



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MANGANITAS DE ZINCO: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E
AVALIAÇÃO NA OBTENÇÃO DE BIODIESEL

JOSÉ DOBLES DIAS DOS REIS JÚNIOR
Mestrando – Bolsa CAPES

Manaus-AM
Agosto/2024

JOSÉ DOBLES DIAS DOS REIS JÚNIOR

MANGANITAS DE ZINCO: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E
AVALIAÇÃO NA OBTENÇÃO DE BIODIESEL

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-graduação em Química
da Universidade Federal do Amazonas,
para obtenção título de Mestre em Química,
com ênfase na linha de pesquisa de
Química de Materiais e Interfaces.

PAULO ROGÉRIO DA COSTA COUCEIRO
Orientador

FRANCISCO XAVIER NOBRE
Coorientador

Manaus-AM
Agosto/2024

Ficha Catalográfica

Elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

R375m Reis Júnior, José Dobles Dias dos
 Manganitas de zinco: síntese, caracterização e avaliação na
 obtenção de biodiesel / José Dobles Dias dos Reis Júnior. - 2024.
 94 f. : il., color. ; 31 cm.

 Orientador(a): Paulo Rogério da Costa Couceiro.
 Coorientador(a): Francisco Xavier Nobre.
 Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Amazonas,
 Programa de Pós-Graduação em Química, Manaus - AM, 2024.

 1. Manganita de zinco. 2. síntese sonoquímica. 3. reação de
 esterificação. 4. caracterização de espinélios. I. Couceiro, Paulo
 Rogério da Costa. II. Nobre, Francisco Xavier. III. Universidade
 Federal do Amazonas. Programa de Pós-Graduação em Química.
 IV. Título

Manganitas de Zinco: Síntese, Caracterização e Avaliação na Obtenção de Biodiesel

JOSÉ DOBLES DIAS DOS REIS JÚNIOR

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Química, com ênfase na linha de pesquisa "Química de Materiais e Interfaces".

Aprovada em, 12 de agosto de 2024.



Prof. Dr. PAULO ROGÉRIO DA COSTA COUCEIRO
PPGQ/UFAM - Presidente/Orientador



Profa. Dra. NEILA DE ALMEIDA BRAGA
PPGQ/UFAM - Membro Interno

Documento assinado digitalmente



ICAMIRA COSTA NOGUEIRA
Data: 21/08/2024 08:23:09-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Profa. Dra. ICAMIRA COSTA NOGUEIRA
DF/UFAM – Membro Externo

Universidade Federal do Amazonas
Manaus, 12 de agosto de 2024.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço imensamente a Deus pelo dom da vida, pelas bênçãos diárias que me permitiram enfrentar e superar os obstáculos ao longo desta jornada do mestrado. Minha gratidão se estende à Nossa Senhora, pela intercessão e devoção que me concederam presentes divinos e força nas adversidades.

A minha família, especialmente aos meus pais, Ronilsi Souza dos Santos e José Dobles Dias dos Reis, dedico minha eterna gratidão pelo apoio incondicional e pelo amor que sempre me sustentou. Aos meus irmãos, Dreik, Renato, Daniele, Diego, e seus filhos, agradeço por acreditarem em mim e por todo carinho que foi fundamental em minha vida.

Agradeço também à família Nepomuceno pelo apoio constante, pelas alegrias compartilhadas e pela energia positiva que me fortaleceram durante esta jornada. Dedico, em particular, à Maricélia da Rocha Nepomuceno – in memoriam – minha sincera gratidão pela força e felicidade que sempre emanou.

De modo especial, dedico este trabalho à minha namorada, Diana da Rocha Nepomuceno, por se fazer presente em todos os momentos, oferecendo amor, companheirismo e um apoio inestimável em cada batalha enfrentada ao longo desta jornada. Sua presença constante foi uma fonte inesgotável de força e motivação, iluminando os dias difíceis e celebrando comigo cada pequena conquista, mostrando o verdadeiro significado de parceria, resiliência e cumplicidade. "Amo você" é o registro que faço, com profunda gratidão por tudo o que vivemos até aqui e por todos os sonhos que ainda iremos realizar juntos.

Agradeço profundamente ao meu orientador, Prof. Dr. Paulo Rogério da Costa Couceiro, pela orientação e apoio contínuos. Sua expertise, paciência e encorajamento foram essenciais para a realização desta pesquisa. Sua amizade, generosidade e vasta sabedoria no campo da química, transmitidas tanto no ambiente acadêmico quanto no laboratório, contribuíram decisivamente para a conclusão deste trabalho. Sou imensamente grato pelos diálogos, conselhos e por ter confiado em meu potencial, mesmo diante das dificuldades.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Francisco Xavier Nobre, registro minha mais sincera gratidão. Seu valioso apoio e orientação durante o mestrado, juntamente com sua paciência, disponibilidade e amizade, foram indispensáveis para o desenvolvimento da minha pesquisa. Sua sabedoria na área da química, compartilhada com tanto empenho, foi essencial para o sucesso deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Físico-Química da UFAM, Ygor Leite, Naira Gomes, Mateus Almeida e Daiane Lacerda, bem como ao Grupo de Pesquisa LABGREEN, Fagner Ferreira, Marcos Ribeiro, Sophie Leão, Alyne Estevão, Fabrício Saggiaro, Dallet, Victória e Pedro Hyug, sou profundamente grato pelo apoio, pela colaboração e pelo agradável convívio.

Aos amigos do mestrado, em especial Valtiane Gama, Daiara Colpani e Victória Lima, agradeço pelo conhecimento compartilhado e pela amizade nos momentos mais difíceis desta caminhada.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas, especialmente aos Professores Doutores Paulo Couceiro, Luiz Kléber de Souza, Neila Braga, Elen Raphael e Flávio Augusto, agradeço pelas contribuições fundamentais ao longo do curso.

Minha gratidão se estende ao Laboratório de Pesquisas e Ensaio de Combustíveis – LAPEC, em especial ao Prof. Dr. Luiz Kléber de Souza e à Brenda Regina Silva, pelas análises termogravimétricas, e ao Laboratório de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São João del Rei, ao Prof. Dr. Victor Augusto de Freitas, pelas análises de UV-Vis/DRS, FRX e pelo suporte físico para as sínteses e medições de PCZ.

Por fim, agradeço ao Laboratório Temático de Microscopia e Nanotecnologia – LTMN do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia – INPA, e ao técnico Orlando, pelo suporte inestimável na obtenção das micrografias.

RESUMO

A matriz energética global é resultado de décadas de investimentos em descobertas científicas, novas tecnologias, infraestrutura e políticas públicas energéticas, sendo majoritariamente sustentada pelo elevado consumo de fontes fósseis, o que tem impulsionado pesquisas voltadas à transição para matrizes energéticas limpas e renováveis, como os biocombustíveis, com foco na otimização de catalisadores para reações de esterificação. Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo sintetizar amostras de manganita de zinco (ZnMn_2O_4) por meio da otimização do tempo de exposição a processo sonoquímico, além de caracterizar suas propriedades físicas, químicas, ópticas e eletroquímicas, bem como avaliar sua atividade catalítica na esterificação do ácido oleico. Foram sintetizadas quatro amostras, obtidas a partir de soluções precursoras de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, com ajuste de pH para ≈ 10 , submetidas a banho ultrassônico por diferentes tempos (15, 30, 45 e 60 min), sendo posteriormente centrifugadas, secas e registradas como SQ-15, SQ-30, SQ-45 e SQ-60. As amostras foram caracterizadas por DRX (com refinamento Rietveld), FTIR, TGA/DTG, MEV/EDS, FRX, UV-Vis-DRS e PCZ. Eletrodos modificados (SQ-15:CB, SQ-30:CB, SQ-45:CB e SQ-60:CB) foram preparados com base na metodologia de Oliveira et al. (2023) e analisados por voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os testes catalíticos de esterificação foram conduzidos sob as seguintes condições: razão molar ácido oleico/metanol de 1:10, 5% (m/m) de catalisador, temperatura de 100 °C e tempo reacional de 3 h, e as taxas de conversões foram avaliadas por índice de acidez e FTIR. As análises de DRX confirmaram a formação da fase ZnMn_2O_4 com estrutura cristalina tetragonal (grupo espacial $I4_1/amd$), análise termogravimétrica de cunho estável até 600 °C (TGA/DTG), apresentando morfologia pseudo-octaédrica, com razão Mn/Zn de 1,8 (por MEV/EDS), e cargas superficiais neutras segundo análise de PCZ. Observou-se que a amostra SQ-45 destacou-se por apresentar o menor tamanho médio de cristalito (14,7 nm), presença de vacâncias de Mn (identificadas por FRX), menor band gap (1,67 eV) e elevada capacidade adsorptiva apresentada em seu perfil na voltametria cíclica, comportamento típico de sensores eletroquímicos, corroborado pela presença do perfil de resistência com semicírculo na espectroscopia de

impedância. Nos ensaios catalíticos, a amostra SQ-45 também apresentou a maior conversão de ácido oleico em oleato de metila (36,53%), sugerindo que o tempo de tratamento sonoquímico em 45 min propõe obtenção de propriedades físico-químicas que influenciam positivamente a atividade catalítica, no qual foi confirmada por FTIR, com banda intensa em 1740 cm^{-1} , atribuída à vibração de estiramento C=O dos ésteres obtidos. Portanto, a rota sonoquímica adaptada de Zhu *et al.* (2021) demonstrou-se eficiente, especialmente em termos de tempo de síntese e condições de temperatura (ambiente). Contudo, embora os testes catalíticos tenham revelado conversões promissoras, os resultados indicam a importância e necessidade de mais estudos voltados à otimização de parâmetros reacionais e modificação destes materiais para obterem possíveis propriedades físicas, químicas, ópticas ou eletroquímicas que possam almejar a obtenção de biocombustíveis, seja por dopagem ou mesmo por outros viés para aplicação em outras áreas tecnológicas, como semicondutores, sensores ou materiais fotocatalíticos.

Palavras-chave: Manganita de zinco; síntese sonoquímica; reação de esterificação, caracterização de espinélios

ABSTRACT

The global energy matrix is the result of decades of investment in scientific discoveries, new technologies, infrastructure, and public energy policies. It remains predominantly sustained by the high consumption of fossil fuels, which has driven research aimed at transitioning to cleaner and renewable energy sources, such as biofuels, with a focus on optimizing catalysts for esterification reactions. In this context, the present work aimed to synthesize zinc manganite (ZnMn_2O_4) samples through the optimization of exposure time in a sonochemical process, as well as to characterize their physical, chemical, optical, and electrochemical properties, and evaluate their catalytic activity in the esterification of oleic acid. Four samples were synthesized from precursor solutions of $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, with pH adjusted to ~ 10 , subjected to ultrasonic bath for different durations (15, 30, 45, and 60 minutes), then centrifuged, dried, and labeled as SQ-15, SQ-30, SQ-45, and SQ-60. The samples were characterized by XRD (with Rietveld refinement), FTIR, TGA/DTG, SEM/EDS, XRF, UV-Vis-DRS, and zeta potential (ZP). Modified electrodes (SQ-15:CB, SQ-30:CB, SQ-45:CB, and SQ-60:CB) were prepared based on the methodology of Oliveira *et al.* (2023) and analyzed by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. The catalytic esterification tests were conducted under the following conditions: oleic acid/methanol molar ratio of 1:10, 5% (w/w) catalyst, reaction temperature of 100°C , and reaction time of 3 h. Conversion rates were evaluated by acidity index and FTIR analysis. XRD confirmed the formation of the ZnMn_2O_4 phase with a tetragonal crystal structure (space group $I4_1/amd$). Thermogravimetric analysis revealed thermal stability up to 600°C (TGA/DTG). The samples showed pseudo-octahedral morphology, a Mn/Zn ratio of 1.8 (by SEM/EDS), and neutral surface charge distribution according to ZP measurements. The SQ-45 sample stood out due to its smallest average crystallite size (14.7 nm), presence of Mn vacancies (identified by XRF), lowest band gap (1.67 eV), and high adsorptive capacity as evidenced by its cyclic voltammetry profile—typical of electrochemical sensors—corroborated by the impedance spectroscopy results showing a semicircular resistance profile. In catalytic assays, the SQ-45 sample also exhibited the highest conversion of oleic acid to methyl oleate (36.53%), suggesting that the 45 min sonochemical treatment yields

physicochemical properties that positively influence catalytic activity. This was confirmed by FTIR, with the appearance of an intense band at 1740 cm^{-1} , attributed to the C=O stretching vibration of the ester groups formed. Therefore, the sonochemical route adapted from Zhu *et al.* (2021) proved to be efficient, especially in terms of synthesis time and ambient temperature conditions. However, although the catalytic tests revealed promising conversion results, the findings highlight the importance and need for further studies focused on optimizing reaction parameters and modifying these materials to obtain enhanced physical, chemical, optical, or electrochemical properties. These may target not only biofuel production through doping strategies but also broaden potential applications in other technological areas, such as semiconductors, sensors, or photocatalytic materials.

