperatura de calcinação.

A Figura 30 mostra a coloração da solução metanólica do indicador Azul de Timol na presença dos catalisadores, calcinados nas temperaturas de 750°C, 850 e 950°C.

Figura 30: Mudança de coloração da solução do indicador azul de timol na presença dos catalisadores (1) $SrTiO_3$, (2) $Sr_{0,9}K_{0,1}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, (3) $Sr_{0,8}K_{0,2}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, (4) $Sr_{0,7}K_{0,3}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, (5) $Sr_{0,6}K_{0,4}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ e (6) $Sr_{0,5}K_{0,5}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ e em (0) sem catalisador, como padrão.



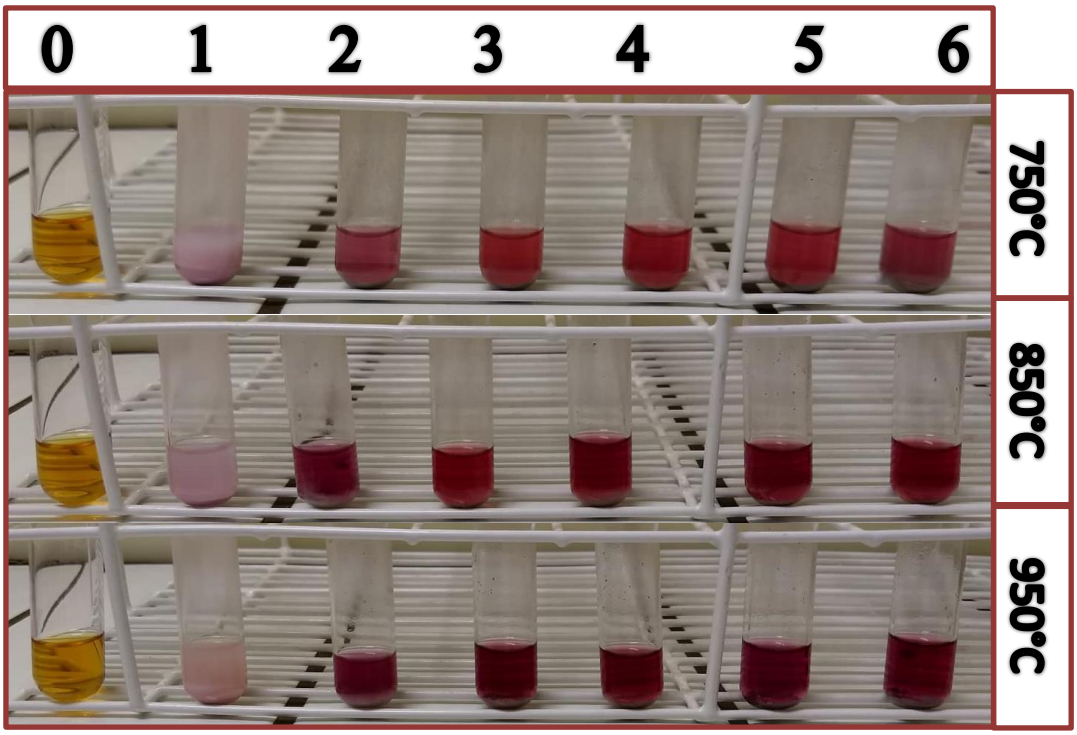
Fonte: Elaborado pelo Autor

O indicador azul de timol apresenta coloração vermelha em meio ácido, pH abaixo de 1,2. A partir de pH igual a 2,8 a solução apresenta coloração amarela e permanece até pH igual a 8. Acima de pH igual a 8, a solução apresenta coloração azul. O catalisador $SrTiO_3$ calcinado nas temperatura de calcinação não tornou a solução indicadora azul, portando não apresenta sítios básicos em valores de pKa= 8,8. O catalisador $Sr_{0,9}K_{0,1}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ apresenta sítios básicos em valores de pKa=8,8 somente na temperatura de calcinação de 750°C.

Observou-se que basicidade aumenta com a dopagem de cobre e potássio na estrutura hospedeira do $SrTiO_3$, as amostras com maiores quantidades de potássio tornaram a solução indicadora azul e portando possuem sítios básicos em valores de pKa=8,8. Também foi possível observar uma diminuição da basicidade em função da temperatura de calcinação, como observado no teste com fenolftaleína.

A Figura 31 mostra a coloração da solução metanólica do indicador Alizarina na presença dos catalisadores, calcinados nas temperaturas de 750°C, 850 e 950°C.

Figura 31: Mudança de coloração da solução do indicador alizarina na presença dos catalisadores (1) $SrTiO_3$, (2) $Sr_{0,9}K_{0,1}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, (3) $Sr_{0,8}K_{0,2}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, (4) $Sr_{0,7}K_{0,3}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, (5) $Sr_{0,6}K_{0,4}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ e (6) $Sr_{0,5}K_{0,5}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ e em (0) sem catalisador, como padrão.



Fonte: Elaborado pelo Autor

O indicador alizarina apresenta coloração amarela até pH igual a 5,5. Acima deste valor de pH a solução apresenta uma coloração vermelha até pH igual a 10,1, e em pH 13 a solução apresenta coloração Violeta-azul. Analisando a figura 31, é possível observar uma mudança de coloração da solução indicadora de amarelo para vermelho na presença dos catalisadores, indicando a presença de sítios básicos em valores de pKa=6,7. Os catalisadores não apresentaram sítios basicos em valores de pKa= 11,7.

De modo geral, pode-se concluir que o catalisador $SrTiO_3$ apresenta uma superfície neutra. Também foi possível observar uma diminuição do número de sítios básicos em função da temperatura de calcinação, que pode estar relacionado com o processo de sinterização do material, diminuindo da área superficial e tampando os poros do material. Como consequência, há uma diminuição dos sítios ativos, nesse caso os sítios básicos.

De acordo com os resultados, a substituição parcial de cátions Sr^{2+} por cátions K^{+} e a substituição de cátions Ti^{4+} por cátions Cu^{2+}, contribuiu para aumentar a basicidade da estrutura hospedeira de $SrTiO_3$. Os resultados estão de acordo com a literatura, na qual foi observado que a inserção de metais alcalinos, tais como potássio, lítio e césio afetam as propriedades superficiais das perovskitas, como a basicidade. Observou-se que a basicidade dos materiais aumenta com a quantidade de metal alcalino dopado. A dopagem de potássio no $SrTiO_3$, estabiliza o potássio na camada externa da superfície, levando a uma diminuição da quantidade de titânio na superfície e a superfície é enriquecida com estrôncio, desta forma aumentando a basicidade do material. O estudo também observou que o estado de oxidação do titânio no $SrTiO_3$ puro é maior que no dopado com potássio [42].

O desenvolvimento do caráter básico do $SrTiO_3$ após a inserção dos dopantes cobre e potássio, pode ser interpretado considerando como a estrutura perovskita é criada. Para uma perovskita estável, o cátion A deve ser suficientemente grande e o cátion B deve ser pequeno. Os ânions oxigênio são fortemente polarizados pelo cátion B e fracamente polarizados pelo cátion A. A substituição de cátions Sr^{2+} por cátions K+ reduz adicionalmente a instauração de coordenação dos ânions oxigênio e desta forma os ânions oxigênios na superfície da perovskita tornam-se mais nucleofílicos [42].

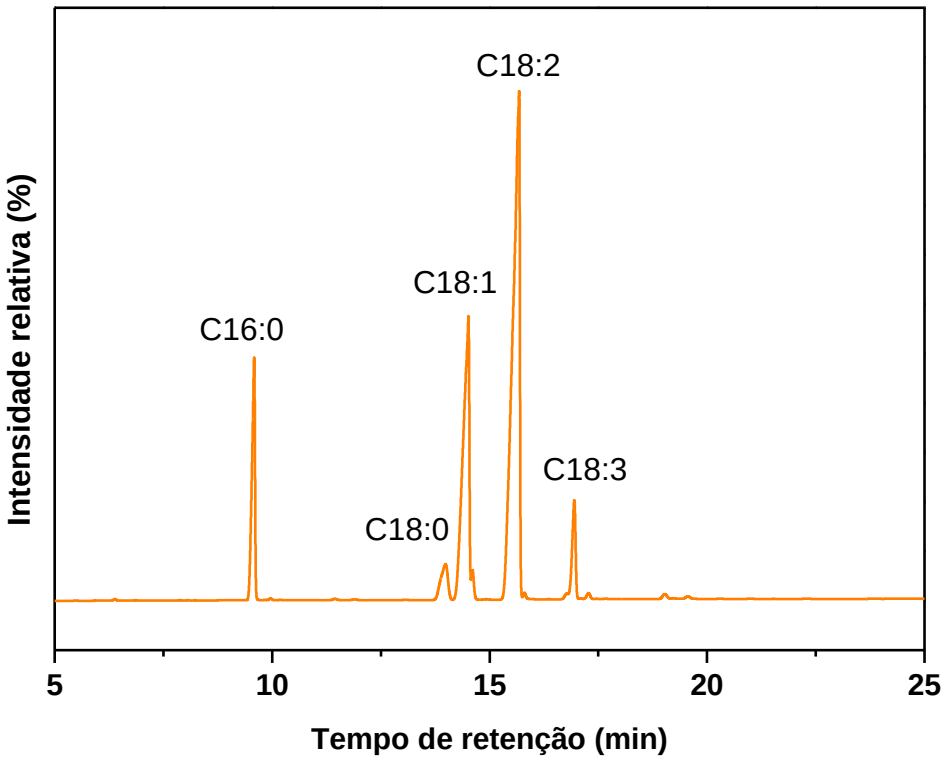
5.8 Caracterização dos biodieseis por cromatografia gasosa acoplada com espectrômetro de massas (GC-MS)

Os biodieseis etílicos obtidos a partir dos catalisadores, $SrTiO_3$ e $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta,}$ foram caracterizados por cromatografia gasosa acoplada com um espectrômetro de massas, para que cada pico fosse identificado, possibilitando a determinação da sua composição.

O biodiesel é composto por uma mistura de ésteres e sua separação ocorreu em uma coluna capilar dentro de uma câmera aquecida. A amostra é volatizada e arrastada por um gás de arraste para dentro da coluna, as moléculas se movem com velocidades diferentes, dependendo da sua afinidade com a fase estacionária da coluna e temperatura de ebulição. Os ésteres com altos pontos de ebulição e afinidade pela coluna movem-se com velocidades mais lentas e maiores tempo de retenção. Os ésteres com baixos pontos de ebulição e menores afinidades pela coluna movem-se com velocidades mais

rápidas e menores tempo de retenção. Sendo que cada pico separado pela coluna pode ser identificado sua composição a partir do seu espectro de massas. A Figura 27 mostra o cromatogramas de GC-MS do biodiesel etílico.

Figura 32: Cromatograma de GC-MS do biodiesel etílico.



Fonte: Elaborado pelo Autor

A Tabela 13 lista os ésteres etílicos obtidos, tempos de retenção observados e massa molecular dos ésteres.

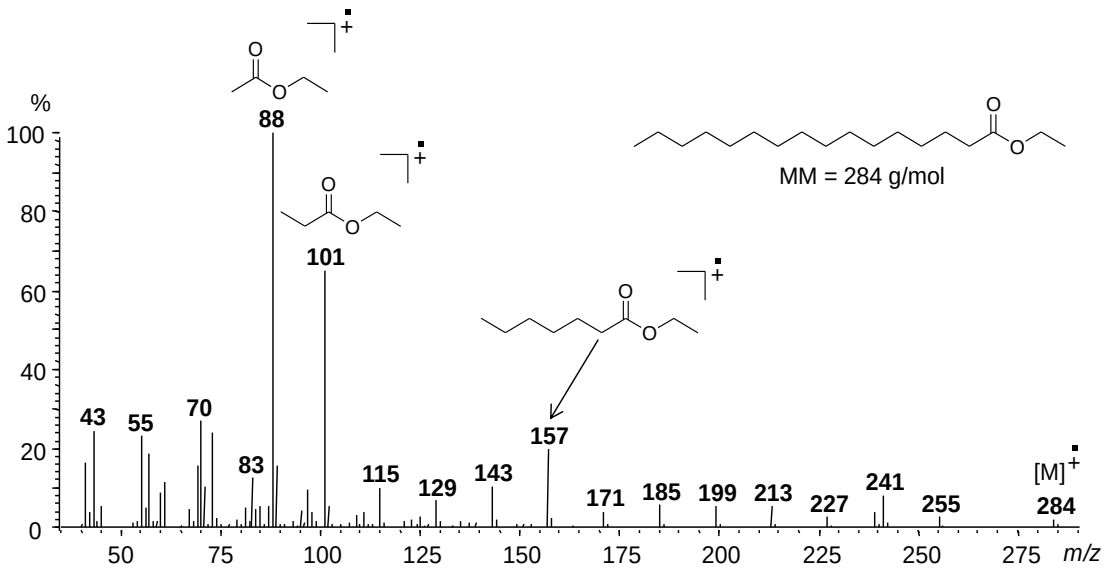
Tabela 13: Tempos de retenção e massa molecular de ésteres etílicos.

Ésteres Etílicos	Tempo de retenção (min)	Massa molecular (g/mol)
Palmitato (C16:0)	8,5	284
Estearato (C18:0)	12,4	312
Oleato (C18:1)	12,9	310
Linoleato (C18:2)	14,0	308
Linolenato (C18:3)	15,6	306

Fonte: Elaborado pelo Autor

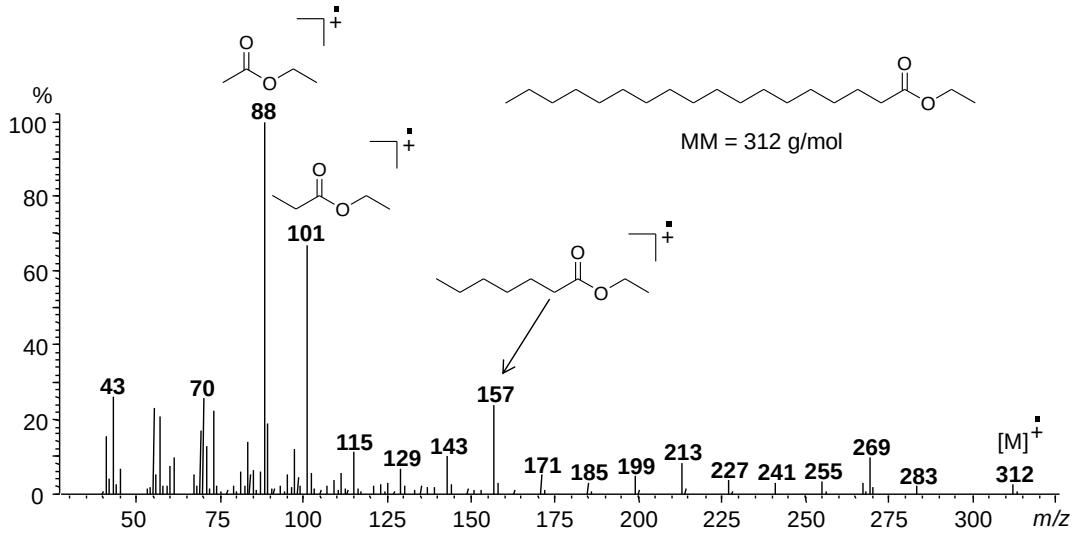
Os ésteres etílicos relacionados aos picos nos diferentes tempos de retenção puderam ser identificados a partir dos seus espectros de massa. As figuras representam os espectros de massas dos seguintes ésteres etílicos: (33) palmitato de etila, (34) esteatato de etila, (35) oleato de etila, (36) linoleato de etila e (37) linolenato de etila.

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



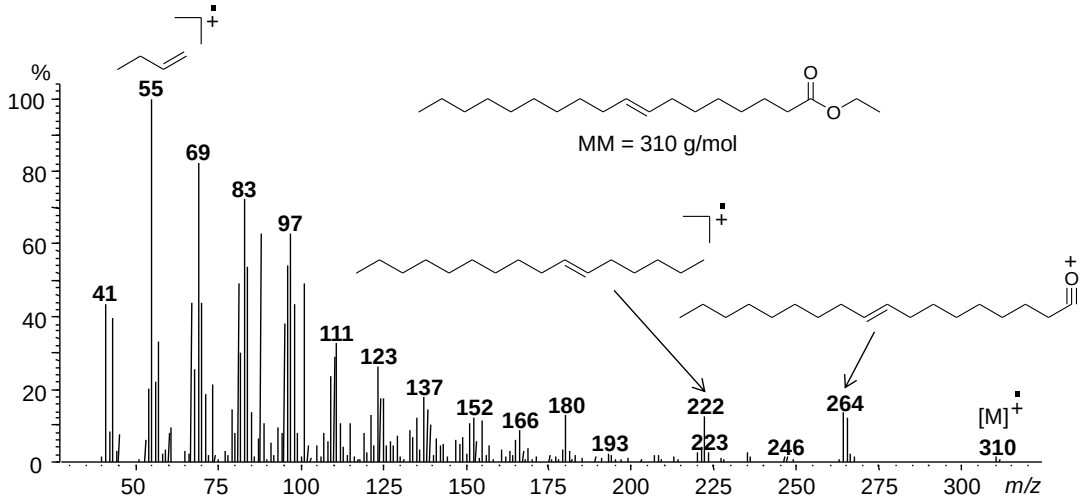
Fonte: Elaborado pelo Autor

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



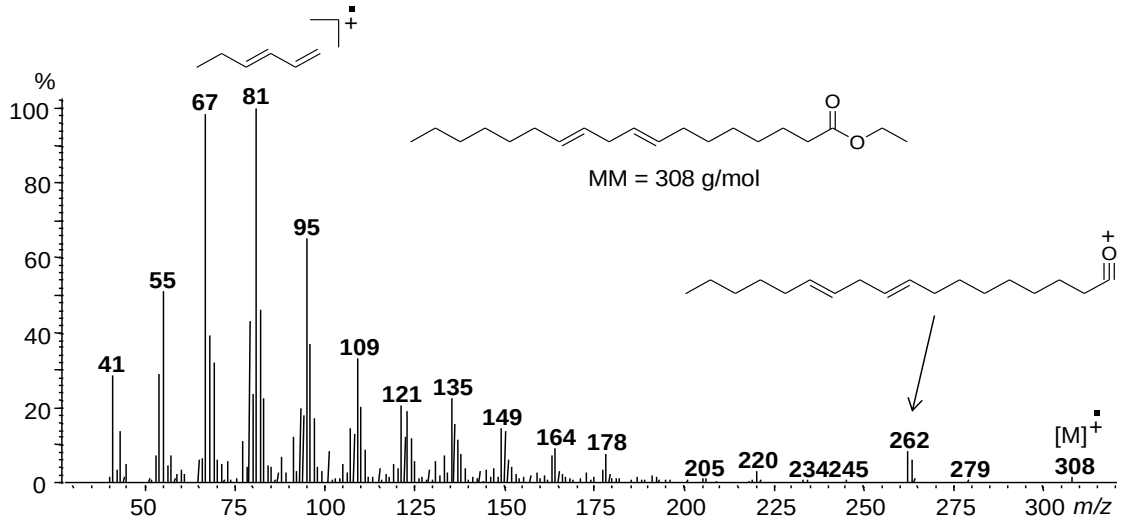
Fonte: Elaborado pelo Autor

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



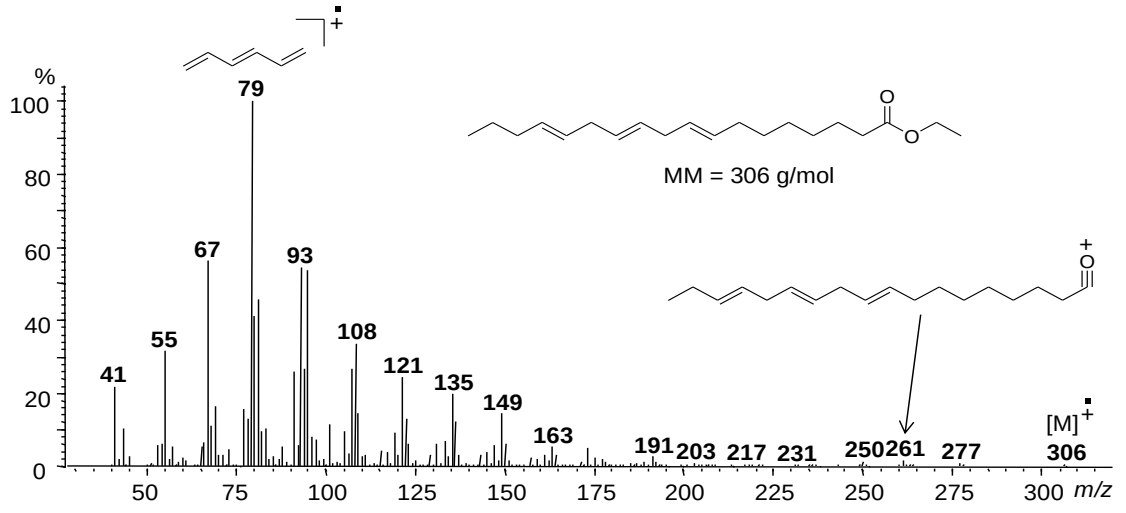
Fonte: Elaborado pelo Autor

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



Fonte: Elaborado pelo Autor

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



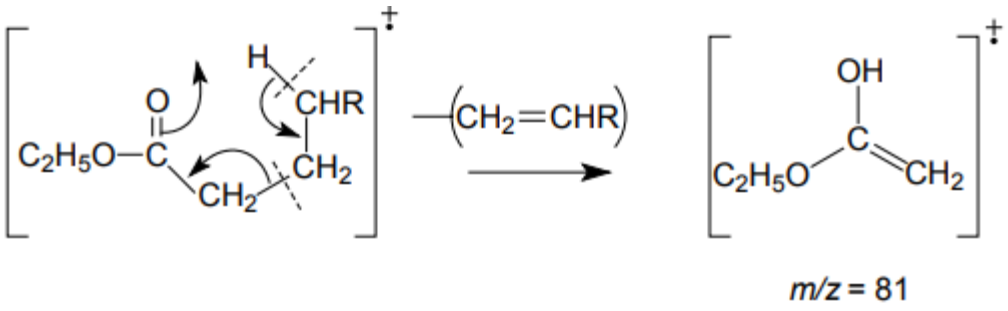
Fonte: Elaborado pelo Autor

Conforme os ésteres etílicos são separados pela coluna cromatográfica, eles se movem para o espectrômetro de massas, onde as moléculas em estado gasoso são bombardeadas por um feixe de elétrons, fazendo com que a molécula perca um elétron e produza um íon carregado positivamente. O pico deste íon é chamado de pico do íon molecular e fornece a massa molecular da molécula analisada.

A Figura 33 mostra o fragmento do íon molecular com m/z = 284 referente à massa molecular do éster Palmitato de etila (C16:0). A Figura 34 mostra o fragmento do íon molecular com m/z = 312 referente à massa molecular do éster Estearato de etila (C18:0). A Figura 35 mostra o fragmento do íon molecular com m/z = 310 referente à massa molecular do éster Oleato de etila (C18:1). A Figura 36 mostra o fragmento do íon molecular com m/z = 308 referente à massa molecular do éster Linoleato de etila (C18:2). A Figura 37 mostra o fragmento do íon molecular com m/z = 306 referente ao éster Linolenato de Etila (C18:3) [58].

O espectro de massas dos ésteres Palmitato de etila (C16:0) e Estearato de etila (C18:0) apresenta o fragmento com m/z = 88, característico de ésteres carboxílicos de cadeia linear de C_6 a C_{26} . Este pico é chamado de pico base, sendo o mais intenso dos fragmentos. Este íon com m/z = 88 surge devido a um rearranjo de McLafferty, confirmando que o espectro é de um éster etílico [58, 59]. A Figura 38 mostra o rearranjo de McLafferty característico de ésteres etílicos de cadeira linear.

Figura 38: Rearranjo de McLafferty para ésteres etílicos de cadeira linear.

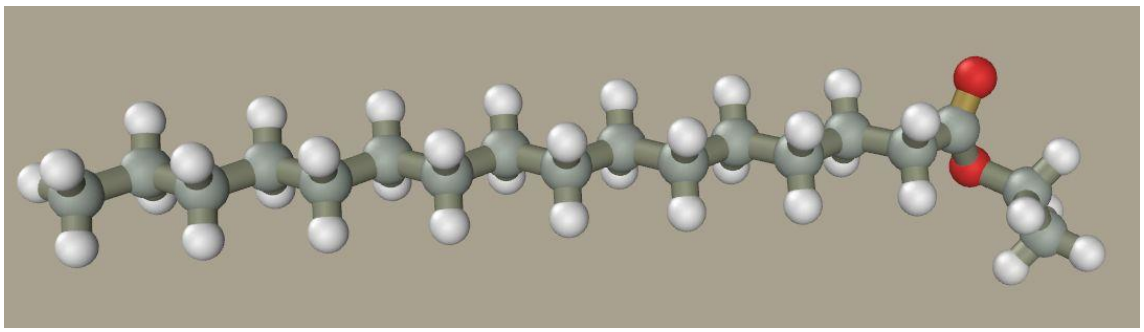


Fonte: Referência [58]

O espectro de massas dos ésteres etílicos de cadeia ramificada, Oleato de etila, Linoleato de etila e Linolenato de etila apresentam um perfil de fragmentação diferenciado. O pico base do Oleato de etila, éster com uma instauração é referente ao íon com m/z =55, correspondente ao fragmento iônico $[C_4H_7]^+$. O pico base o Linoleato de etila com duas instaurações é referente ao íon com m/z = 81, correspondente ao fragmento iônico $[C_6H_9]^+$. O pico base do Linolenato de etila, éster com três insaturações é referente ao íon com m/z = 79, correspondente ao fragmento iônico $[C_6H_7]^+$ [58].