Keywords: Zinc manganite; sonochemical synthesis; esterification reaction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Evolução mundial da matriz energética nos últimos 70 anos (<i>Energy Institute</i> , 2023).....	22
Figura 2. Consumo de energia primária em TW h por fontes no ano de 2022 (<i>Statistical Review of World Energy</i> , 2023).....	23
Figura 3. Emissão de dióxido de carbono (CO ₂) pelo consumo de fontes nos últimos 70 anos. (<i>Statistical Review of World Energy</i> , 2023).....	24
Figura 4. Evolução do número de publicações de artigos por ano com as palavras-chave “esterification” e “biofuels” na base de dados Scopus (SCOPUS, 2023). ..	26
Figura 5. Mineral ZnMn ₂ O ₄ (a) exemplar de uma amostra natural e (b) célula unitária variando a rotação no eixo <i>c</i> (<i>American Mineralogist Crystal Structure Database</i> , 2023). ..	32
Figura 6. (a) Célula unitária tetragonal (esquerda) e estruturas dos três principais planos cristalinos com maiores intensidades (112), (103) e (211), e (b) outra representação da rede cristalina (<i>GAO et al.</i> , 2022). ..	32
Figura 7. Resultado da pesquisa utilizando o palavra-chave ZnMn ₂ O ₄ sobre (a) evolução do número de publicações (artigos) entre 2014 e 2024; (b) percentual de publicações para cada área do conhecimento (SCOPUS, 2024). ..	33
Figura 8. Tipos de documentos publicados sobre ZnMn ₂ O ₄ entre 2014 e 2024. (SCOPUS, 2024).....	34
Figura 9. Propagação e efeitos associados às faixas de ultrassom (NOBRE, 2016). ..	38
Figura 10. Etapas I, II e III: preparo e mistura das soluções precursoras, ajuste do pH e processo de sonicação.	41
Figura 11. Etapas IV, V e VI da rota sonoquímica: centrifugação, secagem e armazenamento das amostras.....	42
Figura 12. Esquema do procedimento experimental para a preparação dos eletrodos. A adaptado de Oliveira e colaboradores (2023).	43
Figura 13. Difratorômetro convencional de Raios X SHIMADZU, modelo XDR-7000.	44
Figura 14. Suíte da barra de ferramentas do Programa FullProf.	45
Figura 15. Espectrofotômetro FTIR Thermo Scientific, modelo Nicolet iS10, modo de transmissão com pastilha de KBr.....	46
Figura 16. Analisador térmico simultâneo TGA/DTA Shimadzu, modelo DTG-60H.	47
Figura 17. (a) Sublimador BAL-TEC, modelo SCD 050 e (b) Microscópio eletrônico de varredura TESCAN, modelo VEGA3.	48
Figura 18. Espectrofotômetro UV-Vis com Reflectância Difusa Varian, modelo Cary 5.....	49

Figura 19. Procedimento experimental dos testes catalíticos de esterificação do ácido oleico.....	51
Figura 20.(a) Célula eletroquímica, (b) conexões dos eletrodos e (c) e potenciostato utilizado para análise voltamétrica.	53
Figura 21. Amostras sintetizadas obtidas via processo sonoquímico.	54
Figura 22. Padrões gráficos de difração de raios X das amostras SQ-15, SQ-30, SQ-45 e SQ-60, e simulado da ficha cristalográfica ICSD nº 15305.....	55
Figura 23. Resultado gráfico do refinamento Rietveld dos dados de DRX das amostras: (a) SQ-15; (b) SQ-30; (c) SQ-45 e (d) SQ-60.	57
Figura 24. (a) Célula unitária do ZnMn_2O_4 , mostrando em detalhe as coordenações (b) tetraédrica do $[\text{ZnO}_4]$ e (c) octaédrica do $[\text{MnO}_6]$, obtidas a partir dos dados refinamento pelo método de Rietveld.	59
Figura 25. Espectros de infravermelho das amostras: (a) SQ-15; (b) SQ-30; (c) SQ-45 e (d) SQ-60.....	60
Figura 26. Curvas de TG e DTG das amostras: (a) SQ-15; (b) SQ-30; (c) SQ-45 e (d) SQ-60.....	61
Figura 27. Microimagens das amostras: (a) SQ-15; (b) SQ-30; (c) SQ-45 e (d) SQ-60, sendo I ampliada a $\sim 2 \text{ k}\times$ (escala de $50 \mu\text{m}$) e II ampliada a $\sim 10 \text{ k}\times$ (escala de $10 \mu\text{m}$)......	63
Figura 28. Microimagens das camadas EDS em regiões pontuais (a), (c), (e) e (g) e espectros de somas de mapas (b), (d), (f) e (h) amostras SQ-15, SQ-30, SQ-45 e SQ-60, respectivamente.....	65
Figura 29. Análise elementar de Zn e Mn por FRX para amostras: SQ-15, Sq-30, SQ-45 e SQ-60.....	66
Figura 30. Espectro de refletância transformada das amostras: (a) SQ-15, (b) SQ-30, (c) SQ-45 e (d) SQ-60. A determinação do E_{gap} obtida por extrapolação de $(\alpha h\nu)^2 = 0$	69
Figura 31. Gráficos de PCZ das amostras: (a) SQ-15; (b) SQ-30; (c) SQ-45 e (d) SQ-60.	70
Figura 32. Voltagramas das amostras SQ-15, SQ-30, SQ-45 e SQ-60.....	71
Figura 33. Evolução do comportamento eletroquímico com o tempo de síntese das amostras SQ-15, SQ-30, SQ-45 e SQ-60.....	73
Figura 34. Gráfico de impedância para as amostras SQ-15, SQ-30, SQ-45 e SQ-60.....	73
Figura 35. Gráfico de taxas de conversões de ácido oleio em oleato de metila em percentual para as amostras: Branco (ausente de catalisador), SQ-15, SQ-30, SQ-45 e SQ-60.	74
Figura 36. Espectros de FTIR das amostras (a) ácido oleico, (b) SQ-15, (c) SQ-30, (d) SQ-45 e (e) SQ-60.....	75

Figura 37. Deconvolução dos espectros de FTIR na região de 1620 a 1800 cm^{-1} das amostras (a) SQ-15, (b) SQ-30, (c) SQ-45, (d) SQ-60. 76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparação entre catálise homogênea e heterogênea.	29
Tabela 2. Comparação entre diferentes tipos de catalisadores aplicados à produção de biodiesel.	31
Tabela 3. Revistas com fator de impacto, número de artigos, CiteScore ¹ e citações obtidas para a palavra-chave ZnMn ₂ O ₄ (Scopus 2014 – 2024).	34
Tabela 4. Propriedades, aplicações e respectivos métodos de sínteses do ZnMn ₂ O ₄	37
Tabela 5. Reagentes utilizados na síntese das amostras, no preparo dos eletrodos e nos ensaios catalíticos.	40
Tabela 6. Rendimentos percentuais obtidos para as amostras SQ-15, SQ-30, SQ-45 e SQ-60.	55
Tabela 7. Parâmetros de rede (a, c), volume da célula unitária (V), tamanho médio de cristalito (d) e χ^2 obtidos para as amostras SQ-15, SQ-30, SQ-45 e SQ-60.	58
Tabela 8. Análise elementar para Zn e Mn por EDS, razão Mn/Zn (m/m) e previsão da fórmula química para as amostras: SQ-15, SQ-30, SQ-45 e SQ-60.	64

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

- A - Absorbância
- CB - Carbon Black
- DRX - Difração de Raios X
- EDS - Espectroscopia Dispersiva de Raios X
- E_{gap} - Energia do band gap
- FRX - Fluorescência de Raios X
- FTIR - Infravermelho com Transformada de Fourier
- FTO - Substrato de óxido de estanho dopado com flúor
- IA - Índice de acidez
- MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
- NP - Esmalte de unha (no inglês *Nail Polish*)
- PCZ - Ponto de Carga Zero
- pH_{PCZ} - Potencial hidrogeniônico no ponto de carga zero
- SQ - Sonoquímico (a)
- T - Temperatura
- t - Tempo
- TGA - Análise Termogravimétrica
- U, V e W - Coeficientes da função de largura de linha à meia altura (equação de Cagliotti)
- UV-Vis/DRS - Ultravioleta Visível com Reflectância Difusa
- V - Volume
- VC - Voltametria Cíclica
- α - Coeficiente de absorvidade
- λ - Comprimento de onda (nm)
- R_{exp} - Fator R esperado
- R_{wp} - Fator de peso esperado
- χ^2 - Chi-quadrado

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	ix
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xiv
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	xv
1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	20
2.1. GERAL	20
2.2. ESPECÍFICOS	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1. MATRIZ ENERGÉTICA MUNDIAL	22
3.1.1. Combustíveis fósseis	24
3.1.2. Combustíveis renováveis	25
3.2. ESTERIFICAÇÃO	27
3.2.1. Tipos de Catálises	28
3.2.2. Tipos de catalisadores	30
3.3. MANGANITA DE ZINCO	31
3.3.1. Aplicações	35
3.3.2. Métodos de Síntese de Manganitas	36
3.4. MÉTODO DE SÍNTESE SONOQUÍMICA	38
4. MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1. REAGENTES	40
4.2. SÍNTESE DAS AMOSTRAS VIA SONOQUÍMICA	40
4.3. PREPARO DE ELETRODOS A PARTIR DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS	42
4.4. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	43
4.4.1. Difração de Raios X	43
4.4.2. Refinamento Rietveld	44
4.4.3. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	46
4.4.4. Análise Termogravimétrica (TGA/DTG)	46
4.4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia Dispersiva de Raios X (MEV/EDS)	47
4.4.6. Fluorescência de Raios X (FRX)	48

4.4.7. Espectroscopia de Ultravioleta-Visível com Reflectância Difusa (UV-Vis/RD)	48
4.4.8. Determinação do pH no ponto de carga zero (PCZ)	49
4.5. TESTES CATALÍTICOS	50
4.5.1. Rendimento de Oleato de Metila pelo Índice de Acidez (IA)	51
4.5.2. Rendimento de Oleato de Metila por Espectroscopia FTIR	52
4.6. TESTES ELETROQUÍMICOS DE ZMO (ELETRODOS)	52
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1. SÍNTESE DAS AMOSTRAS DE ZMO VIA ROTA SONOQUÍMICA	54
5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	55
5.2.1. Difração de Raios X e Refinamento Rietveld	55
5.2.2. Análise da Espectroscopia de FTIR	59
5.2.3. Análise Termogravimétrica	60
5.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia Dispersiva de Raios X	62
5.2.5. Fluorescência de Raios X (FRX)	66
5.2.6. Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-vis) por Reflectância Difusa (DRS)	68
5.2.7. Análise do Ponto de Carga Zero (PCZ)	70
5.2.8. Análises Eletroquímicas	71
(i) Voltametria Cíclica	71
(ii) Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	73
5.3. AVALIAÇÃO DOS TESTES CATALÍTICOS	74
5.3.1. Rendimento da Reação de Esterificação do Ácido Oleico	74
5.3.2. Caracterização por Espectroscopia FTIR	75
6. CONCLUSÃO	79
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

1. INTRODUÇÃO

A matriz energética global é resultado de décadas de investimentos em descobertas científicas, novas tecnologias, infraestrutura e políticas energéticas (Singh *et al.*, 2019). Entretanto, ela ainda se apoia fortemente no consumo de combustíveis fósseis; as emissões associadas têm contribuído substancialmente para eventos climáticos extremos, o que tem incentivado pesquisas voltadas a matrizes energéticas limpas e renováveis (Pompelli *et al.*, 2011).

Nesse contexto, os biocombustíveis despertam interesse por serem obtidos a partir de fontes renováveis — biomassa, plantas, algas e subprodutos orgânicos (Bai *et al.*, 2022). Em particular, o biodiesel é descrito na literatura como um combustível que reduz em cerca de 50% as emissões de material particulado e em 98% as emissões de enxofre; além disso, é biodegradável, não tóxico e contribui para a sustentabilidade e a redução dos impactos ambientais quando comparado a combustíveis fósseis (Nass *et al.*, 2007; Kesieme *et al.*, 2019; Kuniyil *et al.*, 2021).

Entretanto, embora existam diferentes rotas para obtenção de biocombustíveis - condições supercríticas, pirólise, microemulsões, transesterificação, esterificação, entre outras - persistem desafios, como a elevada barreira energética e a tendência de reversibilidade das reações a altas temperaturas, o que demanda o uso de catalisadores eficientes no meio reacional (Oyekunle *et al.*, 2023; Chouhan e Sarma, 2011).

Dessa forma, diversos estudos destacam a importância de desenvolver catalisadores com propriedades físico-químicas adequadas: elevada atividade catalítica, boa solubilidade quando necessária, facilidade de separação e purificação, possibilidade de reutilização e viabilidade econômica do processo de produção de biocombustíveis (Kashyap *et al.*, 2019; Foroutan *et al.*, 2020).

Entre as abordagens possíveis, a catálise enzimática e a catálise homogênea (ácida) podem proporcionar altos rendimentos; contudo, apresentam desvantagens relevantes — alto custo de produção, baixa velocidade de reação e etapas de purificação complexas — que dificultam sua aplicação em escala industrial (Nascimento *et al.*, 2011; Semwal *et al.*, 2011; Sharma *et al.*, 2011; Christopher *et al.*, 2014).

Por outro lado, a catálise heterogênea oferece vantagens importantes, tais como menor toxicidade, melhor aceitabilidade ambiental, boa relação custo-benefício e facilidade de separação do catalisador do meio reacional (Mansir *et al.*, 2018; Narowska *et al.*, 2019). Nesses processos, têm sido empregados óxidos metálicos — por exemplo, óxido de cálcio (CaO), óxido de zinco (ZnO) e dióxido de manganês (MnO₂) —, embora muitos desses materiais apresentem problemas de lixiviação durante a reação (Soosai *et al.*, 2022; Rozina *et al.*, 2023).

Com o intuito de contornar essas limitações, cresceu o interesse pela síntese de óxidos bimetálicos ou ternários, como espinélios de fórmula geral AB₂O₄. Essas estruturas permitem a modulação da morfologia, das propriedades texturais e da estabilidade físico-química - características fortemente dependentes do método de síntese empregado -, abrindo novas possibilidades tecnológicas (Zhu *et al.*, 2021; Farokhi e Saidi, 2022).

Nesse cenário, a manganita de zinco (ZnMn₂O₄, abreviada ZMO) tem recebido atenção devido às suas propriedades físicas, químicas, ópticas e eletroquímicas, que a tornam promissora para aplicações diversas, como em dispositivos de armazenamento de energia e sensores (Zhu *et al.*, 2021; Patra *et al.*, 2023). Além disso, sua estrutura e morfologia são apontadas como potencialmente vantajosas para catálise heterogênea em reações relevantes à produção de biocombustíveis.

Diante das informações acima e da lacuna identificada na literatura quanto à utilização de ZnMn₂O₄ como catalisador sólido heterogêneo na síntese de biocombustíveis, o presente estudo tem por objetivo preparar amostras de manganita de zinco, caracterizar suas propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e eletroquímicas, e avaliar sua aplicabilidade como catalisador na conversão do ácido oleico em oleato de metila (biodiesel).

2. OBJETIVOS

2.1. GERAL

Sintetizar e caracterizar manganita de zinco (ZnMn_2O_4 - ZMO) e avaliar sua atividade catalítica e estabilidade na conversão do ácido oleico em oleato de metila (biodiesel).

2.2. ESPECÍFICOS

- Sintetizar amostras de ZnMn_2O_4 por método sonoquímico, adaptado como rota alternativa ao proposto por Zhu e colaboradores (2021).
- Caracterizar as amostras de ZMO quanto às suas propriedades estruturais, morfológicas, térmicas, ópticas e composicionais por meio das técnicas:
 - (i) Difração de Raios X (DRX) com refinamento por Rietveld;
 - (ii) Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR);
 - (iii) Análise termogravimétrica (TGA/DTG);
 - (iv) Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise por EDS;
 - (v) Fluorescência de Raios X (FRX);
 - (vi) Espectroscopia UV-Vis de reflectância difusa;
 - (vii) Determinação do ponto de carga zero (PCZ);
 - (viii) Voltametria cíclica (VC) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).
- Avaliar a atividade catalítica das amostras de ZMO na esterificação do ácido oleico com metanol, determinando conversão, rendimento e seletividade, e investigando a influência de parâmetros reacionais (temperatura; razão ácido graxo/metanol; porcentagem em massa de catalisador/ácido oleico; tempo de reação).
- Investigar as propriedades eletroquímicas (VC e EIE) para obter informações sobre mecanismos de adsorção e transporte (difusão) que possam ser correlacionadas ao desempenho catalítico.

- Correlacionar as características estruturais, morfológicas, térmicas, ópticas e eletroquímicas com o desempenho catalítico, visando identificar relações estrutura–propriedade e condições ótimas de operação.

3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

A revisão bibliográfica apresenta os principais temas relacionados à matriz energética mundial, abrangendo aspectos gerais e cronológicos de sua evolução. Inclui a análise de combustíveis fósseis e renováveis, com destaque para os biocombustíveis - em especial o biodiesel -, seus processos de obtenção e os diferentes tipos de catálise, com ênfase no processo de esterificação. Por fim, aborda o histórico, as propriedades físicas e químicas, as aplicações e os principais métodos de síntese da manganita de zinco.

3.1. MATRIZ ENERGÉTICA MUNDIAL

O processo de geração de energia é considerado um marco histórico e absolutamente necessário para garantir o desenvolvimento sustentável em seus aspectos social, econômico e ambiental. Ao longo da história, entretanto, a matriz energética tem se sustentado por uma forte dependência de combustíveis fósseis (Figura 1), o que representa desafios tanto para a segurança do abastecimento quanto para a mitigação das alterações climáticas, em razão das elevadas emissões de gases de efeito estufa (Romeiro *et al.*, 2021).

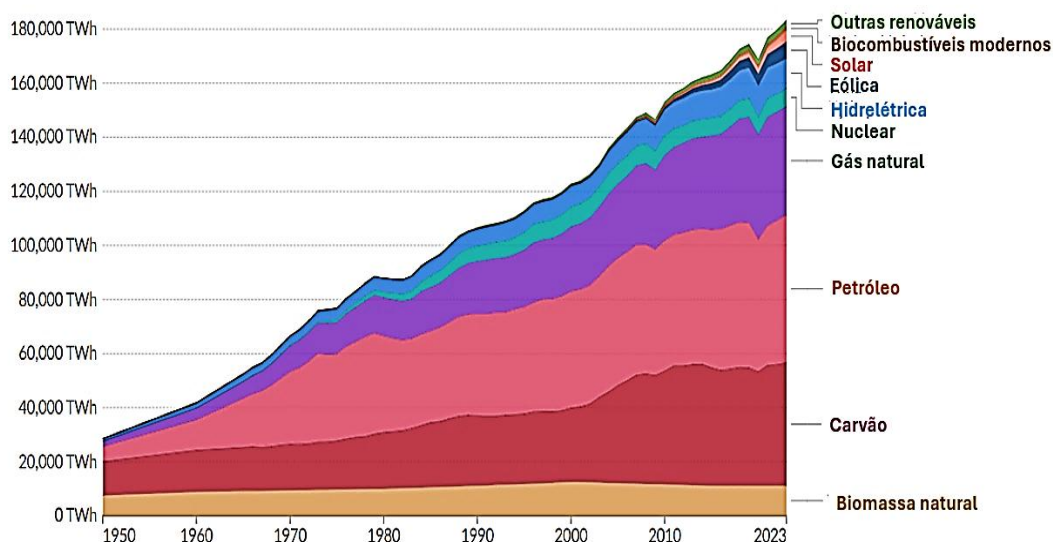


Figura 1. Evolução mundial da matriz energética nos últimos 70 anos (*Energy Institute*, 2023).

Essas informações coincidem com dados da Agência Internacional de Energia (IEA, *International Energy Agency*), que apontam o elevado consumo de

energia primária - carvão, petróleo e gás natural - sobretudo em países de alta demanda, como China, Índia e EUA, conforme ilustrado na Figura 2 (EIA, 2023).

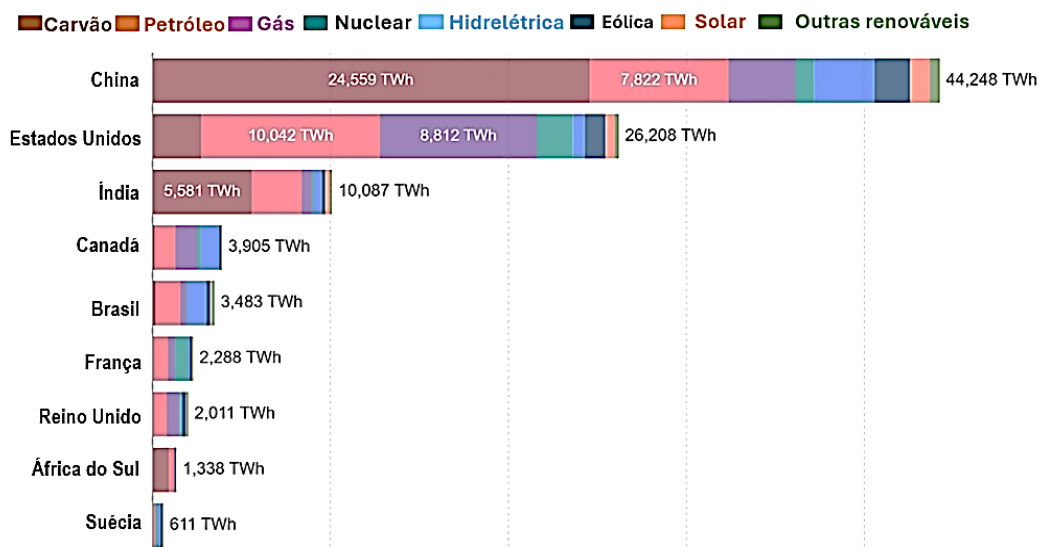


Figura 2. Consumo de energia primária em TW h por fontes no ano de 2022 (Statistical Review of World Energy, 2023).

Enquanto países como China, EUA e Índia apresentam em média 84% de seu consumo baseado em carvão e petróleo, o Brasil, desde a década de 1970, tem assegurado uma transição energética gradual. Atualmente, cerca de 43% do seu mix energético é composto por fontes renováveis, conferindo ao país uma das matrizes mais limpas do planeta (Romeiro *et al.*, 2021; EIA, 2023).

Apesar das metas climáticas firmadas em acordos internacionais e dos avanços na adoção de energias renováveis, os combustíveis fósseis ainda ocupam posição dominante na matriz energética mundial. Consequentemente, a emissão de poluentes atmosféricos (Figura 3), em especial dióxido de carbono (CO₂), continua a crescer (Zheng *et al.*, 2023).

O aumento expressivo da emissão de dióxido de carbono é particularmente preocupante diante da intensificação dos fenômenos climáticos extremos. Essa realidade tem impulsionado, nos últimos anos, pesquisas voltadas à compreensão da dinâmica dos combustíveis fósseis e ao desenvolvimento de alternativas energéticas renováveis (Singh *et al.*, 2019; EIA, 2023).

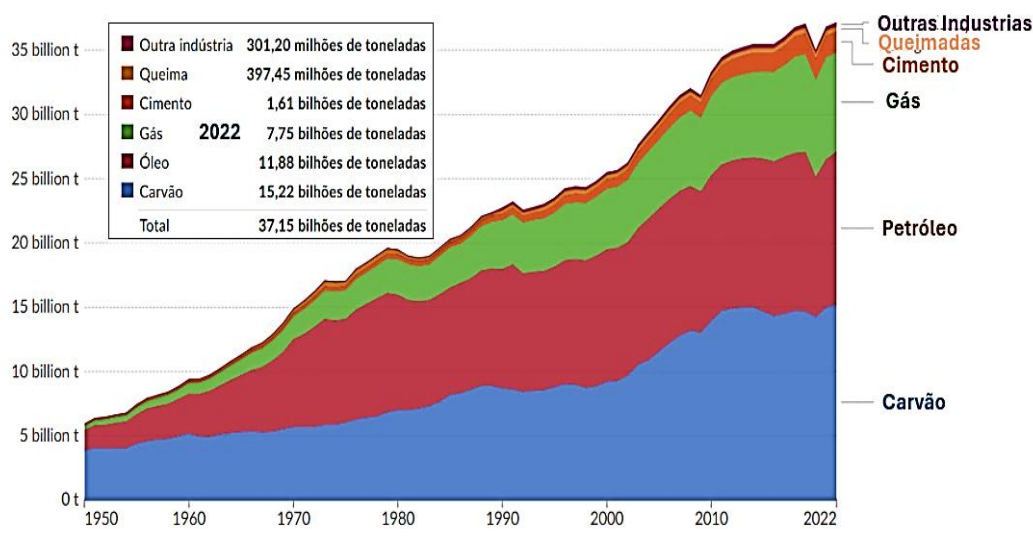


Figura 3. Emissão de dióxido de carbono (CO₂) pelo consumo de fontes nos últimos 70 anos. (Statistical Review of World Energy, 2023).

3.1.1. Combustíveis fósseis

Os combustíveis fósseis desempenham papel central na produção global de energia, em razão de sua ampla utilização nas matrizes energéticas. De modo geral, são constituídos por misturas ricas em hidrocarbonetos, com diferentes proporções de carbono e hidrogênio, o que os torna recursos energéticos de alto valor (SERWAY e JEWETT, 2016; DIPIPO, 2012).

Quanto à composição, o carvão mineral apresenta elevada concentração de carbono e baixo teor de hidrogênio, enquanto o petróleo e o gás natural contêm menores proporções de carbono e hidrogênio. Esses recursos são utilizados principalmente para a geração de energia térmica, posteriormente convertida em eletricidade, para aquecimento em pequena escala e em processos industriais que demandam grandes quantidades de energia (HOUGHTON *et al.*, 2001).