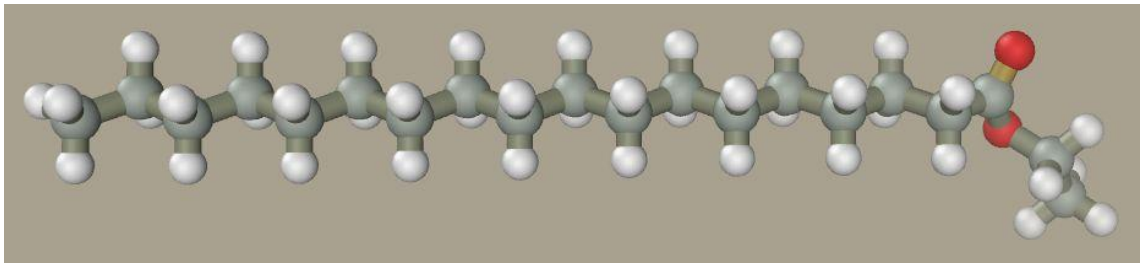
As Figuras 39-43 mostram a representação da estrutura geométrica dos ésteres etílicos presentes no biodiesel. Os desenhos das moléculas foram feitas no programa Ascalaph, usando representação ball and sticks, pelo Túlio Begena Araújo.

Figura 39: Representação da estrutura geométrica do éster Palmitato de etila.



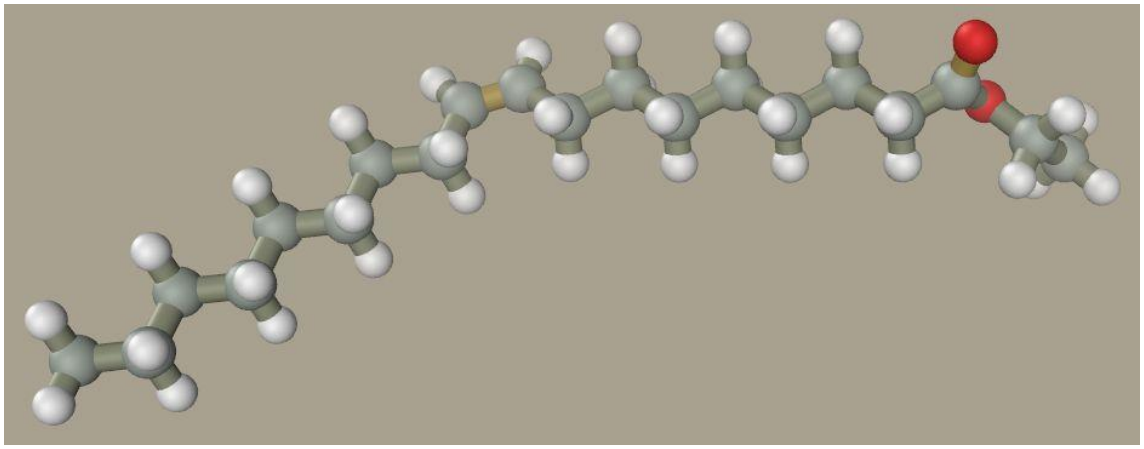
Fonte: Elaborado por Túlio Begena Araújo.

Figura 40: Representação da estrutura geométrica do éster Estearato de Etila.



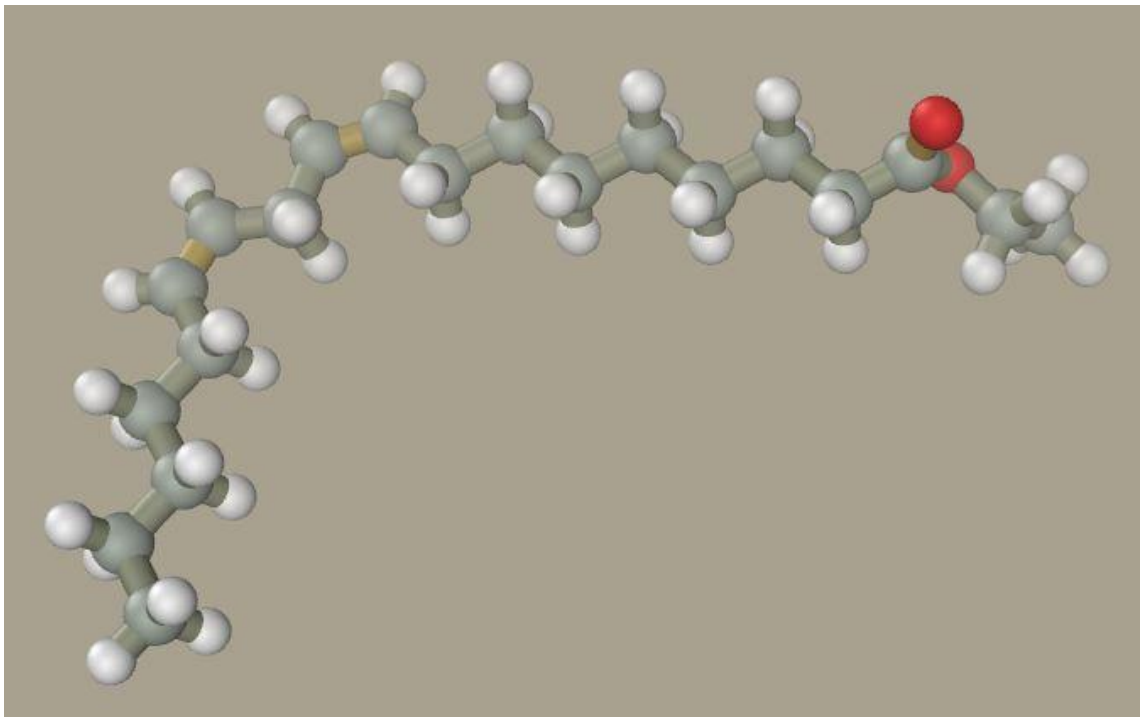
Fonte: Elaborado por Túlio Begena Araújo

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



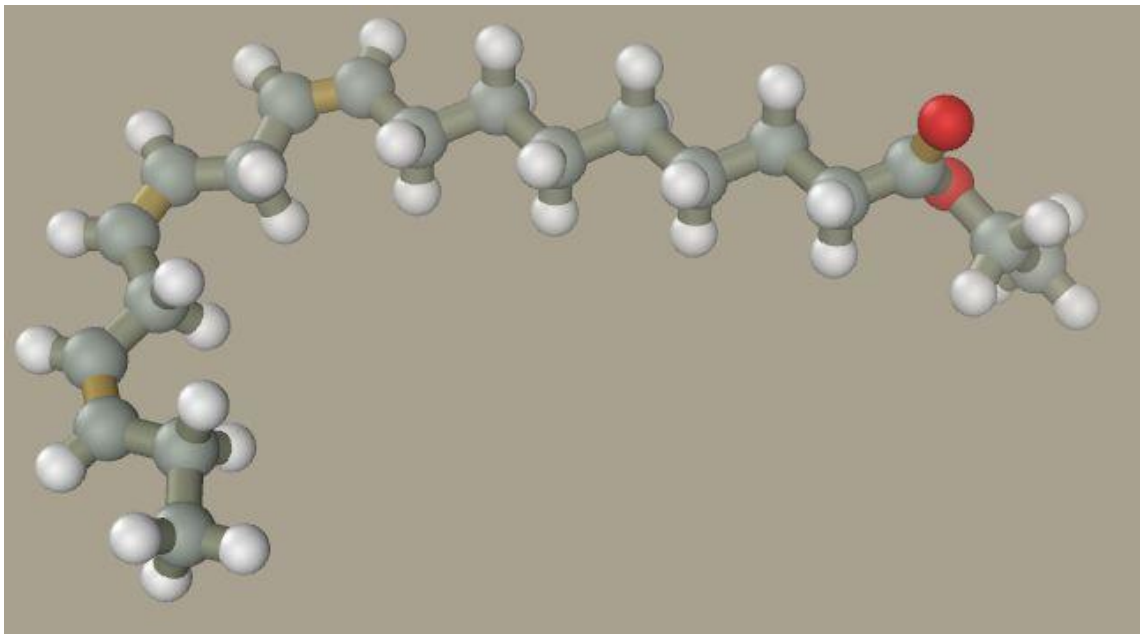
Fonte: Elaborado por Túlio Begena Araújo

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



Fonte: Elaborado por Túlio Begena Araújo

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



Fonte: Elaborado por Túlio Begena Araújo

As bolas de coloração cinza representam átomos de carbono, as bolas de coloração branca representam átomos de hidrogênio e as bolas de coloração vermelha representam átomos de oxigênio. Os sticks representam as ligações químicas, os sticks de coloração cinza representam ligações simples, os sticks de coloração marrom representam ligações duplas.

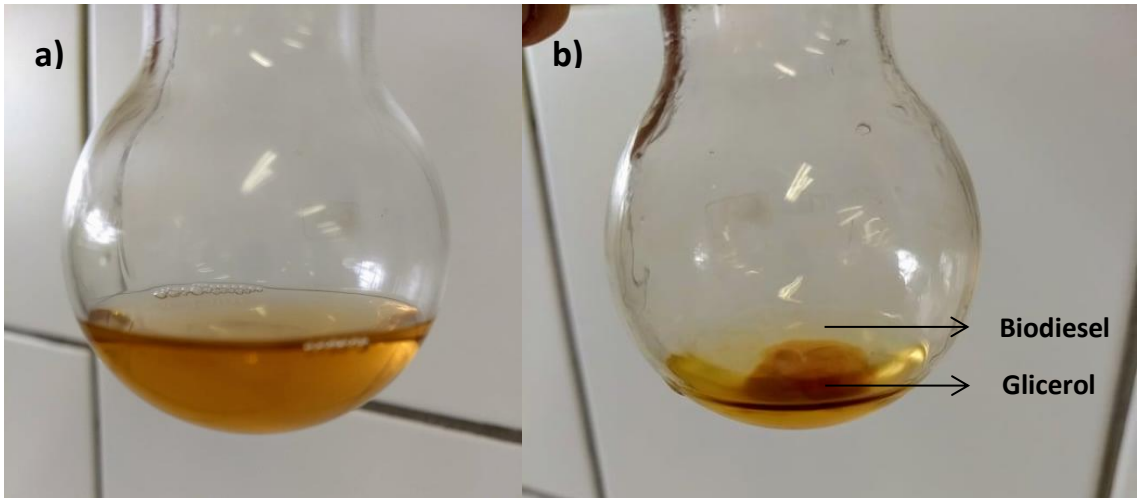
A Figura 39 mostra a representação do Palmitato de etila, com fórmula molecular $C_{18}H_{38}O_2$. A Figura 40 mostra a representação do Estearato de etila, com fórmula molecular $C_{20}H_{40}O_2$. Estes ésteres são provenientes de ácidos graxos saturados. A Figura 41 mostra a representação do Oleato de etila, com fórmula molecular $C_{20}H_{38}O_2$. Este éster é proveniente de um ácido graxo monoinsaturado. A Figura 42 mostra a representação do Linoleato de etila, com fórmula molecular $C_{20}H_{36}O_2$. A Figura 43 mostra a representação do Linolenato de etila, com fórmula molecular $C_{20}H_{34}O_2$. Os ésteres Linoleato e Linolenato de etila são provenientes de ácidos graxos poli-insaturados, com duas e três ligações duplas, respectivamente.

5.9 Caracterização dos biodieseis por cromatografia gasosa por ionização de chama (GC-FID)

A cromatografia gasosa por ionização de chama foi utilizada para determinar o rendimento da reação de transesterificação do óleo de soja e álcool etílico para formação do biodiesel. Os pós cerâmicos sintetizados via método Pechini, $SrTiO_3$ e $Sr_{1-x}\ K_xTi_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$, foram testados como catalisadores na reação de síntese de biodiesel. No total foram realizados 18 testes catalíticos.

Após o tempo reacional de 8 horas, o reator foi desligado e abaixou-se a manta de aquecimento. Após o resfriamento do sistema, transferiu-se o conteúdo do vaso reacional para tubos de centrífuga. As amostras foram centrifugadas por 15 minutos em rotação de 4000 rpm. A parte líquida foi retirada com uma pipeta de Pasteur e transferida para um balão de fundo redondo. Utilizando um rotaevaporador à vácuo, separou-se o álcool em excesso do biodiesel e glicerina. O biodiesel foi guardado em frasco âmbar de 5 ml e mantidos na geladeira.

Figura 44: Produtos da reação de transesterificação do óleo de soja e álcool etílico a) antes de rotaevaporar o excesso de álcool b) após rotaevaporar o excesso de álcool

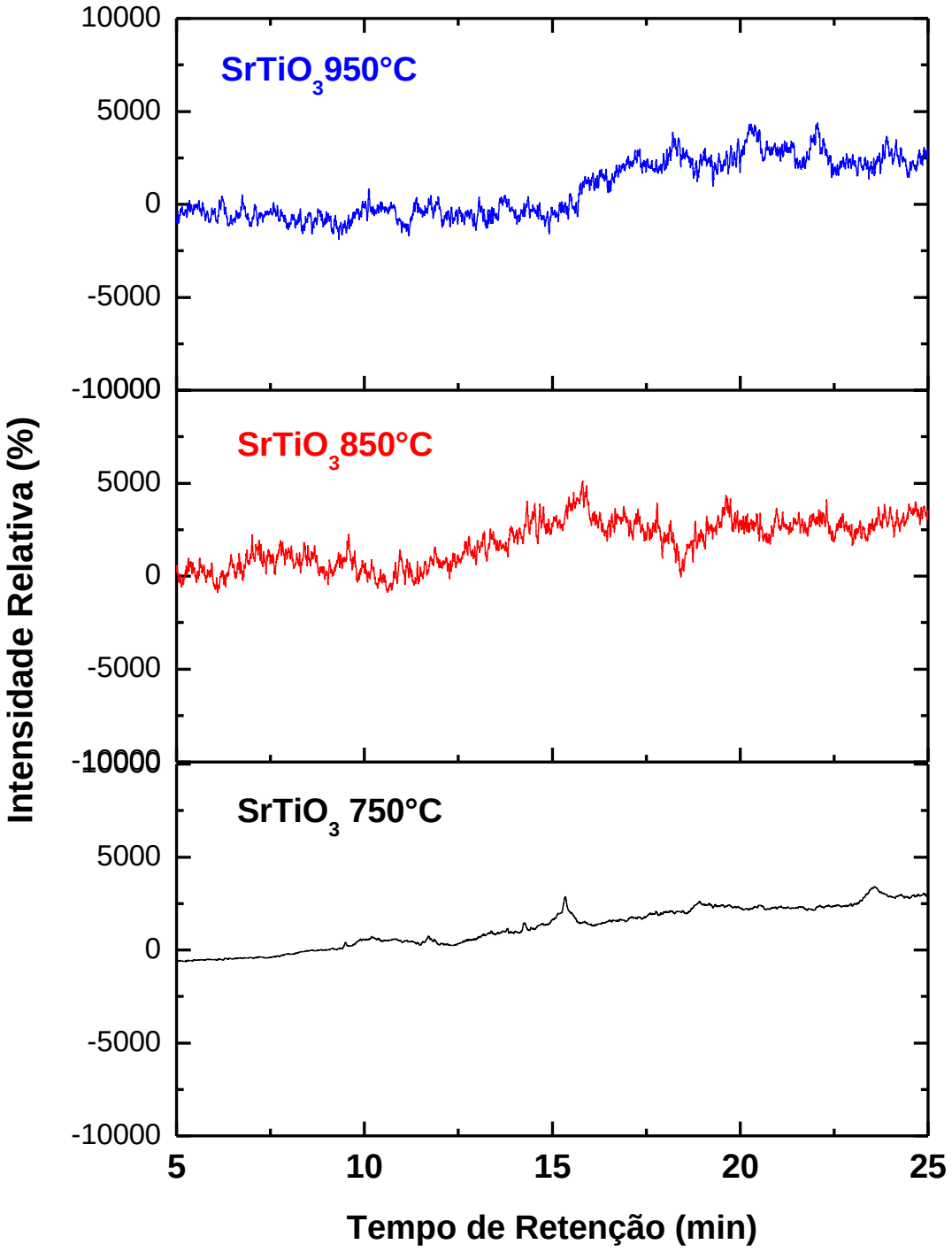


Fonte: Elaborado pelo Autor

Na Figura 44, a) observamos apenas uma fase, pois o álcool presente é polar e solubiliza todos os componentes da mistura. Após rotaevaporar o álcool em excesso, tem-se a separação do biodiesel e o glicerol. O glicerol tem uma coloração amarronzada e o biodiesel uma coloração alaranjada.

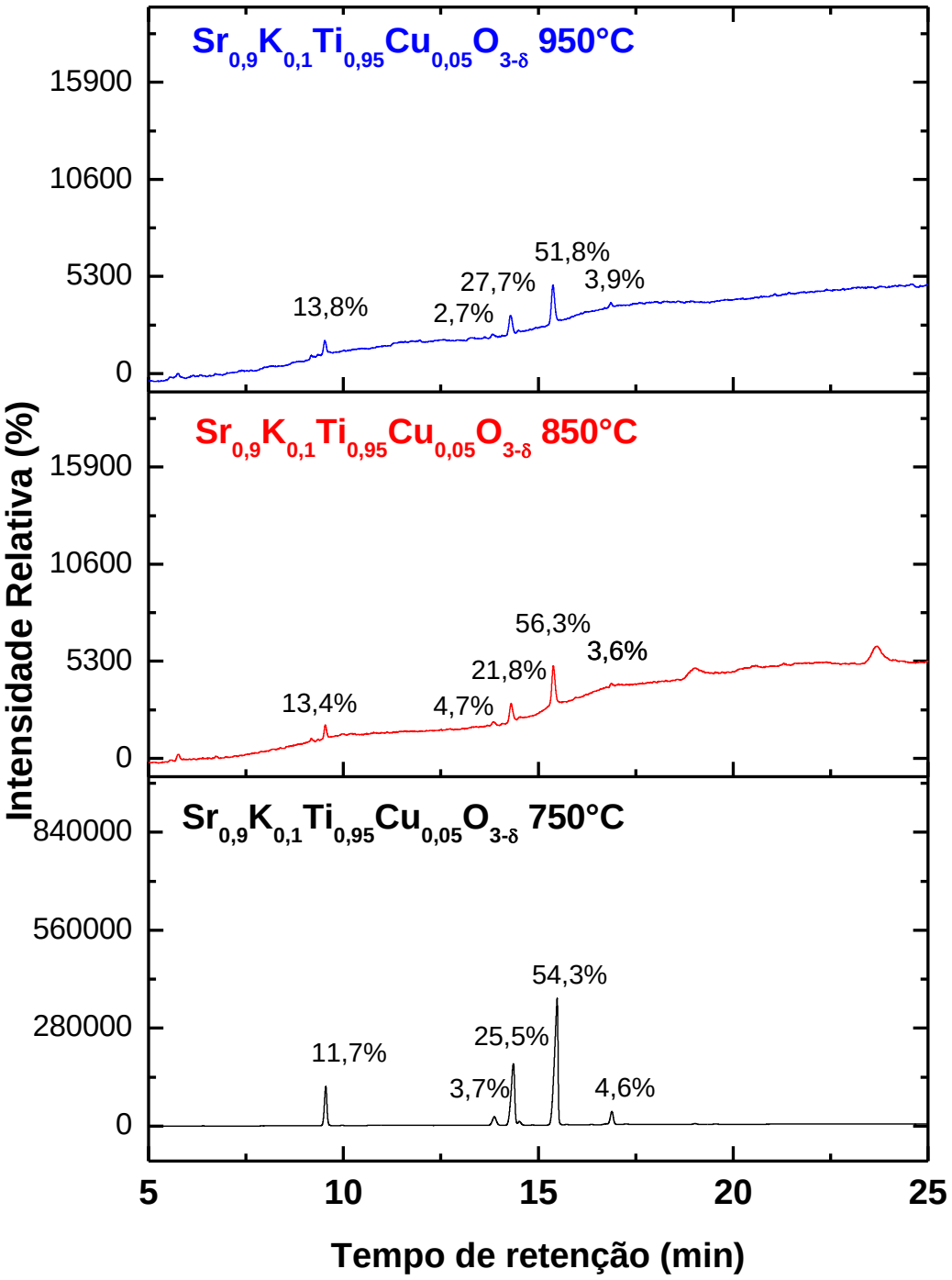
Os biodieseis sintetizados foram caracterizados por cromatografia gasosa com ionização de chama para determinação do rendimento da reação. As Figuras 45-50 abaixo mostram os cromatogramas de GC-FID dos biodieseis.

Figura 45: Cromatogramas dos ésteres de biodiesel etílico obtido a partir do catalisador $SrTiO_3$ calcinado nas temperaturas de 750°C, 850°C e 950°C, por 3 horas.



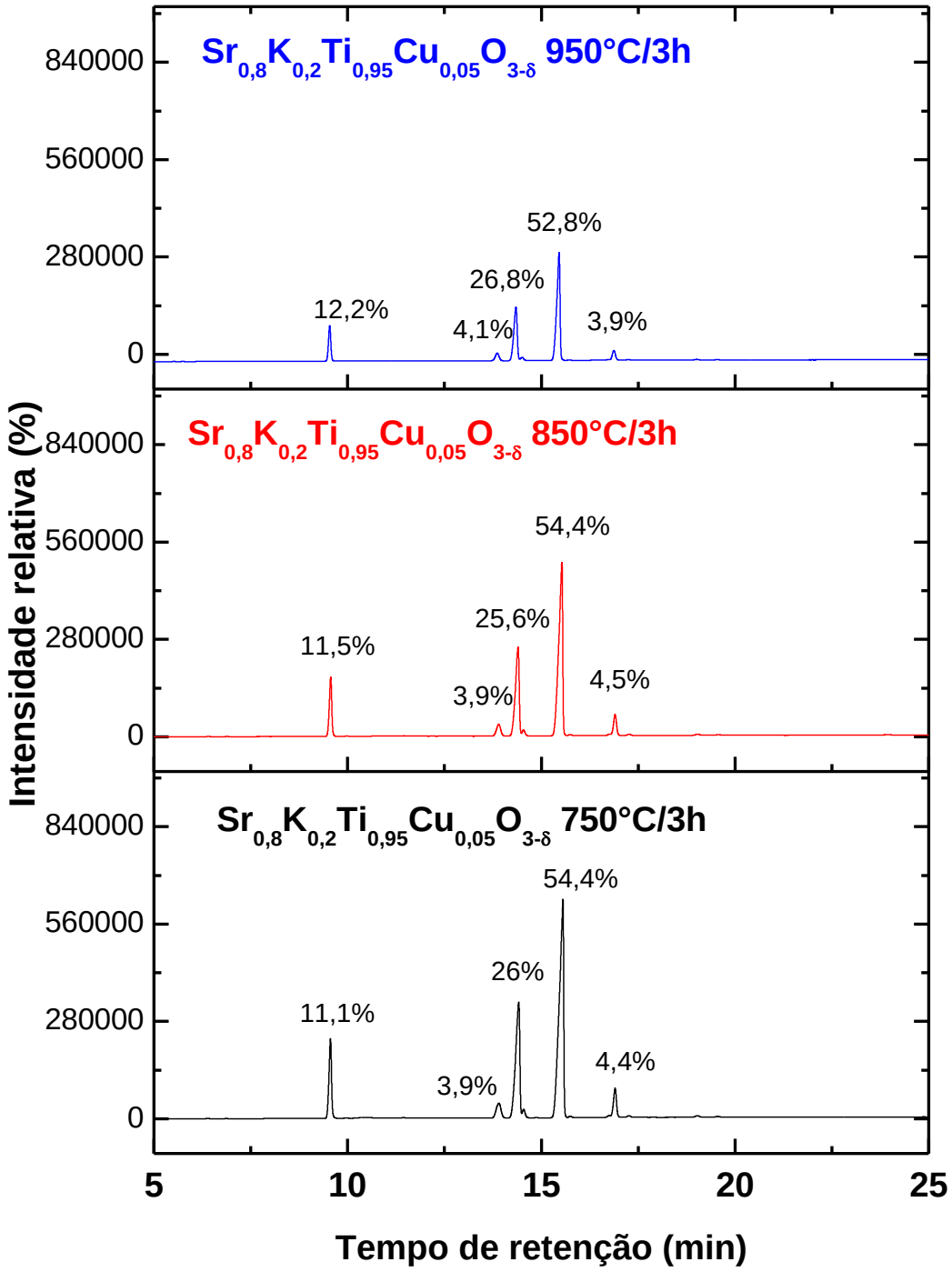
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 46: Cromatogramas dos ésteres de biodiesel etílico obtido a partir do catalisador $Sr_{0,9}K_{0,1}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ calcinado nas temperaturas de 750°C, 850°C e 950°C, por 3 horas.



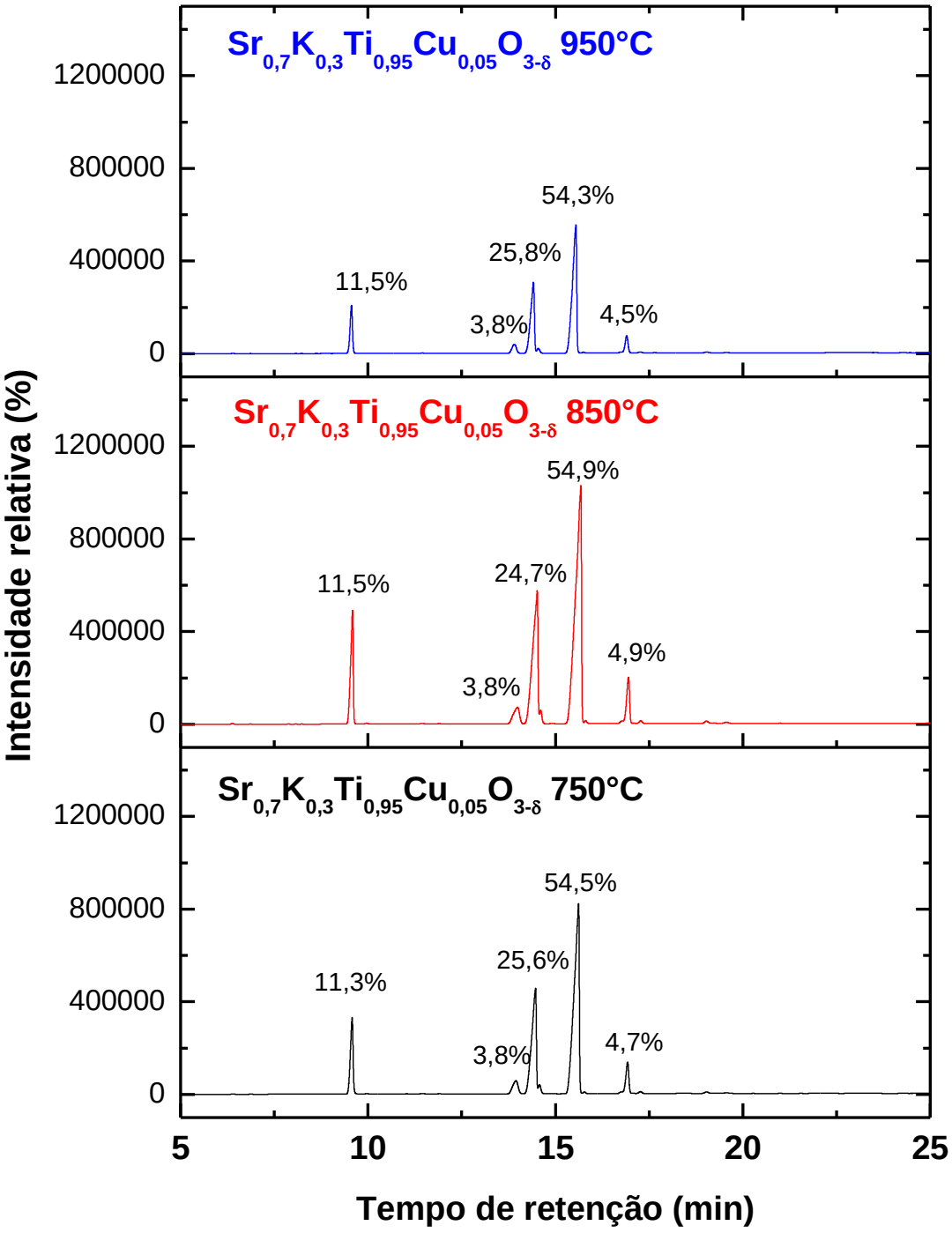
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 47: Cromatogramas dos ésteres de biodiesel etílico obtido a partir do catalisador $Sr_{0,8}K_{0,2}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ calcinado nas temperaturas de 750°C, 850°C e 950°C, por 3 horas.