A distribuição global desses combustíveis varia significativamente: o petróleo é abundante no Oriente Médio, na Rússia e em países da América do Sul; o carvão é concentrado em nações como China, EUA e Índia; e o gás natural encontra-se em depósitos distribuídos por várias regiões, incluindo EUA, Rússia e Oriente Médio. Essa distribuição desigual impacta diretamente o comércio

internacional de energia e a geopolítica global (HOUGHTON *et al.*, 2001; SINGH *et al.*, 2019; EI, 2023).

No Brasil, os recursos naturais energéticos apresentam relevância particular. O petróleo, sobretudo proveniente da camada pré-sal, tem impulsionado a economia nacional e setores estratégicos, como a indústria do aço. Apesar de o carvão mineral ser menos explorado, a matriz energética brasileira distingue-se por sua diversidade, com expressiva participação de fontes hidrelétricas, biomassa e, em menor escala, combustíveis fósseis (ROMEIRO *et al.*, 2021; IEA, 2021).

Todavia, os combustíveis fósseis permanecem fundamentais para a economia global, sustentando setores como transporte, manufatura e geração de calor. Contudo, sua utilização intensiva gera sérias preocupações ambientais devido às emissões resultantes da combustão (QUADRELLI e PETERSON, 2007; IEA, 2021). Nesse contexto, o debate sobre seu papel nas mudanças climáticas é central nas estratégias de mitigação e adaptação, reforçando a necessidade urgente de transição para fontes de energia mais limpas e sustentáveis (ROCKSTRÖM *et al.*, 2009).

3.1.2. Combustíveis renováveis

As fontes renováveis contrastam com as fósseis por apresentarem menores impactos relacionados à emissão de gases e maior sustentabilidade em longo prazo (IPCC, 2021; PANDIT *et al.*, 2023). Nesse sentido, Borba e Gaspar (2010) e Singh e colaboradores (2019) destacam que a crescente disputa energética tem impulsionado a busca por alternativas renováveis, como energia solar, eólica, hidrelétrica e biocombustíveis - com destaque para o biodiesel. Embora demandem investimentos em tecnologia e infraestrutura, essas fontes se mostram promissoras para substituir parcial ou totalmente os combustíveis fósseis (IEA, 2021; CAVALHEIRO *et al.*, 2023; PANDIT, *et al.*, 2023).

O biodiesel tem sido amplamente investigado em razão da diversidade de biomassas que podem ser utilizadas em sua produção, incluindo resíduos orgânicos e subprodutos agrícolas, como óleo de cozinha reciclado e gorduras animais, o que contribui para a sustentabilidade do processo (KNOTHE., 2010; ENDALEW *et al.*, 2011).

Além disso, apresenta vantagens ambientais, como menores emissões de gases de efeito estufa, material particulado e compostos de enxofre, quando comparado a combustíveis fósseis (BALAT e BALAT, 2009). De acordo com Albuquerque e colaboradores (2018), a variação das biomassas empregadas na produção de biodiesel reduz a dependência de matérias-primas específicas e aumenta a resiliência do setor.

Neste contexto, percebe-se na literatura uma crescente difusão científica nas últimas décadas. Dados da literatura mostram que, nos últimos 20 anos, foram publicados 2.646 estudos relacionados a biocombustíveis (Figura 4), utilizando as palavras-chave "*Esterification*" e "*Biofuels*" na base de dados Scopus (ScopusGraph).

A literatura científica mostra crescimento expressivo das pesquisas sobre biocombustíveis nas últimas décadas (REZENDE *et al.*, 2021; TIBURCIO *et al.*, 2023). Dados indicam que, nos últimos 20 anos, foram publicados 2.647 artigos relacionados a biocombustíveis (Figura 4), a partir da busca com as palavras-chave "esterification" e "biofuels" na base de dados Scopus (ScopusGraph).

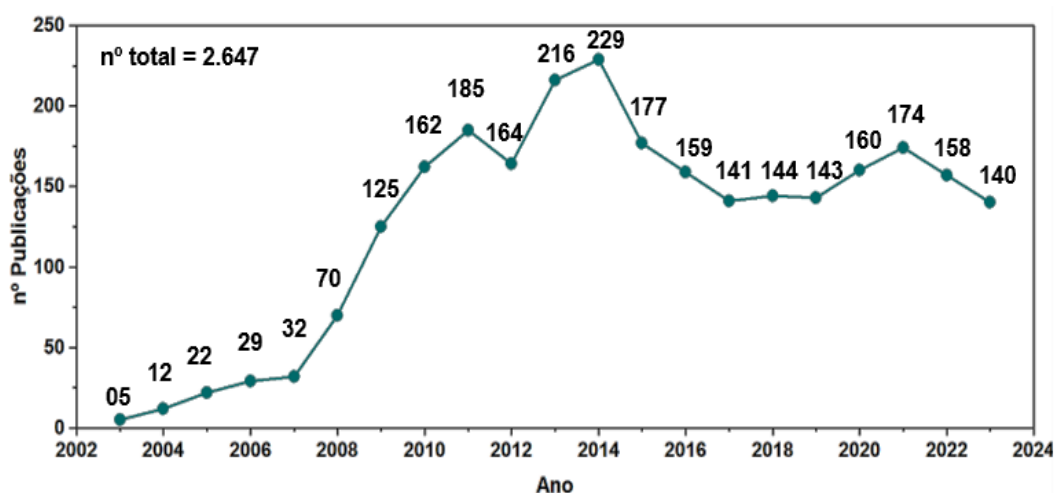


Figura 4. Evolução do número de publicações de artigos por ano com as palavras-chave "esterification" e "biofuels" na base de dados Scopus (SCOPUS, 2023).

Observa-se que, entre 2007 e 2014, houve crescimento acentuado das publicações de artigos, seguido por certa oscilação nos anos subsequentes, o que sugere que as pesquisas sobre obtenção de biodiesel por meio do processo de esterificação ainda estão em fase de consolidação.

Entre as rotas de obtenção de biodiesel, destacam-se as tecnologias de esterificação e transesterificação, amplamente utilizadas e estudadas (CANNILLA *et al.*, 2018; REZENDE *et al.*, 2021). Segundo dados da Scopus, nos últimos 20 anos foram publicados 3.122 artigos relacionados as palavras-chaves, dos quais 1.009 abordaram biocombustíveis, 1.096 tiveram foco na reação de esterificação e 1.017 na transesterificação (SCOPUS, 2024).

Esses números refletem não apenas a maturidade dessas tecnologias, mas também o interesse contínuo da comunidade científica. Tal tendência aponta para perspectivas promissoras em pesquisas futuras (BAI *et al.*, 2022). A crescente ênfase nessas áreas evidencia um compromisso coletivo em aprimorar a eficiência, a sustentabilidade e a aplicabilidade prática dos processos, consolidando o papel essencial dos biocombustíveis na transição para fontes de energia mais limpas e renováveis (SINGH *et al.*, 2019).

3.2. ESTERIFICAÇÃO

O processo de esterificação é uma reação química que ocorre entre ácidos graxos e álcoois, resultando na formação de ésteres. Nessa reação, o grupo hidroxila (–OH) do ácido carboxílico é substituído por um radical alcoxila (–OR) proveniente de um álcool de baixa massa molecular, conforme ilustrado na Figura 5.

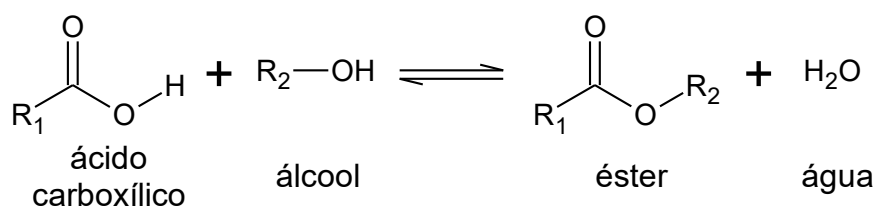


Figura 5. Representação da reação de esterificação. Adaptado de Khan e colaboradores (2021). R₁ é a cadeia carbônica do ácido graxo; R₂ é grupo metil ou etil.

Esse processo é amplamente empregado devido à sua versatilidade e eficiência na obtenção de biodiesel a partir de diferentes matérias-primas (KHAN *et al.*, 2021). Estudos apontam a importância da esterificação como método eficaz para converter óleos vegetais, gorduras animais e outros materiais ricos em ácidos graxos em biodiesel de alta qualidade (ALBUQUERQUE *et al.*, 2018).

A diversidade de matérias-primas passíveis de utilização na esterificação reforça sua adaptabilidade aos recursos disponíveis, além de contribuir para a redução da dependência de fontes não renováveis. Entre os exemplos, estão óleos residuais oriundos de processos de produção de biocombustíveis, como o craqueamento (CAVALHEIRO *et al.*, 2023); lipídios extraídos de algas cultivadas em água residual (VICKRAM *et al.*, 2023; KANDA *et al.*, 2022); além de ácidos graxos específicos, como o ácido oleico (CANNILLA *et al.*, 2018; FOUKIS *et al.*, 2017).

A eficiência da esterificação na produção de biocombustíveis é favorecida por suas características operacionais e pela possibilidade de integração a processos industriais já estabelecidos (DEMIRBAS, 2009). Essa abordagem tem se mostrado relevante não apenas para a produção de biodiesel, mas também para a otimização de processos que buscam atender a padrões ambientais cada vez mais rigorosos.

Apesar de suas vantagens, a esterificação apresenta desafios técnicos, como a necessidade de catalisadores altamente eficientes e de condições operacionais controladas para maximizar a conversão de ácidos graxos em ésteres metílicos ou etílicos (BALAT e BALAT, 2009). Nesse sentido, pesquisas recentes têm se concentrado em superar essas limitações, explorando novos catalisadores, métodos de otimização e o uso de fontes de ácidos graxos mais sustentáveis.

3.2.1. Tipos de Catálises

De acordo com Atkins e Jones (2011), no livro *Princípios de Química*, a catálise consiste na aceleração ou facilitação de uma reação química promovida pela presença de uma substância denominada catalisador. Esse agente é uma espécie química que participa da reação sem ser consumido no processo global, sendo recuperado ao final.

A presença de um catalisador altera o mecanismo reacional, fornecendo um caminho energeticamente mais favorável para a formação dos produtos, sem modificar a natureza dos reagentes ou dos próprios produtos. Dessa forma, a catálise possibilita que a reação ocorra sob condições mais brandas e com menor consumo de energia, tornando o processo mais rápido e eficiente.

Essa característica possui implicações significativas em diversas áreas da química, da indústria e da tecnologia, contribuindo para processos mais

sustentáveis e ambientalmente responsáveis (ATKINS e JONES, 2011; KASHYAP *et al.*, 2019; FOROUTAN *et al.*, 2020).

Segundo Atkins (2006), a catálise pode ser classificada em duas formas principais: homogênea e heterogênea. Essa distinção está diretamente relacionada à fase em que se encontram os reagentes e o catalisador. Na catálise homogênea, ambos estão na mesma fase, o que, embora proporcione alta eficiência, apresenta desafios relevantes para a separação e recuperação do catalisador após a reação.

Por sua vez, na catálise heterogênea, reagentes e catalisador estão em fases distintas, o que facilita a separação. Essa vantagem operacional torna esse tipo de catálise mais econômica e atrativa para aplicações industriais, como na síntese de biodiesel.

O emprego de catalisadores sólidos e estáveis - ácidos ou básicos - simplifica as etapas de separação e purificação dos produtos, permitindo sua remoção e reutilização ao final da reação (CHOUHAN e SARMA, 2011).

Na Tabela 1 é apresentada a comparação entre catálise homogênea e heterogênea (vantagens, desvantagens, exemplos).

Tabela 1. Comparação entre catálise homogênea e heterogênea.

Aspecto	Catálise Homogênea	Catálise Heterogênea
Fase	Catalisador e reagentes na mesma fase (geralmente líquida).	Catalisador e reagentes em fases distintas (sólido-líquido ou sólido-gás).
Eficiência	Alta atividade e seletividade.	Boa eficiência, mas pode ser menor que a homogênea em alguns casos.
Separação	Difícil separar catalisador dos produtos após a reação.	Fácil separação e recuperação do catalisador.
Reutilização	Pouco viável, devido à dificuldade de recuperação.	Possível reutilizar várias vezes, reduzindo custos.
Custo operacional	Geralmente mais elevado, pela necessidade de purificação e descarte.	Mais econômico a longo prazo, devido à possibilidade de reuso do catalisador.
Aplicações típicas	Processos em laboratório e reações que exigem alta seletividade (ex.: catálise enzimática ou ácida em solução).	Processos industriais, como craqueamento catalítico e síntese de biodiesel.
Exemplos de catalisadores	Ácidos minerais (H_2SO_4 , HCl), bases fortes (NaOH , KOH), enzimas (lipases).	Óxidos metálicos (CaO , ZnO , MnO_2), zeólitos, espinélios, nanopartículas metálicas.
Impacto ambiental	Gera resíduos líquidos e efluentes difíceis de tratar.	Menor impacto ambiental pela facilidade de separação e redução de resíduos.