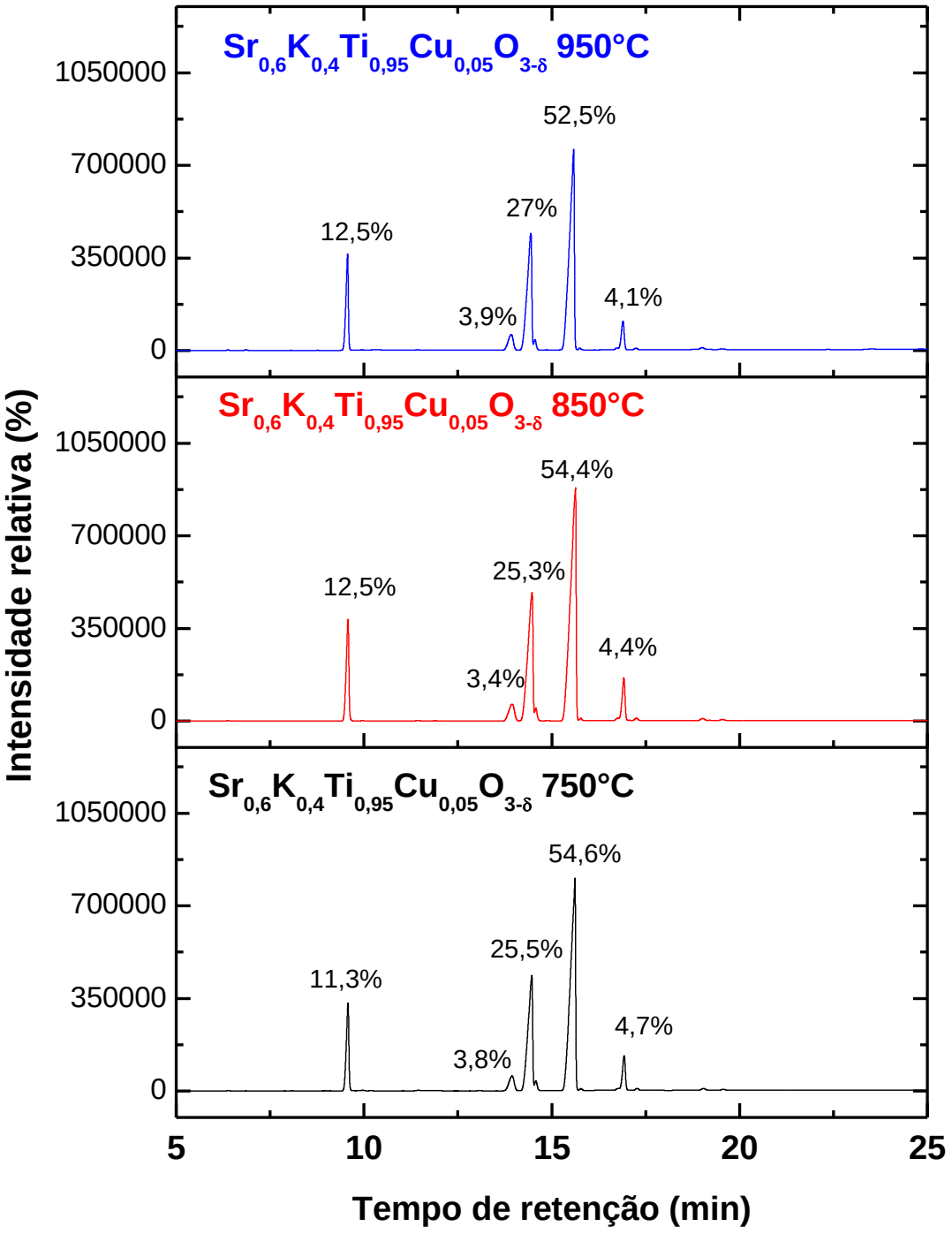
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 48: Cromatogramas dos ésteres de biodiesel etílico obtido a partir do catalisador $Sr_{0,7}K_{0,3}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ calcinado nas temperaturas de 750°C, 850°C e 950°C, por 3 horas.



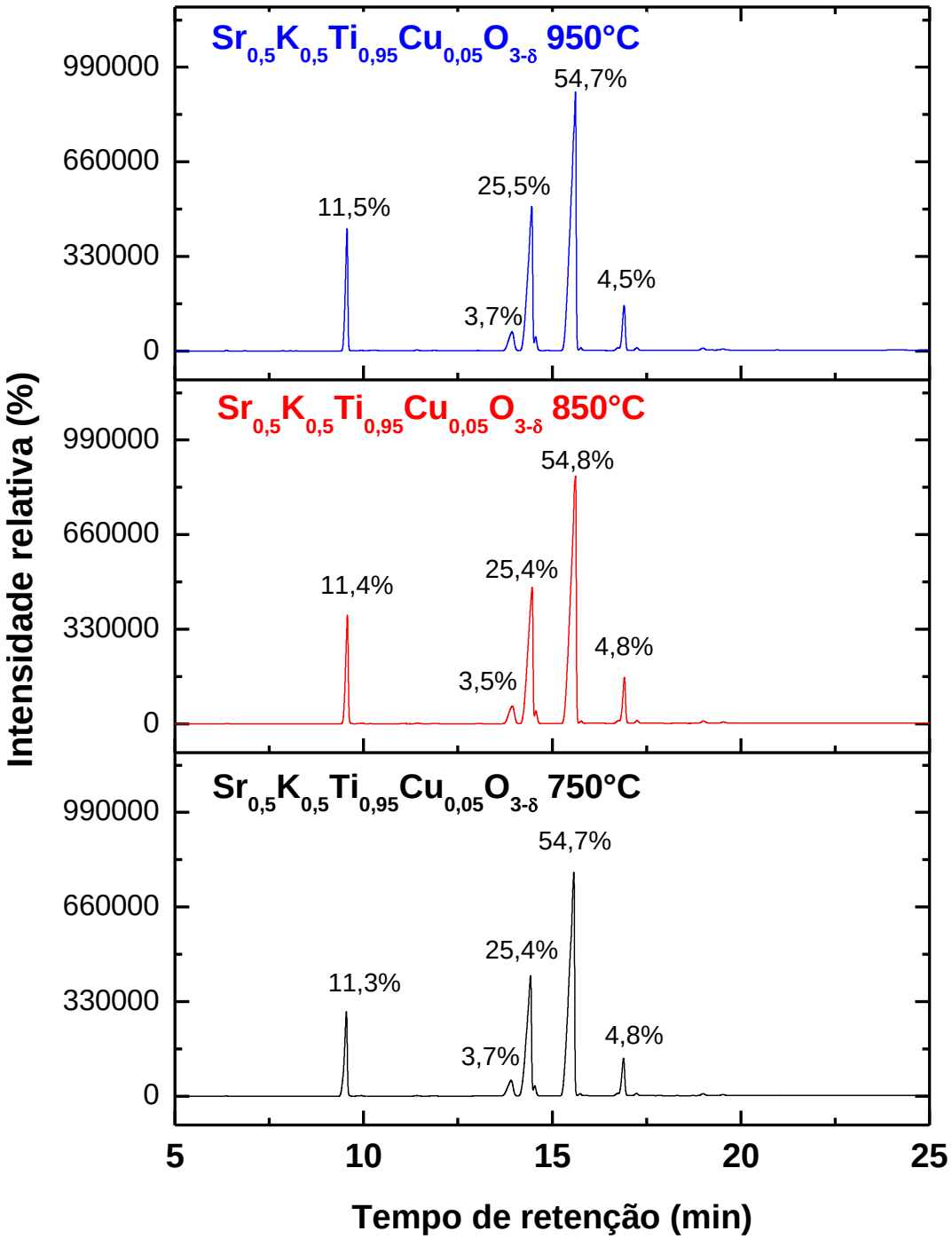
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 49: Cromatogramas dos ésteres de biodiesel etílico obtido a partir do catalisador $Sr_{0,6}K_{0,4}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ calcinado nas temperaturas de 750°C, 850°C e 950°C, por 3 horas.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 50: Cromatogramas dos ésteres de biodiesel etílico obtido a partir do catalisador $Sr_{0,5}K_{0,5}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ calcinado nas temperaturas de 750°C, 850°C e 950°C, por 3 horas.



Fonte: Elaborado pelo Autor

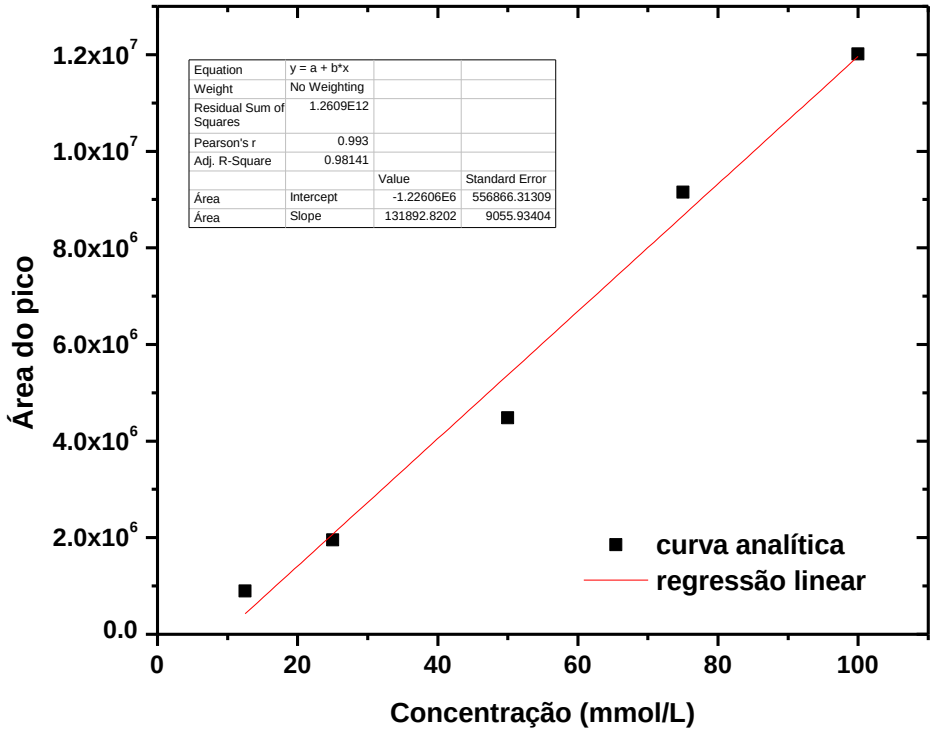
O material $SrTiO_3$ não apresentou atividade catalítica na reação de transesterificação do óleo de soja e etanol, conforme é mostrado na Figura 45, nenhum pico foi observado. A dopagem de cobre e potássio no $SrTiO_3$, contribuiu para o desenvolvimento da propriedade catalítica dos materiais na síntese do biodiesel. O catalisador $Sr_{0,9}K_{0,1}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ calcinado na temperatura de 850 e 950°C, apresentou picos de retenção referentes aos ésteres etílicos com intensidades muito baixas em comparação ao mesmo material calcinado na temperatura de 750°C.

Diferentes intensidades dos picos referentes aos ésteres etílicos puderam ser observadas em função da dopagem de cobre e potássio, bem como em função da temperatura de calcinação, conforme é mostrado nas Figuras 46-50. A identificação dos ésteres etílicos presentes no biodiesel foi realizada por cromatografia gasosa acoplada com espectrômetro de massa (GC-MS), descrita no item 5.9. Como foi utilizado o mesmo tipo de coluna e o mesmo método de análise, os picos dos ésteres etílicos apareceram praticamente no mesmo tempo de retenção, descritos na tabela 13.

Para determinar o rendimento da reação de transesterificação entre o óleo de soja e álcool etílico, construiu-se uma curva analítica de Oleato de etila. Soluções de Oleato de etila em clorofórmio foram preparadas em diferentes concentrações, tais como: 12,5; 25; 50; 75 e 100 mmol/L. A partir dos cromatogramas das soluções, integrou-se a área do pico de Oleato de etila e plotou-se um gráfico de área do pico versus a concentração de Oleato de etila, obtendo-se a curva analítica.

A Figura 51 mostra a curva analítica de Oleato de etila.

Figura 51: Curva analítica de Oleato de Etila



Fonte: Adaptado da referência [60]

A partir da regressão linear dos pontos, construiu-se uma equação da reta, dada logo abaixo:

$$y = 1{,}32x10^{8}\, X - 1{,}23x10^{6} \quad (8)$$

em que, y é a área do pico e X é a concentração, de Oleato de etila.

Após as análises cromatográficas dos biodieseis, integrou-se a área de Oleato de etila e utilizando a equação da reta da curva analítica, determinou-se a concentração de Oleato de etila presente na amostra. Essa concentração de Oleato de etila presente no biodiesel é referente a 0,05 ml de biodiesel em 1 ml de clorofórmio. Portando, é preciso calcular a concentração de Oleato de etila na amostra de biodiesel.

$$C_1\, x\, V_1 = C_2\, x\, V_2 \quad (9)$$

em que, C_2 é a concentração de Oleato de etila na solução de biodiesel (0,05 mL/1mL), V_2 é o volume final (V biodiesel + V clorofórmio = 1,05 mL), V_1 é o volume de biodiesel igual a 0,05 mL e C_1 é a concentração de Oleato de etila presente na amostra. Em seguida, a partir da concentração de Oleato de etila presente na amostra de biodiesel, calculou-se o número de mols de Oleato de etila:

$$n = C\ x\ V \tag{10}$$

em que, n é o número de mols, C é a concentração (mol/L) e V é o volume de biodiesel (L). A partir do numero de mol de Oleato de etila, calculou-se o número de mol total de Ésteres presente no biodiesel, pela equação:

$$n_{ET} = \frac{n_O\ x\ 100}{\%_O} \tag{11}$$

em que, n_{ET} é o número de mol total de ésteres etílicos, n_o é o número de mols de Oleato de etila e $\%_0$ é a porcentagem cromatográfica de Oleato de etila. E por fim, calculou-se o rendimento da reação, utilizando a equação abaixo:

$$R = \frac{n_{ET} x\ 100}{n_{ETT}} \tag{12}$$

em que, R é o rendimento da reação (%), n_{ET} é o número de mol total de ésteres etílicos experimental e n_{ETT} é o número de mol total de ésteres etílicos Teórico.

As Tabelas 14, 15 e 16 mostram as áreas do pico de Oleato de etila, número de mols de ésteres totais e o rendimento da reação.

Tabela 14: Rendimento da reação de transesterificação na presença dos catalisadores $SrTiO_3$ e do $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$, calcinados na temperatura de 750°C.

Catalisador	**Área do pico de Oleato de etila**	**Número de mols de ésteres totais**	**Rendimento da reação (%)**
$SrTiO_3$	-	-	-
$Sr_{0,9}K_{0,1}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$	1083776,5	0,005768982	37,7
$Sr_{0,8}K_{0,2}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$	2392343,8	0,008836241	57,7
$Sr_{0,7}K_{0,3}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$	3756662,5	0,012444706	81,3
$Sr_{0,6}K_{0,4}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$	4131752,6	0,01344479	87,8
$Sr_{0,5}K_{0,5}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$	3783942,55	0,012656782	82,2

Fonte: Elaborado pelo Autor

Tabela 15: Rendimento da reação de transesterificação na presença dos catalisadores $SrTiO_3$ e do $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$, calcinados na temperatura de 850°C.

Catalisador	Área do pico de Oleato de etila	Número de mols de ésteres totais	Rendimento da reação (%)
$SrTiO_3$	-	-	-
$Sr_{0,9}K_{0,1}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$	5006,4	0,0036	23,4
$Sr_{0,8}K_{0,2}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$	1670550,7	0,0072	47,1
$Sr_{0,7}K_{0,3}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$	4741685,7	0,0152	99,3
$Sr_{0,6}K_{0,4}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$	4240439,2	0,0137	89,5
$Sr_{0,5}K_{0,5}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$	3921491	0,0129	84,2

Fonte: Elaborado pelo Autor

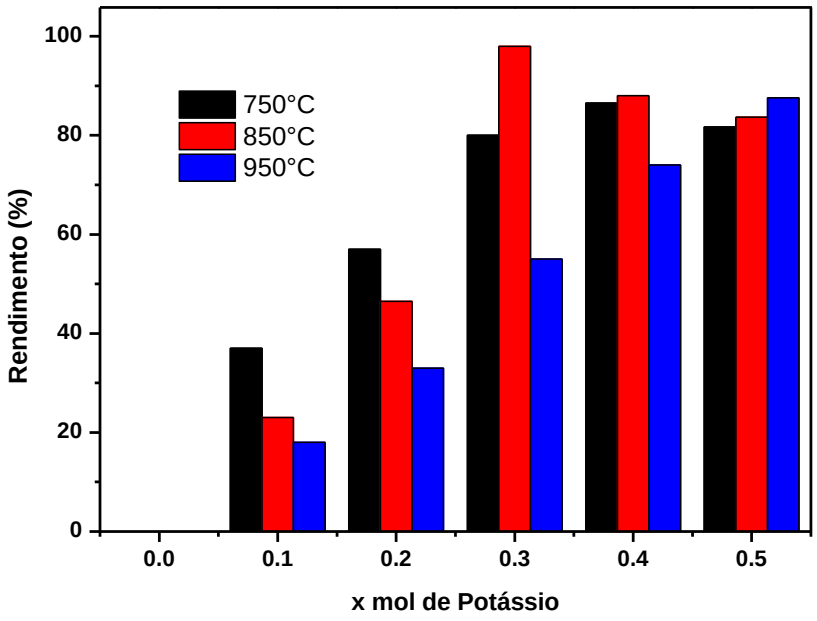
Tabela 16: Rendimento da reação de transesterificação na presença dos catalisadores $SrTiO_3$ e do $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$, calcinados na temperatura de 950°C.

Catalisador	Área do pico de Oleato de etila	Número de mols de ésteres totais	Rendimento da reação (%)
$SrTiO_3$	-	-	-
$Sr_{0,9}K_{0,1}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$	6221	0,0028	18,5
$Sr_{0,8}K_{0,2}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$	929581,8	0,0051	33,4
$Sr_{0,7}K_{0,3}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$	2237910,7	0,0085	55,8
$Sr_{0,6}K_{0,4}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$	3648668,4	0,0115	74,9
$Sr_{0,5}K_{0,5}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$	4201013,8	0,0135	88,5

Fonte: Elaborado pelo Autor

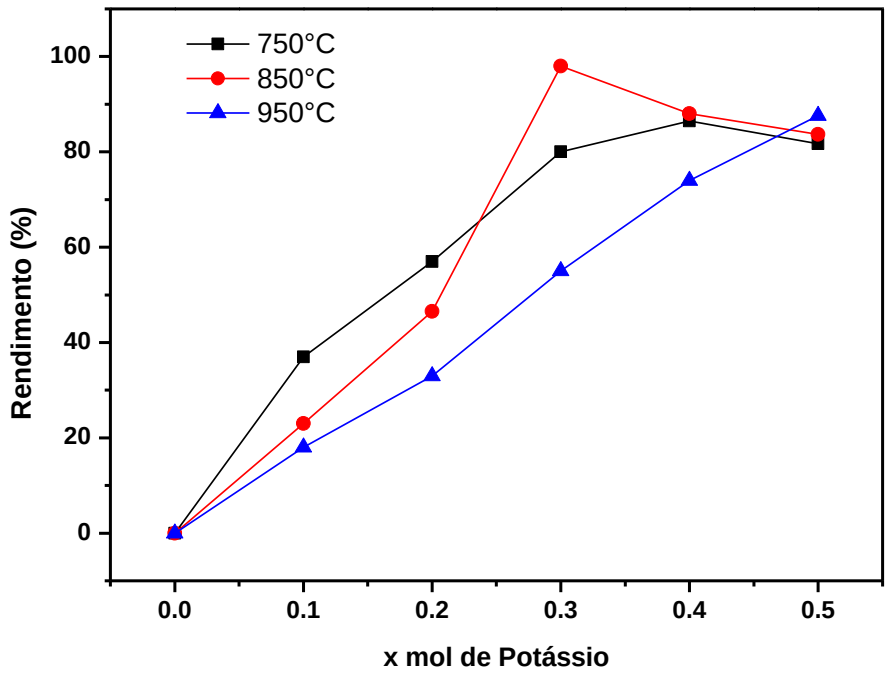
As Figura 52 e 53 mostram o rendimento da reação de transesterificação para todos os catalisadores, em função da dopagem de potássio na estrutura do $SrTiO_3$ e temperatura de calcinação.

Figura 52: Efeito da temperatura de calcinação sobre o rendimento da síntese do biodiesel.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 53: Efeito da dopagem de potássio na estrutura do $SrTiO_3$ sobre rendimento da síntese do biodiesel.



Fonte: Elaborado pelo Autor

De acordo com a Figura 52, observou-se a temperatura de calcinação do material influencia no rendimento da síntese do biodiesel. O rendimento da síntese do biodiesel catalisada pelos sistemas $Sr_{0,9}K_{0,1}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ e $Sr_{0,8}K_{0,2}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, diminuiu com o aumento do tratamento térmico. Tal comportamento era esperado, pois o aumento da temperatura de calcinação dos pós acarreta em um aumento do tamanho de partícula e consequentemente diminuição da área superficial. Entretanto, o rendimento da síntese do biodiesel com o sistema $Sr_{0,5}K_{0,5}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, apresentou um comportamento oposto, ou seja, um aumento do rendimento da reação com o aumento da temperatura de calcinação, sendo um comportamento não esperado.

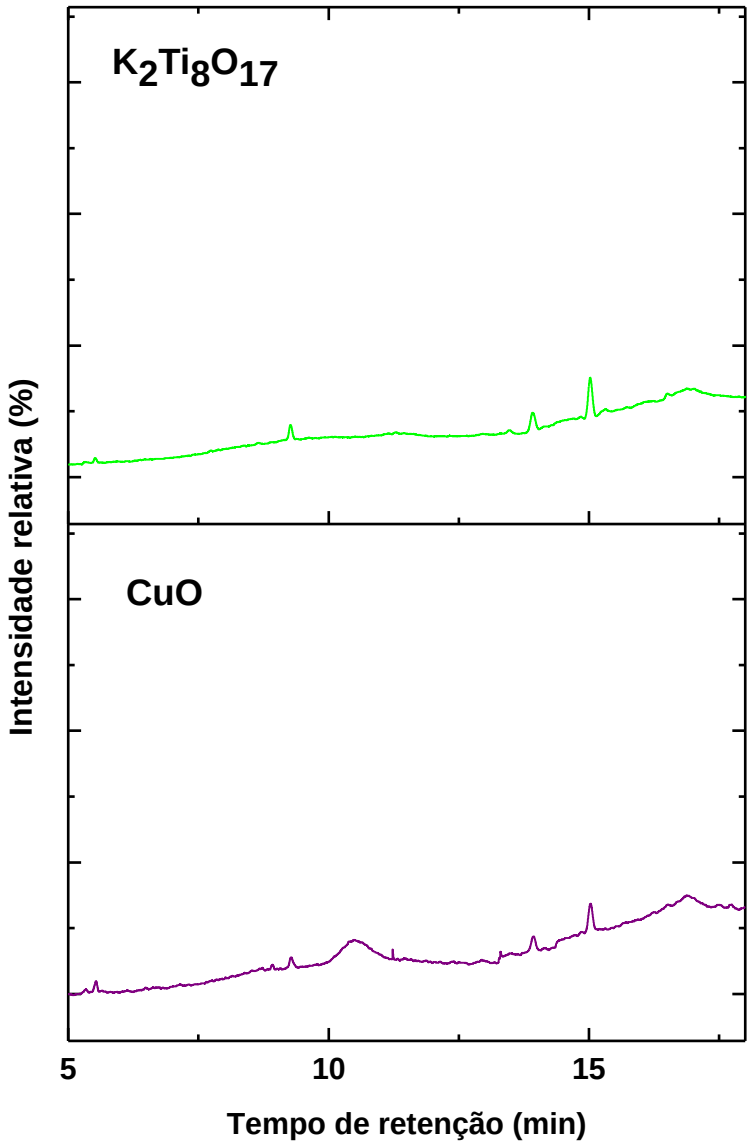
Analisando o rendimento da síntese do biodiesel catalisada pelos sistemas $Sr_{0,7}K_{0,3}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ e $Sr_{0,6}K_{0,4}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, o melhor rendimento foi observado para os materiais calcinados na temperatura de 850°C. E o maior rendimento da reação, foi observado para o catalisador $Sr_{0,7}K_{0,3}Ti_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$, sendo igual a 99%, calcinado a 850°C.