3.2.2. Tipos de catalisadores

Diversas categorias de catalisadores, tanto heterogêneos quanto homogêneos, têm sido empregadas no processo de esterificação, incluindo catalisadores enzimáticos, ácidos e básicos (MAWLID *et al.*, 2022). Entre elas, a catálise enzimática se destaca como uma das abordagens mais adequadas para a produção de biodiesel, devido à sua elevada seletividade, que resulta na formação de glicerol e ésteres com alto grau de pureza (ZHANG *et al.*, 2015).

Os catalisadores alcalinos, como hidróxidos e metóxidos de sódio ou potássio, são tradicionalmente eficazes na transesterificação para a conversão de triglicerídeos em ésteres (FREEDMAN *et al.*, 1984). Entretanto, seu uso pode gerar subprodutos indesejados, além de demandar etapas adicionais de neutralização do biodiesel obtido.

Por outro lado, os óxidos metálicos e óxidos metálicos mistos figuram entre os materiais sólidos mais estudados, despertando crescente interesse devido às suas propriedades catalíticas específicas e à ampla aplicabilidade em diferentes processos (RADOVANOVIĆ *et al.*, 2023). Esses materiais têm se destacado pela versatilidade, pela elevada estabilidade e pelo potencial em diversas aplicações industriais (FOROUTAN *et al.*, 2020; KASHYAP *et al.*, 2019).

Catalisadores compostos por metais alcalinos e de transição demonstram eficiência na ativação de sítios ativos em moléculas de triglicerídeos, aumentando a seletividade para a formação de ésteres (ZABETI *et al.*, 2012). A combinação sinérgica de diferentes elementos em óxidos mistos contribui para maior estabilidade térmica, melhor reatividade e redução na formação de subprodutos indesejados (KUNIYIL *et al.*, 2021).

De acordo com Zabeti e colaboradores (2012), os óxidos mistos apresentam vantagens significativas em relação aos catalisadores alcalinos convencionais, como a mitigação de efeitos negativos - por exemplo, a ocorrência de reações de saponificação -, além de maior atividade catalítica e estabilidade em condições severas de reação. Assim, esses catalisadores representam uma alternativa promissora para tornar os processos de esterificação mais eficientes e sustentáveis.

A seguir a Tabela 2 apresenta um comparativo entre os principais tipos de catalisadores usados nos processos de esterificação e transesterificação para biodiesel - enzimáticos, alcalinos e óxidos metálicos/mistos.

Tabela 2. Comparação entre diferentes tipos de catalisadores aplicados à produção de biodiesel.

Aspecto	Enzimáticos	Alcalinos	Óxidos Metálicos/Mistos
Fase	Homogênea (enzima em solução) ou imobilizada em suporte sólido	Homogênea (geralmente dissolvidos em meio líquido)	Heterogênea (sólido-líquido ou sólido-gás)
Vantagens	Alta seletividade; obtenção de biodiesel e glicerol com elevada pureza; biodegradáveis.	Alta eficiência; baixo custo; reações rápidas.	Alta estabilidade térmica; reutilização; fácil separação do meio reacional; menor impacto ambiental.
Desvantagens	Alto custo de produção; sensibilidade a condições extremas (pH, temperatura).	Geração de subprodutos indesejados (ex.: sabões); necessidade de etapas de neutralização.	Custo de síntese ainda elevado em alguns casos; possibilidade de lixiviação de metais.
Reutilização	Limitada, embora possa ser melhorada por imobilização enzimática.	Pouco viável, devido à dificuldade de recuperação.	Elevada, com possibilidade de múltiplos ciclos catalíticos.
Impacto ambiental	Baixo, mas depende do processo de obtenção e descarte da enzima.	Alto, pelo uso de soluções corrosivas e geração de efluentes líquidos.	Baixo, devido à fácil recuperação e menor geração de resíduos.
Aplicações típicas	Produção de biodiesel de alta pureza em pequena escala; processos farmacêuticos.	Produção em escala industrial consolidada; processos de baixo custo.	Produção de biodiesel em escala piloto e industrial; catálise em sistemas sustentáveis.
Exemplos de catalisadores	Lipases (<i>Candida antarctica</i> , <i>Rhizomucor miehei</i>).	NaOH, KOH, CH ₃ ONa e CH ₃ OK.	CaO, ZnO, MnO ₂ , óxidos mistos (ex.: ZnMn ₂ O ₄ , MgAl ₂ O ₄ , espinélios).

3.3. MANGANITA DE ZINCO

A manganita de zinco (ZnMn₂O₄, ou ZMO) é um mineral descrito pela primeira vez por Frondel e Heinrich em 1942 e nomeado posteriormente por Gideon Emmet Moore, em 1977, com aprovação da Associação Mineralógica Internacional.

O ZMO pertence à classe dos óxidos múltiplos e apresenta fórmula geral AB₂X₄, em que A corresponde a um cátion divalente (2+), B a um cátion trivalente (3+) e X ao oxigênio. Em sua forma natural, apresenta morfologia geralmente

pseudo-octaédrica [Figura 5(a)], com grupo espacial de simetria $I41/amd$ e estrutura característica do tipo espinélio [Figura 5(b)].

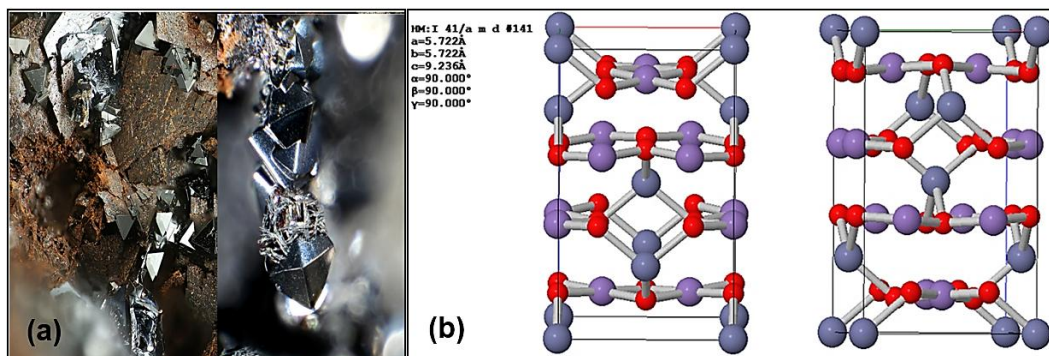


Figura 5. Mineral ZnMn_2O_4 (a) exemplar de uma amostra natural e (b) célula unitária variando a rotação no eixo c (American Mineralogist Crystal Structure Database, 2023).

Os parâmetros da célula unitária apresentam valores teóricos aproximados de: $a = b = 5,72 \text{ \AA}$; $c = 9,24 \text{ \AA}$; e uma razão $a:c = 1:1,615$. O volume da célula unitária é de $302,32 \text{ \AA}^3$. As configurações ordenadas dos principais planos cristalinos são (211), (103) e (112), nos quais os átomos de zinco e manganês formam arranjos ordenados de tetraedros e octaedros (Figura 6) (FRONDEL e HEINRICH, 1942).

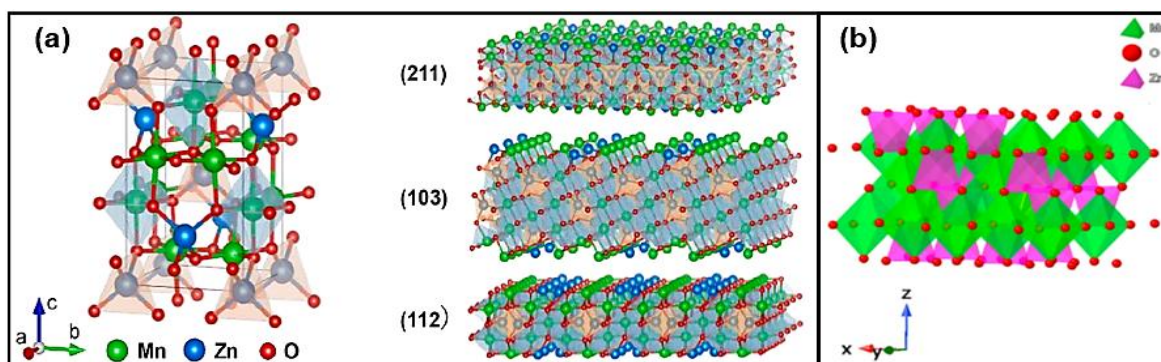


Figura 6. (a) Célula unitária tetragonal (esquerda) e estruturas dos três principais planos cristalinos com maiores intensidades (112), (103) e (211), e (b) outra representação da rede cristalina (GAO *et al.*, 2022).

No campo das aplicações tecnológicas e científicas, uma análise da literatura da última década, baseada em busca na base de dados Scopus (2024) utilizando a fórmula química ZnMn_2O_4 como palavra-chave, evidencia informações relevantes sobre a evolução do número de publicações de artigos (2014–2024) e a distribuição percentual por área de conhecimento (Figura 7).

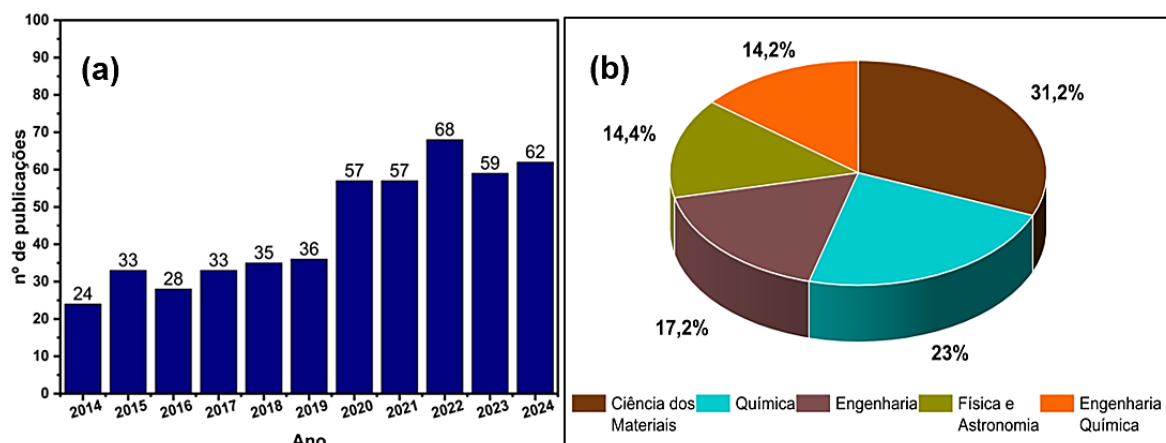


Figura 7. Resultado da pesquisa utilizando o palavra-chave ZnMn_2O_4 sobre (a) evolução do número de publicações (artigos) entre 2014 e 2024; (b) percentual de publicações para cada área do conhecimento (SCOPUS, 2024).

Os dados revelam um crescimento contínuo no número de artigos entre 2014 e 2019 [Figura 9(a)], seguido de um aumento expressivo entre 2020 e 2024, quando o volume de publicações mais que dobrou. Esse crescimento reflete o interesse crescente na área, possivelmente impulsionado por novas descobertas, avanços tecnológicos e pela demanda de materiais com aplicações específicas, incluindo potenciais usos em catálise para biocombustíveis.

A Figura 9(b) mostra que a maior concentração de artigos se encontra na Ciência dos Materiais (31,2%), indicando o foco na exploração das propriedades físico-químicas e estruturais do ZnMn_2O_4 para novas aplicações. A Química também aparece em destaque (23,0%), reforçando a base teórica e experimental que sustenta o desenvolvimento desses materiais.

Além disso, a análise do tipo de documentos publicados (Figura 8) mostra que os artigos científicos são majoritários com 95,5%, o que sugere forte foco em resultados originais e detalhados, além do envolvimento intenso da comunidade científica na exploração desse material.

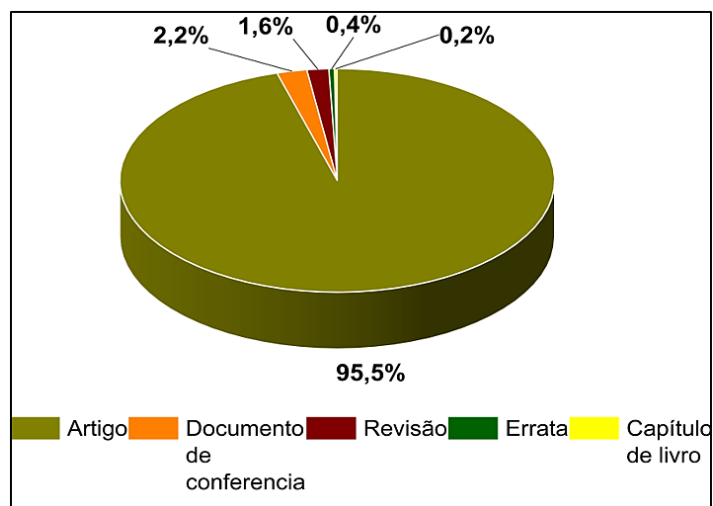


Figura 8. Tipos de documentos publicados sobre ZnMn_2O_4 entre 2014 e 2024. (SCOPUS, 2024).

Embora artigos sejam a principal via de disseminação de pesquisas originais, sua prevalência nesse caso reforça a relevância do tema e a consolidação do ZnMn_2O_4 como objeto de estudo promissor.

Ao correlacionar a literatura com o tipo de revista e seus fatores de impacto, observa-se o direcionamento das pesquisas para cinco áreas principais de conhecimento. A Tabela 3 apresenta as revistas mais relevantes, destacando número de artigos, fator de impacto, CiteScore e citações.

Tabela 3. Revistas com fator de impacto, número de artigos, CiteScore¹ e citações obtidas para a palavra-chave ZnMn_2O_4 (Scopus 2014 – 2024).

Revista	Fator de impacto	Nº de artigos	Cite Score	Nº de Citações*
ACS Applied Materials and Interfaces	8,3	14	16,0	411
Ceramics International	5,2	17	9,4	315
Eletrochimica Acta	6,6	18	11,3	1.329
Journal of Alloys and Compound	6,2	29	11,1	610
Journal of Materials Chemistry A	11,9	14	-	971

Legenda: * nº de citações dos artigos nos últimos quatro anos.

Entre as revistas, destaca-se o *Journal of Materials Chemistry A*, que, embora apresente apenas 14 artigos, possui elevado fator de impacto e grande número de citações, evidenciando a relevância de suas publicações. Já a *Electrochimica Acta*, com fator de impacto mais modesto, se sobressai pelo número

absoluto de citações, refletindo o forte interesse nas aplicações do ZnMn_2O_4 em eletroquímica.

Apesar da diversidade de aplicações encontradas, não foram identificados registros na literatura que relacionem diretamente a manganita de zinco com a catálise voltada à produção de biocombustíveis. Essa lacuna sugere um potencial inexplorado, que pode abrir novas perspectivas para o uso do ZnMn_2O_4 em processos catalíticos voltados a energias renováveis, ampliando seu impacto tecnológico e sustentável.

3.3.1. Aplicações

Ao longo dos anos, o espinelio ZnMn_2O_4 tem despertado significativo interesse entre os pesquisadores devido às suas propriedades físicas, químicas e eletroquímicas únicas, que o tornam promissor para diversas aplicações. Entre suas características, destacam-se propriedades ópticas, magnéticas e eletrônicas notáveis, que ampliam seu potencial em múltiplas áreas de pesquisa e tecnologia (SMITH *et al.*, 2008; PATRA *et al.*, 2019; BHAGWAN e HAN, 2024).

Wang e colaboradores (2015) identificaram a manganita de zinco como um material promissor para aplicações em dispositivos magnéticos, como sensores e memórias. Além disso, pesquisas recentes ressaltam a versatilidade estrutural do ZnMn_2O_4 , que o torna adequado para uso em baterias de íons de lítio, evidenciando seu grande potencial em tecnologias de armazenamento de energia (ZHANG *et al.*, 2015; NI *et al.*, 2016; FENG *et al.*, 2021; LI *et al.*, 2021; GAO *et al.*, 2022; GAO *et al.*, 2023).

No campo ambiental, Zhu e colaboradores (2021) descreveram um sistema baseado em ZnMn_2O_4 /ácido orgânico eficaz na degradação de poluentes, identificando o Mn^{3+} como a espécie ativa responsável pela alta capacidade oxidante, o que reforça o potencial dessa tecnologia de oxidação avançada. Em paralelo, pesquisas envolvendo a dopagem em filmes finos de células solares baseadas em nanocristais de ZnMn_2O_4 demonstraram desempenho significativo na conversão de energia (SARILMAZ *et al.*, 2019).

Adicionalmente, Gherbi e colaboradores (2021) estudaram as propriedades fotoeletroquímicas e fotocatalíticas do ZnMn_2O_4 dopado com Mg. Os resultados mostraram que a fotoatividade aumentou progressivamente com o teor de dopante, atingindo eficiência de 72% na fotodegradação do corante Azul de Metileno (MB) com o catalisador $\text{Mg}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_2\text{O}_4$, evidenciando a relevância desse material em processos de remediação ambiental.

3.3.2. Métodos de Síntese de Manganitas

A investigação de materiais micro e nanoestruturados tem sido fundamental para o avanço tecnológico, sobretudo devido ao desenvolvimento de métodos de síntese capazes de gerar materiais nanométricos com controle preciso de forma, tamanho e estrutura. Esses métodos podem ser classificados em duas grandes rotas: abordagens secas (métodos físicos) e abordagens úmidas (métodos químicos) (SANTOS, 2021; LIU *et al.*, 2022).

Entre os métodos mais comuns de síntese em pó aplicados ao ZnMn_2O_4 (ZMO), destaca-se a síntese hidrotermal convencional (HC), utilizada em diversos trabalhos (COSTA *et al.*, 2009; MOURÃO *et al.*, 2009; LIU *et al.*, 2022). Suas principais vantagens incluem o controle preciso sobre a estrutura cristalina e a morfologia dos materiais, a obtenção de produtos com propriedades desejáveis, bem como a versatilidade e reprodutibilidade do processo ((LI *et al.*, 2010; NI *et al.*, 2016; ZHU *et al.*, 2021; AOUINI *et al.*, 2022).

Por outro lado, apresenta desvantagens como o longo tempo de reação (várias horas ou até dias), elevado consumo de energia devido às altas pressões e temperaturas requeridas e a necessidade de equipamentos especializados, como autoclaves ou reatores hidrotermais de alto custo.

Outro método relevante é a combustão assistida por micro-ondas, descrito por COSTA e colaboradores (2009). Esse processo oferece vantagens como síntese rápida, aquecimento uniforme e maior eficiência energética em comparação a métodos convencionais. Entretanto, suas limitações incluem a dificuldade de escalabilidade para produção em larga escala, o alto custo inicial dos equipamentos e o desafio de controlar de forma precisa a homogeneidade e a temperatura do sistema.

O método de precursores poliméricos, descrito por COSTA e colaboradores (2006), possibilita elevado controle sobre a composição e a estrutura dos materiais, garantindo alta homogeneidade e pureza, além de flexibilidade na síntese de nanomateriais e estruturas complexas. Métodos combinados, como micro-ondas/hidrotermal e sol-gel, também têm sido explorados para a síntese de manganitas, permitindo ajustes refinados nas características do material (GHERBI, 2021; CAI *et al.*, 2022).

A diversidade de rotas sintéticas empregadas na obtenção do ZnMn_2O_4 está resumida na Tabela 4, que relaciona propriedades, aplicações e referências relevantes.

Tabela 4. Propriedades, aplicações e respectivos métodos de sínteses do ZnMn_2O_4 .

Método de Síntese	Propriedade/Aplicação	Referência
Autocombustão	Eletroquímica	KOMMU e colaboradores (2020)
Coprecipitação	Eletroquímica	YANG e colaboradores (2014)
Hidrotermal	Fotodegradação	ZHU e colaboradores (2021)
Hidrotermal	Eletroquímica	NI e colaboradores (2016) AOUINI e colaboradores (2022)
Método Sol-gel	Fotoeletroquímica/ Fotocatálise	GHERBI e colaboradores (2021)
Microemulsão / Calcinação	Eletroquímica	FENG e colaboradores (2021)
Micro-ondas / Hidrotermal	Eletroquímica	CAI e colaboradores (2022)
Moinho de bolas	Eletroquímica	LI e colaboradores (2021)

A síntese hidrotermal, em particular, utiliza reagentes em soluções aquosas, géis ou suspensões como precursores. Mineralizadores podem ser adicionados para ajustar o pH, facilitar a solubilização dos precursores e otimizar a cinética da reação (HIANG e XIA., 2008; MATSUMOTO e OMATA., 2014). Além disso, surfactantes auxiliam no controle da dispersão e da morfologia das partículas (KATAOKA, 2011).

De modo geral, as principais vantagens dos métodos apresentados incluem a capacidade de controlar o tamanho e a morfologia das partículas, a obtenção de materiais nanoparticulados com alta pureza e homogeneidade, além da eficiência energética e versatilidade na síntese de diferentes classes de compostos (óxidos, sulfetos, materiais orgânicos e inorgânicos) (LIU *et al.*, 2022).

Por outro lado, as desvantagens se relacionam à dificuldade de escalabilidade para níveis industriais, à necessidade de equipamentos especializados e aos custos elevados, fatores que ainda limitam a aplicação dessas rotas em produção de larga escala (LIU *et al.*, 2022; VICENTE *et al.*, 2016).

3.4. MÉTODO DE SÍNTESE SONOQUÍMICA

O método de síntese via sonoquímica explora os efeitos dos ultrassons, utilizando equipamentos que emitem frequências na faixa de 20 kHz a 10 MHz para promover reações químicas (RODRIGUES *et al.*, 2020). O fenômeno central desse processo é a cavitação acústica, que desempenha papel crucial na síntese, favorecendo a formação de materiais com propriedades diferenciadas.

Durante a cavitação, ocorre inicialmente a formação de microbolhas, que crescem e colapsam violentamente, liberando grande quantidade de energia. Esse colapso gera aumentos localizados de temperatura e pressão, criando condições extremas que intensificam as reações químicas. Além disso, como ilustrado na Figura 9, o colapso das microbolhas induz o fenômeno de streaming acústico, responsável por turbulência e microcirculação no líquido, contribuindo ainda mais para a eficiência do processo (MANSON e LORIMER, 1988; ASGHARZADEHAHMADI *et al.*, 2016).

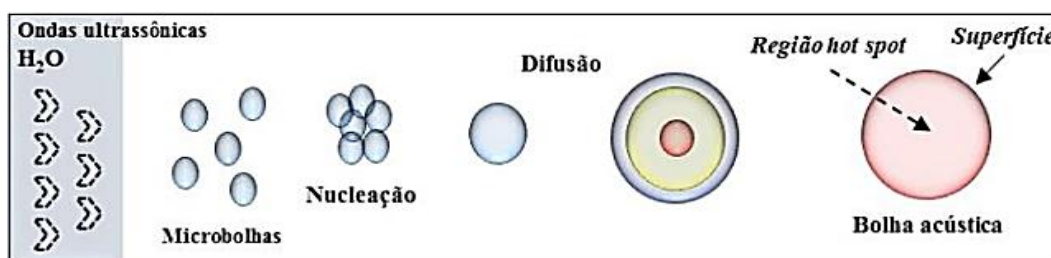


Figura 9. Propagação e efeitos associados às faixas de ultrassom (NOBRE, 2016).

O método sonoquímico apresenta diversas vantagens, entre as quais se destacam:

- formação de nanopartículas, com aumento da área superficial e controle preciso da morfologia (CABANAS-POLO *et al.*, 2011; OKKAY *et al.*, 2013);
- obtenção de materiais cerâmicos com elevada pureza e homogeneidade (MUTHUMARIYAPPAN *et al.*, 2019; BOUATROUS *et al.*, 2024);

- maior eficiência energética, permitindo reações mais rápidas e eficazes (ASGHARZADEHAHMADI *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2021).

Entretanto, o método apresenta algumas limitações, como a complexidade e o custo das sondas de ultrassom, a seletividade reduzida, a formação de espécies reativas indesejadas e desafios relacionados ao ruído, vibração e escalabilidade do processo.

Apesar dessas restrições, a síntese sonoquímica permanece uma técnica de grande relevância, amplamente aplicada pela sua capacidade de acelerar reações e produzir materiais com características específicas e controladas (LI *et al.*, 2021).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. REAGENTES

Todos os reagentes utilizados na síntese das amostras de ZMO, nos ensaios catalíticos com ácido oleico e no preparo dos eletrodos estão descritos na Tabela 5.

Tabela 5. Reagentes utilizados na síntese das amostras, no preparo dos eletrodos e nos ensaios catalíticos.

Reagente	Fórmula	Fabricante	Pureza
Acetona	C_3H_6O	Sigma-Aldrich	-
Ácido Oleico	$C_{18}H_{34}O_2$	Dinâmica	P.A.
Álcool Etílico	CH_3CH_2OH	Nuclear	P.A.
Álcool Metílico	CH_3OH	Nuclear	99,8 %
Carbon Black	-	Comercial	99,99 %
Esmalte	-	Comercial	-
Fenoltaleína	$C_{20}H_{14}O_4$	Sigma-Aldrich	99,0 %
Hidróxido de Sódio	$NaOH$	Sigma-Aldrich	P.A.
Substrato de óxido de estanho dopado com flúor	FTO	Comercial	-
Sulfato de manganês monohidratado	$MnSO_4 \cdot H_2O$	Cinética	96 – 103 %
Sulfato de zinco heptahidratado	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	Dinâmica	98 – 101 %

4.2. SÍNTESE DAS AMOSTRAS VIA SONOQUÍMICA

As amostras foram sintetizadas a partir da adaptação do método descrito por Zhu e colaboradores (2021), originalmente baseado em rota hidrotermal com parâmetros de 180 °C e 10 horas. A modificação consistiu na aplicação do processo sonoquímico, realizado à temperatura ambiente e com tempos máximos de 1 hora, visando direcionar a formação dos cristais.