De acordo com as Figuras 52 e 53, os pós de $SrTiO_3$ não apresentaram atividade catalítica pra síntese do biodiesel nas condições experimentais utilizadas neste trabalho. Entretanto, a estrutura hospedeira de $SrTiO_3$ dopada com cobre e potássio, apresentou atividade catalítica pra síntese do biodiesel. De modo geral, observou-se uma tendência de aumento do rendimento da reação em função da dopagem de cobre e potássio na estrutura, conforme mostrado na Figura 53. Um comportamento quase linear foi observado para os materiais calcinados na temperatura de 950°C.

O desenvolvimento da propriedade catalítica do sistema $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ pode estar relacionada com a basicidade superficial após a inserção dos dopantes cobre e potássio na estrutura.

Para verificar se os bons rendimentos de reação encontrados para os materiais dopados com cobre e potássio, são devido ao efeito da substituição de Sr^{2+} por K^+ e Ti^{4+} por Cu^{2+} na estrutura do $SrTiO_3$, realizou-se um teste catalítico com as fases secundárias CuO e $K_2Ti_8O_{17}$ nas mesmas condições. Os cromatogramas dos biodieseis produzidos a partir do CuO e $K_2Ti_8O_{17}$, sintetizados pelo método Pechini e calcinados na temperatura de 850°C por 3 horas, são mostrados na Figura 54.

Figura 54: Cromatogramas dos ésteres de biodiesel etílico obtido a partir dos catalisadores CuO e $K_2Ti_8O_{17}$ calcinado nas temperaturas de 850°C por 3 horas.



Fonte: Elaborado pelo Autor

De acordo com a Figura 54, os materiais CuO e $K_2Ti_8O_{17}$, sintetizados pelo método Pechini não apresentaram atividade catalítica na síntese do biodiesel. Portanto, tais fases secundárias não contribuem para aumentar a atividade catalítica da fase principal de estrutura perovskita. Já a fase secundária de $SrCO_3$ é considerada um limitante para síntese do biodiesel, desfavorecendo a atividade catalítica [30].

6. Conclusões

O método Pechini mostrou-se adequado para a preparação de pós de $SrTiO_3$ monofásicos. Os titanatos dopados com cobre e potássio apresentaram fases secundárias de CuO, $K_2Ti_8O_{17}$ e $SrCO_3$. Observou-se que carga e o raio iônico dos cátions dopantes influenciam nesse processo de segregação. Constatou-se que substituições iguais ou superiores a 20% em mol de Sr por K, bem como substituições iguais a 5% em mol de Ti por Cu excedem o limite de solubilidade. Todos os valores de fator de tolerância calculados para as amostras de $Sr_{1-x}K_xTi_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ são maiores que 1, consequentemente é esperada uma pequena expansão da célula unitária.

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

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

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

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

Referências

[1] X. F. Sun, S. Komiya, Y. Ando. Anomalous damping of phonon thermal transport in lightly Y- or Eu-doped La2CuO4 single crystals. *Physica C*; 388-389: 355-356 (2003).

[2] HWANG, J; RAO, R. R; GIORDANO, L; KATAYAMA, Y; YU, Y; SHAO-HORN, Y. Perovskites in catalysis and electrocatalysis. Science **358**, 751-756, 2017.

[3] BHALLA, A. S; GUO, R; ROY, R. The perovskite estructure – a review of its role in ceramic science and technology. Mat Res Innovat **4**, 3-26, 2000.

[4] ROYER, S; DUPREZ, D; CAN, F; COURTOIS, X; BATIOT-DUPEYRAT, C; LAASSIRI, S; ALAMDARI, H. Perovskites as substitutes of nobre metals for heterogeneous catalysis: dream or reality. Chemical Reviews **114**, 10292-10368, 2014.

[5] ZHU, J; LI, H; ZHONG,L; XIAO, P; XU, X; YANG, X; ZHAO, Z; LI, J. Perovskite oxides: Preparation, Characterizations and applications in heterogeneous catalysis. ACS Catal**. 4 (9)**, 2917-2940, 2014.

[6] PEÑA, M. A; FIERRO, J. L. G. Chemical structures and performance of perovskite oxides. Chemical Reviews **101**, 1981-2017, 2001.

[7] LABHASETWAR, N; SARAVANAN, G; MEGARAJAN, S. K; MANWAR, N; KHOBRAGADE, R; DOGGALI, P; GRASSET, F. Perovskite-type catalytic materials for environmental applications. Sci. Technol. Adv. Mater **16**, 1-13, 2015.

[8] TEJUCA, L. G; FIERRO, J. L.G; TASCÓN, J. M. D. Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides. Adv Catalys. **36**, 237-328, 1989.

[9] ATHAYDE, D. A; SOUZA, D. F; SILVA, A. M. A; VASCONCELOS, D; NUNES, E. H. M; COSTA, J. C. D. Review of perovskite ceramic synthesis and membrane preparation methods. Ceramics International **42**, 6555–6571, 2016

[10] PECHINI, M. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. U.S. Patente, N° 3330697, 1997.

[11] COSTA, A. C. F. M; VILAR, M. A; LIRA, H. L; KIMINARI, R. H. G. A. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO2. Cerâmica, **52**, 324, 255-259, 2006.

[12] LAZEREVIC, Z. Z; VIJATOVIC, M; DOHCEVIC-MITROVIC, Z; ROMCEVIC, Z. R; ROMCEVIC, M. J; PAUNOVIC, N; STOKANOVIC, B. D. The characterization of the barium titanate ceramic powders prepared by the Pechini type reaction route and mechanically assisted synthesis. Journal of the European Ceramic Society, **30**, 623-628. 2009.

[13] LEE, H; LONG, M; BAE, S; LEE. H; PARK, K; KIM, K. A novel approach to preparing nano-size Co3O4-coated Ni poder by the Pechini method for MCFC cathodes. J. Mater. Chem., **13**, 2626–2632, 2003.

[14] NOBRE, M. A. L; LONGO, E; LEITE, E. R; VARELA, J. A. Synthesis and sintering of ultra fine NaNbO3, powder of polymeric precursors, *Materials Letters,* **28**, 215-220, 1996;

[15] LEITE, E. R; NOBRE, M. A. L; CEGUEIRA, M; LONGO, E; VARELA, J. A. Particle growth calcination of polycation oxides synthesis by the Polymeric Precursors Method. Journal of American Ceramic Society, **80**, 2649-2657, 1997;

[16] LIN, C-H; LIN, H-A; HUN, L-B. Hung, Fuel structure and properties of biodiesel produced by peroxidation process, Fuel, **85**, 1743–1749, 2006.

[17] DORADO, M. P; BALLESTORES, E; ARNAL, J. M; GÓMEZ, J; LÓPEZ, F. J. Exhaust emissions from a diesel engine fueled with transesterifiedwaste olive oil, FueL, **82**, 1311–1315, 2003.

[18] MEHER, L. C; SAGAR, D. V; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review. Renew. Sustain. Energy Rev., **10**, 248–268, 2006.

[19] ARANSIOLA, E. F; OJUMU, T. V; OYEKOLA, O. O; MADZIMBAMUTO, T. F; IKHU-OMEREGBE, D. I. O. A Review of Current Technology for Biodiesel Production: State of the Art. Biomass and Bioenergy, **61**, 276-297, 2014.

[20] GERPEN, J. V. Biodiesel processing and production. Fuel Process Technol, **86**, 1097–107, 2005.

[21] KISS, A. A; DIMIAN, A. C; ROTHENBERG, G. Solid acid catalysts for biodiesel production-towards sustainable energy. Adv Synth Catal, **348**, 75–81, 2006.

[22] YAN, S; SALLEY, S. O; NG, K. Y. S. Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La2O3 catalysts. Applied Catalysis A: General, 353, 203–212, 2009.

[23] MURUGESAN, A; UMARANI, C; CHINNUSAMY, T. R; KRISHNAN, M; SUBRAMANIAN, R; NEDUZCHEZHAIN, N. Production and analysis of bio-diesel from non-edible oils - a review. Renew. Sustain. Energy Ver, **13,** 825–834,2009.

[24] GONÇALVEZ, A. M; LIMA-CORRÊA, R. A. B; ASSAF, J. M; NOGUEIRA, A. R. A. Lithium and calcium based perovskite type oxides for ethylic transesterification. Catalysis Today, **279**, 177–186, 2017.

[25] ZABETI, M; DAUD, W. M. A; AROUA, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. Fuel Processing Technology, **90**, 770–777, 2009.

[26] LEE, A. F; BENNETT, J. A; MANAYIL, J. C; WILSON, K. Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification. Chem. Soc. Rev., **43**, 7887–7916, 2014.

[27] KAWASHIMA, A; MATSUBARA, K; HONDA, K. Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production. Bioresource Technology, **99**, 3439–3443, 2008.

[28] KESIC, Z; LUKIC, I; ZDUKIC, M; JOVALEKIC, C; VELJKOVIC, V; SKALA, D. Assessment of CaTiO3, CaMnO3, CaZrO3 and Ca2Fe2O5 perovskites as heterogeneous base catalysts for biodiesel synthesis. Fuel Processing Technology, **143**, 162–168, 2016.

[29] MAN, L-F; WONG, W. T; YUNG, K-F. Alkali Hydrothermal Synthesis of Na0.1Ca0.9TiO3 Nanorods as Heterogeneous Catalyst for Transesterification of Camelina Sativa Oil to Biodiesel. Journal of Cluster Science, **23**, 873–884, 2012.

[30] LIMA, J. R. O; GHANI, Y. A; SILVA, R. B; BATISTA, F. M. C; BINI, R. A; VARANDA, L. C; OLIVEIRA, J. E. Strontium zirconate heterogeneous catalyst for biodiesel production: Synthesis, characterization and catalytic activity evaluation. Applied Catalysis A: General, **445-446**, 76–82, 2012.

[31] STORT, F. NOBRE, M. A. L; LANFREDI, S. Processo de obtenção de catalisadores heterogêneos e produto obtido. Brasil. N°: 1020150017650. 2015.

[32] STORTI, F; NOBRE, M. A. L; LANfREFI, S. Analysis of Catalytic Potential of a New Heterogeneous Catalyst in the Preparation of Biodiesel. Materials Science Forum, **912**, 207–211, 2018.

[33] EWING, G. W. Métodos Instrumentais de Análise Química. Estados Unidos: Edgard Blucer LTDA, 1972.

[34] CULLITY, B. D. Diffraction II: Intensities Of Diffracted Beams. In: Elements of Diffraction. Addison-Wesley Publishing Company, INC. – 2. Ed. 1978.

[35] JADE 8 PLUS, XRD Pattern Processing and Identification Program, Materials Data, Inc. 1995-2007.

[36] RIETVELD, H. M.; A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. Journal of Applied Crystallography. **2**, 65-71, 1969.

[37] YOUNG, R. A. WILES, D. B. Profile Shape Functions in Rietveld Refinements. J. Appl. Cryst, **15**, 430-438, 1982.

[38] GONZÁLEZ, E. R. P. Processo de obtenção de biodiesel utilizando óleo fusel. Brasil, 2018.

[39] KULAGIN, N. A; LANDAR, S. V; LITVINOV, L. A; TOLOK, I. V. Spectra and radiation stability of SrTiO3 single-crystals activated with 3d and 4f ions. Optika I Spektroskopiya, **50**, 888-892, 1981.

[40] LÓPEZ-SUÁREZ, F. E; BUENO-LÓPEZ, A; ILLÁN-GÓMEZ, M. A; TRAWCZYNSKI, J. Potassium-copper perovskite catalysts for mild temperature diesel soot combustion. Applied Catalysis A: General, **485**, 214–221, 2014.

[41] COLETTA, V. C; MARCOS, F. C. F; NOGUEIRA, F. G. E; BERNARDI, M. I. B; MICHALOWICZ, A; GONÇALVES, R. V; MASTELARO, V. R. In situ study of copper reduction in SrTi1−xCuxO3 nanoparticles. Physical Chemistry Chemical Physics, **18**, 2070–2079, 2016.

[42] BIALOBOK, B; TRAWCYNSKI, J;RZADKI, T; MISTA, W; ZAWADZKI, M. Catalytic combustion of soot over alkali doped SrTiO3. Catalysis Today, **119**, 278–285, 2007.

[43] URA, B; TRAWCZYNSKI, J; KOTARBA, A; BIENIASZ, W; ILLÁN-GÓMEZ, M. J; BUENO-LÓPEZ, A; LÓPEZ-SUÁREZ, F. E. Effect of potassium addition on catalytic activity of SrTiO3 catalyst for diesel soot combustion. Applied Catalysis B: Environmental, **101**, 169–175, 2011.

[44] ZHAO, P; FENG, N; FANG F; LIU, G; CHEN, L; MENG, J; GUAN, G. Facile synthesis of three-dimensional ordered macroporous Sr1-xKxTiO3 perovskites with enhanced catalytic activity for soot combustion. Catalysis Science & Technology, **8**, 5462-5472, 2018.

[45] GAO, Y; ZHANG, T; GUO, Q; GAO, L. Enhanced Photodecomposition of Methylene Blue in Water with Sr1−xKxTiO3−δ@PC-polyHIPEs under UV and Visible Light. Journal of Chemistry, **2018**, 1–10, 2018.