Procedimento experimental:

2,40 g de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ foram dissolvidos em 30 mL de água deionizada. Para favorecer a solubilização, a solução foi submetida a banho ultrassônico (Schuster, modelo L100, frequência de 42 kHz, 110 V) por 1 minuto, originando a solução A. O mesmo procedimento foi realizado para 2,83 g de $MnSO_4 \cdot H_2O$, resultando na solução B (Figura 10, etapa I).

As soluções A e B foram misturadas sob agitação magnética, ajustando-se o pH para ~10 pela adição gota a gota de NaOH 1,0 mol L⁻¹ (Figura 10, etapa II).

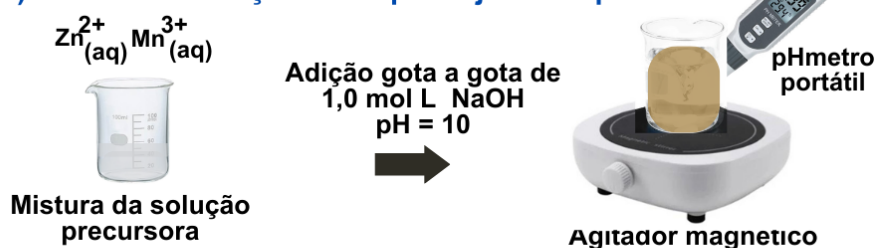
A mistura resultante foi submetida a banho ultrassônico (42 kHz, 25 °C) por 15 minutos (Figura 10, etapa III).

ETAPAS (I, II e III)

(I) Preparo das soluções precursoras



(II) Mistura da solução A e B para ajuste de pH ≈ 10



(III) Banho Ultrassônico



Figura 10. Etapas I, II e III: preparo e mistura das soluções precursoras, ajuste do pH e processo de sonicação.

Após o tratamento ultrassônico, a solução foi centrifugada a 12.000 rpm por 4 minutos. O sobrenadante foi descartado e o sólido resultante lavado seis vezes com água destilada e, em seguida, uma vez com acetona, monitorando o pH do sobrenadante (Figura 11, etapa IV).

O sólido úmido foi seco em estufa a 100 °C por 24 h. O material obtido foi armazenado e codificado como SQ-15 (Figura 11, etapa V).

O procedimento foi repetido para tempos de 30, 45 e 60 minutos, originando as amostras SQ-30, SQ-45 e SQ-60, respectivamente (Figura 11, etapa VI).

ETAPAS (IV, V e VI)

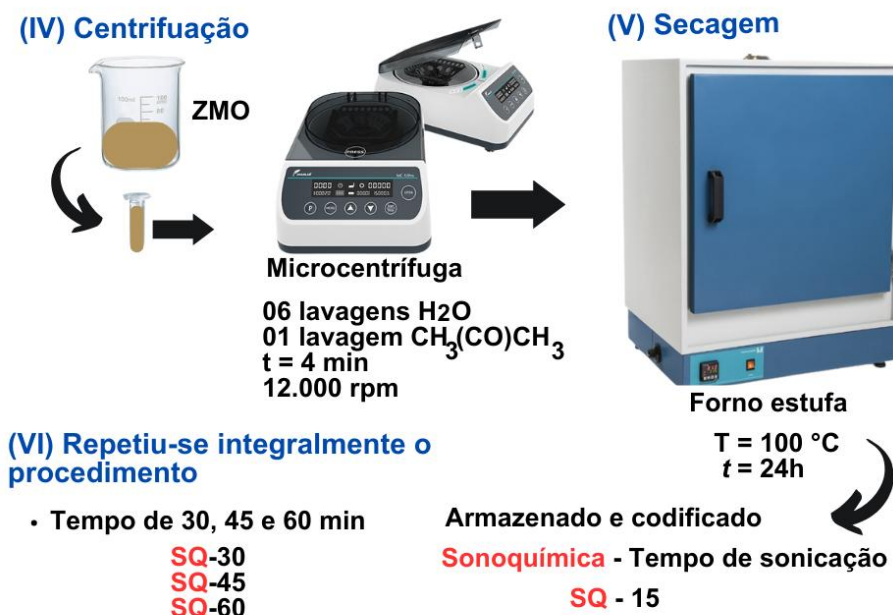


Figura 11. Etapas IV, V e VI da rota sonoquímica: centrifugação, secagem e armazenamento das amostras.

4.3. PREPARO DE ELETRODOS A PARTIR DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS

Os eletrodos foram preparados com base na metodologia adaptada de Oliveira e colaboradores (2023), conforme descrito a seguir:

Misturaram-se 200 mg da amostra de ZMO, 60 mg de Carbon Black e 270 mg de esmalte. A homogeneização foi feita manualmente com espátula de aço inoxidável. Em seguida, adicionaram-se 0,5 mL de acetona, até a formação de uma pasta consistente, denominada tinta ZMO:CB.

Uma alíquota da tinta foi depositada sobre um substrato de FTO, cobrindo uma área geométrica de 1 cm² (em triplicata). A tinta foi espalhada cuidadosamente com espátula, garantindo a uniformidade antes da secagem completa.

Após a secagem, os eletrodos foram identificados conforme as triplicatas (I, II e III), resultando em SQ15:CB, SQ30:CB, SQ45:CB e SQ60:CB. Em seguida, foram

armazenados em recipientes apropriados para posterior caracterização por DRX e Voltametria Cíclica.

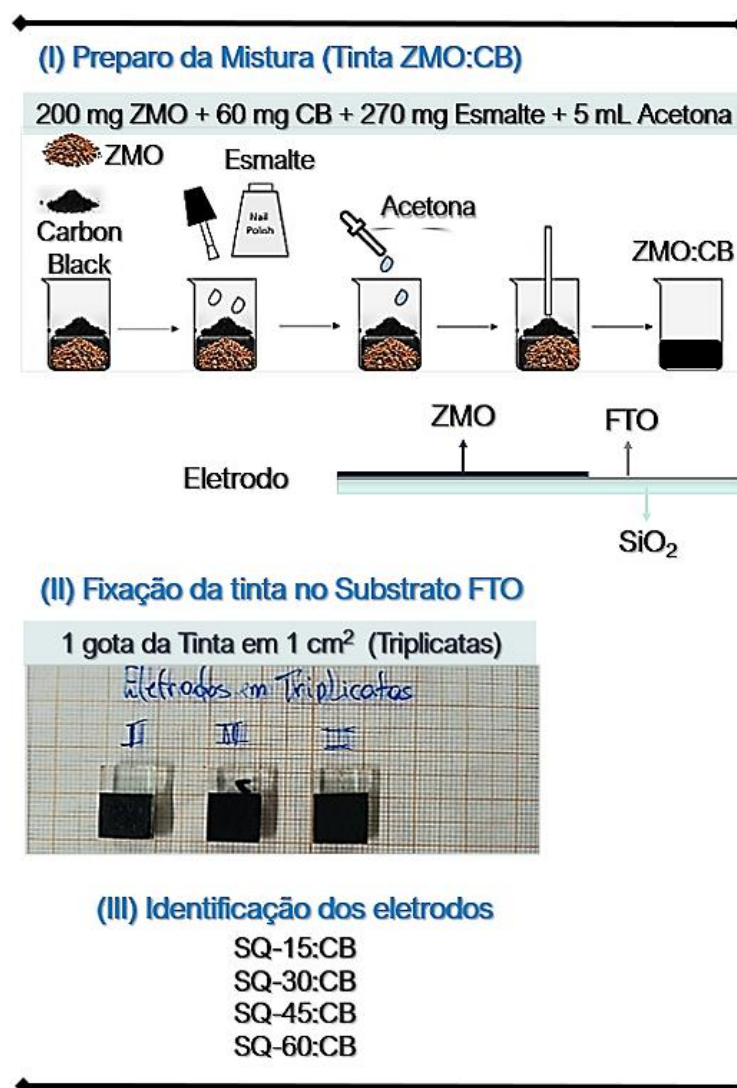


Figura 12. Esquema do procedimento experimental para a preparação dos eletrodos. A adaptado de Oliveira e colaboradores (2023).

4.4. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.4.1. Difração de Raios X

Os padrões de difração de raios X das amostras foram obtidos pelo método do pó, utilizando o difratômetro de raios X Shimadzu XDR-7000 (Figura 13), localizado no Laboratório da Central Analítica do IFAM/CCMC. O equipamento operou com tubo de raios X de cobre ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0,154184 \text{ nm}$), fonte de radiação monocromatizada, corrente de 30 mA e tensão de 45 kV. As análises foram

realizadas com varredura em 2θ de 10 a 100° , à velocidade de 2° min^{-1} , utilizando silício (Si) como padrão interno.



Figura 13. Difratorômetro convencional de Raios X SHIMADZU, modelo XDR-7000.

4.4.2. Refinamento Rietveld

O refinamento Rietveld é uma técnica de análise estrutural e quantitativa aplicada a dados de difração de raios X (DRX) obtidos pelo método do pó. Desenvolvido por Hugo Rietveld na década de 1960, consiste no ajuste ponto a ponto de todas as intensidades obtidas experimentalmente ($y_{\text{exp},i}$) com as intensidades calculadas ($y_{\text{calc},i}$) baseada em um determinado modelo cristalino (padrão), visando à minimização do resíduo S_y (função residual) pelo método dos mínimos quadrados, dado pela equação 1:

$$S_y = \sum_i w_i (y_{\text{exp},i} - y_{\text{calc},i})^2 \quad (1)$$

onde $w_i = \frac{1}{y_i}$ é o peso estatístico da distribuição no i -ésimo passo. A intensidade calculada $y_{\text{calc},i}$ para um dado passo i , em uma posição angular 2θ , é dada pela equação 2:

$$y_{\text{calc},i} = y_{\text{bckg},i} + s \sum_k L_k |F_k|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_k) \quad (2)$$

onde $y_{\text{bckg},i}$ é a intensidade de fundo (background), s é o fator de escala global, L_k é o fator de Lorentz-polarização, $|F_k|$ é o fator de estrutura para a reflexão k e $\Phi(2\theta_i - 2\theta_k)$ é a função de perfil do pico, dependente tanto dos efeitos estruturais quanto instrumentais.

A qualidade de um refinamento Rietveld é avaliada por meio dos fatores de confiança (R 's), que permitem quantificar o grau de ajuste entre o padrão experimental e o calculado. Entre eles, cinco são usualmente considerados, sendo o R_{wp} (fator R de perfil ponderado) e o R_{esp} (fator R esperado) os mais relevantes do ponto de vista estatístico. Esses parâmetros são definidos pelas seguintes expressões matemáticas (Equações 3 e 4):

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{\text{exp},i} - y_{\text{calc},i})^2}{\sum_i w_i (y_{\text{exp},i})^2}} \quad (3)$$

$$R_{esp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_i w_i (y_{\text{exp},i})^2}} \quad (4)$$

na qual N é o número de passos experimentais e P é o número de parâmetros ajustados (YOUNG, 1993).

Para o refinamento Rietveld dos dados de DRX das amostras sintetizadas foi utilizado o programa FullProf, versão julho/2024 (Figura 16), de domínio público.



Figura 14. Suíte da barra de ferramentas do Programa FullProf.

No arquivo de entrada com extensão **pcr**, foram inseridos tanto os dados instrumentais e estruturais do padrão de ZnMn_2O_4 , ficha cristalográfica da ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) N° 15305, conforme descrito por Nogues e Poix (1972).

4.4.3. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises das amostras foram conduzidas em um espectrofotômetro FTIR Thermo Scientific, modelo Nicolet iS10 (Figura 17), do Laboratório de Espectroscopia no Infravermelho (LABIV) da Central Analítica – CA/CAM/UFAM, no modo transmissão com KBr. Os espectros foram registrados no intervalo espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , com 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} . Cada amostra ZMO foi misturada com KBr na proporção de 1:100 (m/m), transferida para um pastilhador e prensada 6 kN em formato de disco.



Figura 15. Espectrofotômetro FTIR Thermo Scientific, modelo Nicolet iS10, modo de transmissão com pastilha de KBr.

4.4.4. Análise Termogravimétrica (TGA/DTG)

A análise termogravimétrica (TGA/DTG) das amostras foi realizada monitorando a perda de massa em função da temperatura, sob atmosfera inerte e programação controlada. Nessas condições, foram obtidas curvas representativas do comportamento térmico das amostras, permitindo avaliar a variação de massa e sua estabilidade térmica.

Para tal, foi utilizado um analisador simultâneo TGA/DTA Shimadzu, modelo DTG-60H (Figura 18), do Laboratório de Pesquisas e Ensaio de Combustíveis (LAPEC/UFAM). As análises foram conduzidas sob fluxo contínuo de nitrogênio (N_2) a 100 mL min^{-1} , com taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, no

intervalo de ~30 a 900 °C. Para cada ensaio, foram utilizadas aproximadamente 6 mg de amostra, acondicionadas em cadinho de alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).



Figura 16. Analisador térmico simultâneo TGA/DTA Shimadzu, modelo DTG-60H.

4.4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia Dispersiva de Raios X (MEV/EDS)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), acoplada ao Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS), permite analisar a morfologia e a composição elementar de materiais com alta resolução. Enquanto o MEV fornece imagens detalhadas da topografia superficial, o EDS identifica e quantifica os elementos presentes por meio da detecção dos raios X característicos emitidos, tornando-se uma técnica essencial em estudos estruturais e de caracterização de materiais.