[46] URA, B; TRAWCZYNSKI, J; ZAWADZKI, M; GOMEZ, M. J. I; LÓPEZ, A. B; SUÁREZ, F. E. L. Sr1−xKxTiO3 catalysts for diesel soot combustion. Catalysis Today, **176**, 169–172, 2011.

[47] LI, Y; ZHANG, W; ZHENG, Y; CHEN, J; YU, B; LIU, M. Controlling cation segregation in perovskitebased electrodes for high electro-catalytic activity and durability. *Chem. Soc. Rev.,* **46**, 6345, 2017.

[48] CARVAJAL, J. R. N. A introduction to the program FullProf 2000 (version Match, 2010), Setup_Fullprof_Suite_Marc10.exe. Laboratorie Léon Brillouim (CEA-CNRS) CEA/Saclay, France. Plataforma Windows.

[49] PETZELDT, J; OSTAPCHUK, I; GREGORA, I; RYCHETSKY, S; HOFFMANN-EIFERT,S; PRONIN, A. V; YUZUK, Y; GORSHUNOV, B. P; KAMBA, S; BOYTUN, V; POKORNY, J; SAVINOV, M; POROKNOSKYY, V; RAFAJA, D; VANE, P; ALMEIDA, A; CHAVES, M. R; VOLKOV, A. A; DRESSEL, M; WASER, R. Dielectric, infrared, and Raman response of undoped SrTiO3 ceramics: evidence of polar grain boundaries. Physical Review B, **64**, 1-8, 2001.

[50] JAYABAL, P; SASIREKHA, V; MAYANDI, V; JEGANATHAN, K; RAMAKRISHMAN, V. A facile hydrothermal synthesis of SrTiO3 for dye sensitized solar cell application. Journal of Alloys and CompoundS, **586**, 456–461, 2014.

[51] ALVAREZ, S.P.P. Catalizadores del tipo perovskite para la oxidacion de CO y gas natural. Tese (Doutorado em Qumica e Fisica Aplicada), Universidas Autonoma de Madrid, Facultad de Cieincias, 1999.

[52] ATTFIELD, J.P. A' cation control of perovskite properties. Crystal Engineering, **5**, 427-438, 2002.

[53] DJAJA, N. F; MONTJA, D. A; SALEH, R. Effect of Cobalt Doping on Structural, Optical, and Magnetic Properties of ZnO Nanoparticles Synthesized by Coprecipitation Method Adv. Mater. Phys. Chem, **3**, 33,2013.

[54] GEORGE, C. N; THOMAS, J. K; JOSE, R; HUMAR, H. P; SURESH, M. K; KUMAR, V. R; WARIAR, P. R. S; KOSHY, J. Synthesis and characterization of nanocrystalline strontium titanate through a modified combustion method and its sintering and dielectric properties. Journal of Alloys and Compounds, **486**, 711–715, 2009.

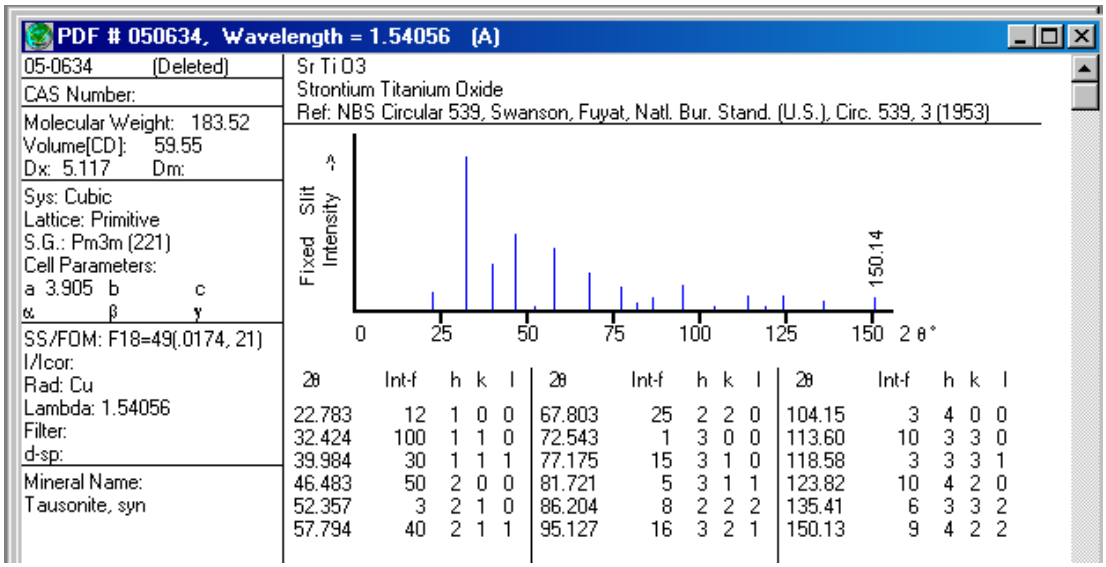
[55] VIRUTHAGIRI, G; PRAVEEN, P; MUGUNDAN, S; GOPINATHAN, E. Synthesis and Characterization of Pure and Nickel Doped SrTiO3 Nanoparticles via Solid State Reaction Route. Indian Journal of Advances in Chemical Science, **1**, 132-138, 2013.

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

Anexo A – Ficha JCPDS

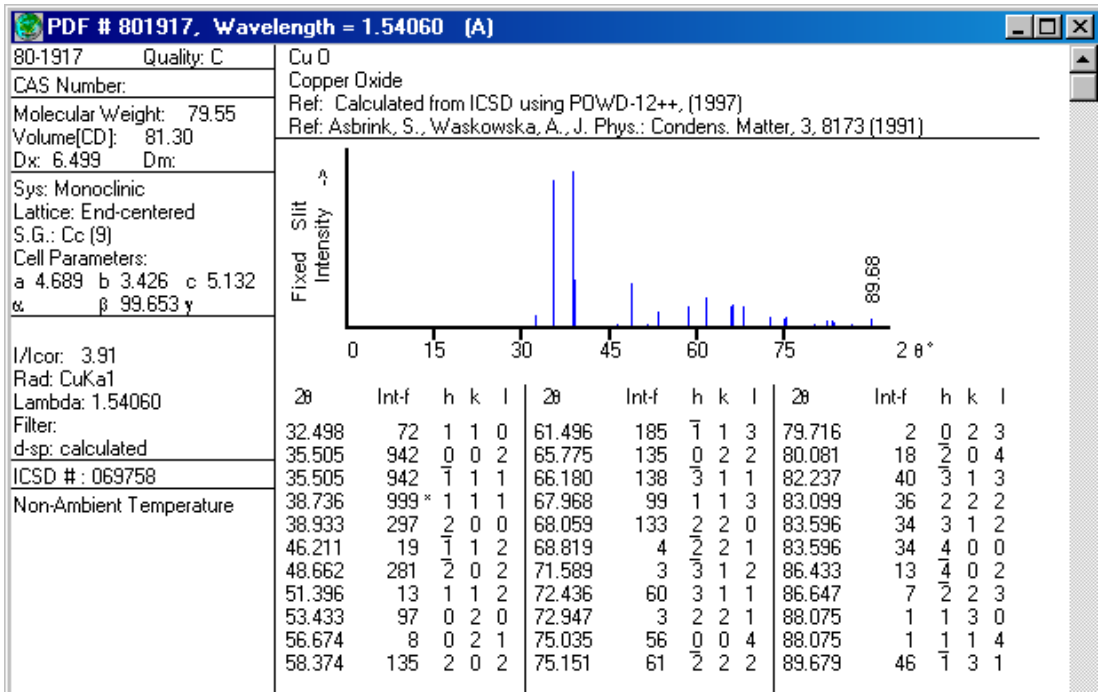
As figuras 55-58 mostram as fichas JCPDS utilizadas para identificação das fases.

Figura 55: Ficha JCPDS: 35-0734 do $SrTiO_3$



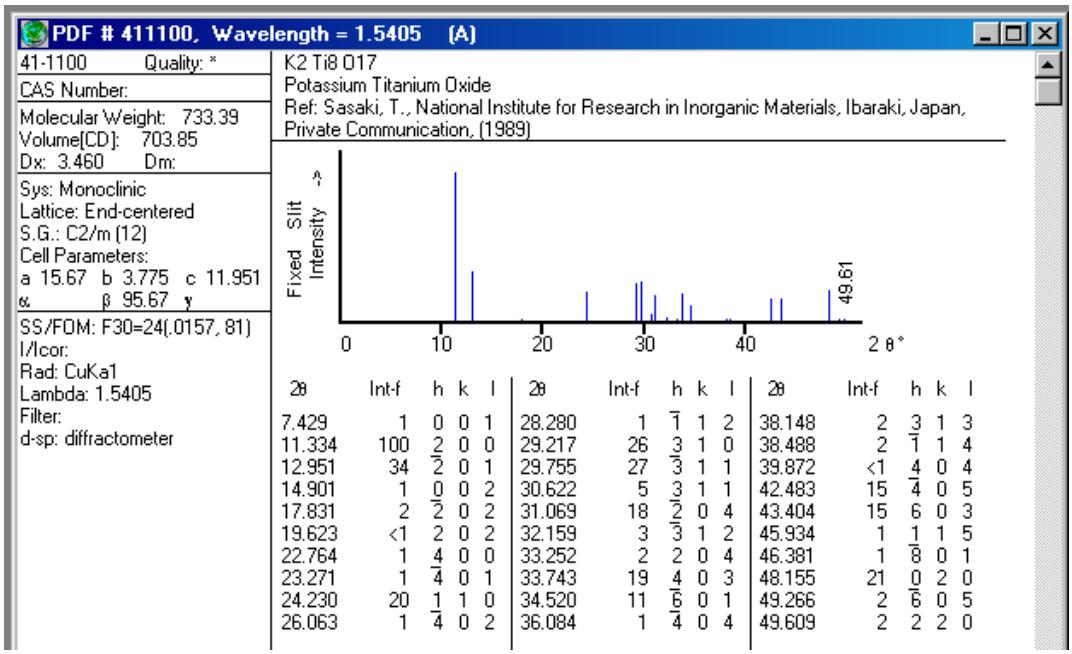
Fonte: Powder Diffraction File, The International Centre for Diffraction Data

Figura 56: Ficha JCPDS: 80-1917 do CuO



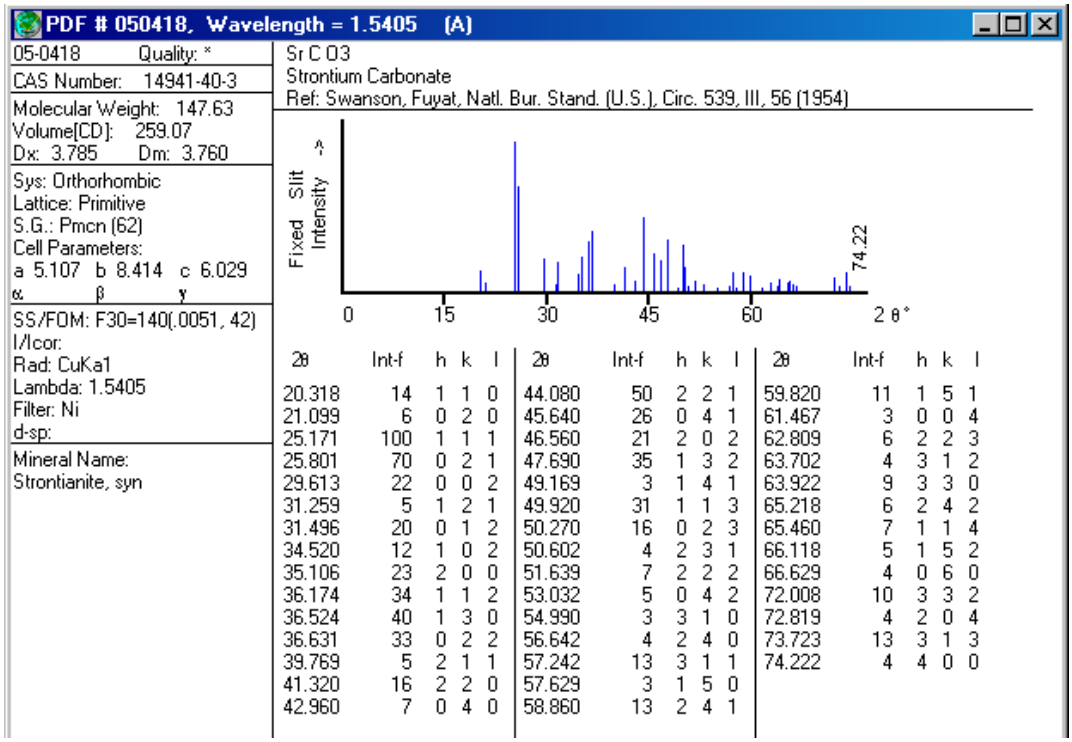
Fonte: Powder Diffraction File, The International Centre for Diffraction Data

Figura 57: Ficha JCPDS: 41-1100 do $K_2Ti_8O_{17}$.



Fonte: Powder Diffraction File, The International Centre for Diffraction Data

Figura 58: Ficha JCPDS: 05-0418 do $SrCO_3$.



Fonte: Powder Diffraction File, The International Centre for Diffraction Data