As microimagens MEV e os espectros EDS das amostras foram obtidos em um microscópio eletrônico de varredura TESCAN, modelo VEGA3 [Figura 17(b)], do Laboratório Temático de Microscopia Ótica e Eletrônica – LTMOE do Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia – INPA, operando com tensão de 30 kV e corrente de 40 pA.

Cada amostra foi recoberta com uma fina camada de ouro em um sublimador BAL-TEC, modelo SCD 050 [Figura 17(a)], para melhorar a condutividade eletrônica.

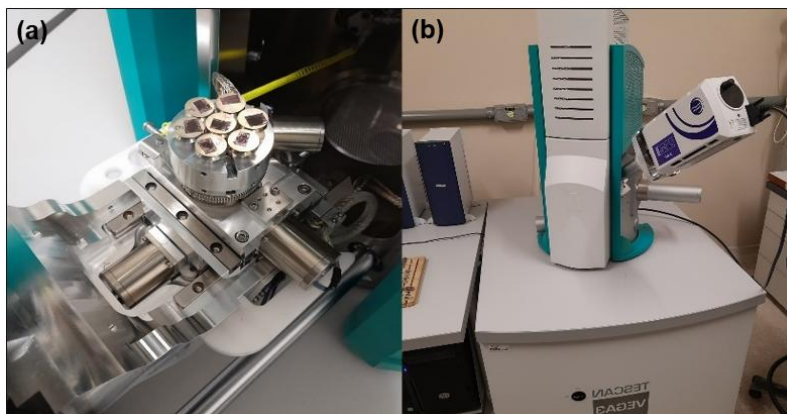


Figura 17. (a) Sublimador BAL-TEC, modelo SCD 050 e (b) Microscópio eletrônico de varredura TESCAN, modelo VEGA3.

4.4.6. Fluorescência de Raios X (FRX)

A Fluorescência de Raios X (FRX) é uma técnica analítica não destrutiva utilizada para identificar e quantificar elementos químicos em amostras sólidas, líquidas ou em pó. Baseia-se na emissão de raios X característicos de cada elemento quando excitados por uma fonte primária. É amplamente aplicada na caracterização de materiais devido à sua sensibilidade, rapidez e capacidade multielementar, fornecendo resultados precisos de composição química.

As análises foram conduzidas em um espectrômetro XRF PANalytical, modelo EPSILON 3X, do Laboratório de Materiais da Amazônia e Compósitos (LAMAC) da Faculdade de Tecnologia da UFAM, operando sob tensão máxima de 50 kV, corrente máxima de 3 mA e gás He. A amostra foi usada na forma de pó.

4.4.7. Espectroscopia de Ultravioleta-Visível com Reflectância Difusa (UV-Vis/RD)

A Espectroscopia de Ultravioleta-Visível com Reflectância Difusa (UV-Vis/RD) é uma técnica óptica aplicada à análise de materiais sólidos, em especial pós e filmes. Baseia-se na medição da luz refletida pela amostra após incidência de radiação UV-Vis, permitindo avaliar transições eletrônicas, propriedades ópticas e a largura de banda proibida (*band gap*), sendo amplamente utilizada em estudos de semicondutores, catalisadores e materiais nanoestruturados.

Os espectros UV-Vis/RD foram registrados em um espectrofotômetro UV-Vis/RD Varian, modelo Cary 5 (Figura 18), do Laboratório de Materiais da Universidade Federal de São João del-Rei, na faixa espectral de 200 a 1.200 nm e velocidade de varredura de 300 nm min⁻¹. Aproximadamente 5 mg de cada amostra foi homogeneizada e depositada em um suporte preenchido com sulfato de bário (BaSO₄) em pó.



Figura 18. Espectrofotômetro UV-Vis com Reflectância Difusa Varian, modelo Cary 5.

A energia do *band gap* (E_g) foi determinada a partir das relações matemáticas apresentadas nas Equações 5 e 6:

$$\alpha = \frac{2,303A}{\ell} \quad (5)$$

$$\alpha h\nu = B \times (h\nu - E_g)^m \quad (6)$$

em que α é o coeficiente de absorção, A é a absorbância, ℓ é o caminho ótico, B é uma constante relacionada ao material (gap óptico), $h\nu$ é a energia do fóton incidente e h é a constante de Planck, m depende da transição eletrônica (para semicondutores diretos, $m = 1/2$). O valor de E_g foi obtido pelo método Tauc, aplicando a extrapolação linear do gráfico $(\alpha h\nu)^2$ em função de $h\nu$, até a ordenada igual a zero.

4.4.8. Determinação do pH no ponto de carga zero (PCZ)

Para determinação do pH_{PCZ} das amostras, misturou-se 0,025 g de cada amostra com 25,0 mL de solução aquosa de NaCl 0,10 mol L⁻¹, na qual o pH inicial foi ajustado em um faixa de 2 a 12, usando um pHmetro de bancada MS

TECNOPON, modelo mPA210, a temperatura ambiente. As misturas ficaram sob agitação magnética por 24 h e os valores finais de pH foram medidos.

O valor do pH_{PCZ} foi obtido no ponto da abcissa onde a curva de ΔpH versus pH_0 cruza a linha do zero. Os ensaios foram realizados em triplicata.

4.5. TESTES CATALÍTICOS

Os testes catalíticos foram realizados em um reator de aço inoxidável, constituído de um copo cilíndrico de teflon envolvido por um cilindro de aço inox com tampa roscável, ao qual foi imerso parcialmente em banho de óleo de cozinha contido em um béquer, e aquecido em uma chapa aquecedora com agitação magnética SP Labor, modelo SP-161.

As condições dos parâmetros reacionais foram: razão molar de ácido oleico/metanol de 1:10; 5 % de amostra (SQ-15, SQ-30, SQ-45 e SQ-60, respectivamente) para ácido oleico (m/m); temperatura de 100 °C e tempo de reação de 3 horas. A atribuição desses parâmetros foi baseada nos padrões experimentais catalíticos do grupo de pesquisa e de registros da literatura, como por exemplo os ensaios iniciais de Silva (2021).

Após a reação, a mistura heterogênea resultante foi centrifugada em uma microcentrífuga JOANLAB, modelo MC-12 Pro, à 12.000 rpm por 4 min em temperatura ambiente, a fase líquida foi retroevaporada a vácuo para recuperação do metanol e a obtenção do éster. A Figura 22 abaixo ilustra a representação esquemática dos testes catalíticos.

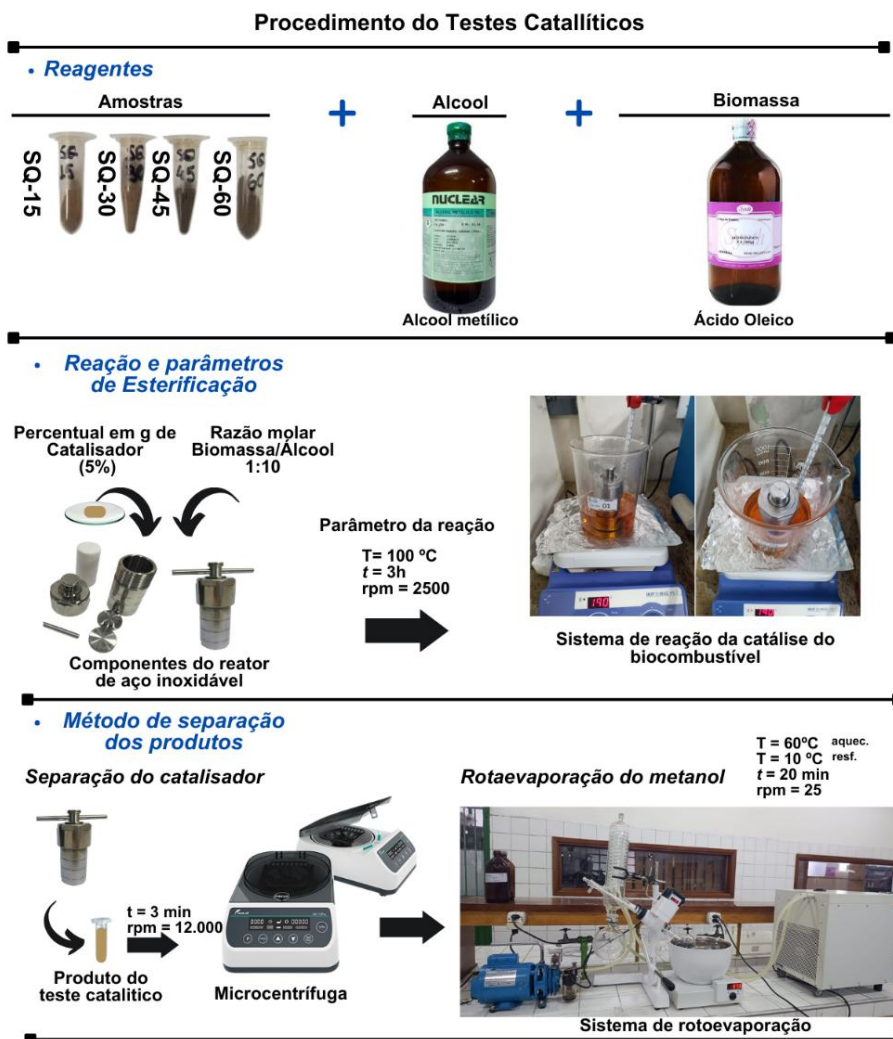


Figura 19. Procedimento experimental dos testes catalíticos de esterificação do ácido oleico.

4.5.1. Rendimento de Oleato de Metila pelo Índice de Acidez (IA)

O procedimento para determinar o IA foi ABNT NBR 11115, que define como a quantidade de miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessária para neutralizar os ácidos presentes em 1 grama de amostra, conforme fórmula genérica apresenta na Equação 7:

$$IA = \frac{[B] V_B M_B}{m} \quad (7)$$

onde $[B]$ é a concentração molar de hidróxido (base), V_B é o volume de hidróxido consumido na titulação, M_B é a massa molar do hidróxido e m é igual a massa da amostra em gramas (g).

Então, o rendimento da conversão em ésteres metílicos (RC) foi obtido de forma indireta através da verificação da diminuição da acidez da amostra. A fórmula para estimar o RC é representada na Equação 8:

$$RC = \frac{IA_0 - IA_t}{IA_0} \times 100\% \quad (8)$$

onde IA_0 é o índice de acidez da amostra no tempo inicial, $t_i = 0$ (antes da reação de esterificação) e IA_t é o índice de acidez da amostra no tempo final, $t_f = t$ (após a reação de esterificação). Fazendo os arranjos algébricos, a fórmula de RC fica (Equação 9):

$$RC = \left[1 - \left(\frac{V_B}{m} \right)_t \times \left(\frac{m}{V_B} \right)_0 \right] \times 100\% \quad (9)$$

Para a determinação do RC , foi pesado 1 g de cada amostra em um erlenmeyer de 125 mL, ao qual se adicionaram 10 mL de etanol anidro e três gotas de solução de fenolftaleína a 1% (m/V). Em seguida, procedeu-se à titulação com solução de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, previamente preparada e padronizada. O ensaio foi realizado em triplicata.

4.5.2. Rendimento de Oleato de Metila por Espectroscopia FTIR

Os espectros de FTIR das amostras resultantes dos testes catalíticos foram obtidos com o objetivo de verificar a presença de modos vibracionais característicos de ésteres, fornecendo evidências sobre a ocorrência ou não da conversão. Para a análise, foi preparada uma pastilha contendo 1 μL de cada amostra, antes e pós-conversão (esterificação), disperso em um disco prensado de 50 mg de KBr. As análises foram realizadas no mesmo equipamento descrito na Seção 4.4.3.

4.6. TESTES ELETROQUÍMICOS DE ZMO (ELETRODOS)

Os testes eletroquímicos por Voltametria Cíclica (VC) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) permitem avaliar o comportamento redox, a capacitância e a resistência de transferência de carga de materiais. A VC fornece informações sobre processos de oxidação e redução em diferentes potenciais, enquanto a EIS investiga a resposta do sistema a perturbações alternadas,

permitindo modelar propriedades interfaciais e mecanismos de transporte eletrônico e iônico.

As análises eletroquímicas por VC e EIS resultaram em voltamogramas cíclicos e gráficos de impedância com informações sobre os perfis eletroquímicos característicos da natureza difusora ou adsortiva e resistência dos eletrodos.

A célula eletroquímica utilizada nas medidas eletroquímicas foi configurada com três eletrodos:

- (i) eletrodo de trabalho (1 FTO, 1 FTO:CB e 4 FTO:ZMO:CB);
- (ii) eletrodo de referência (Ag/AgCl com KCl a 3 mol L^{-1});
- (iii) contra eletrodo (fio de platina), ilustrado na Figura 20(a) e (b), e uma solução eletrolítica preparada pelo par ferri/ferro, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Os parâmetros das análises foram configurados para faixa de potencial de $-0,4$ a $1,1 \text{ V}$, utilizando equipamento AUTOLAB POTENCIOSTAT/GALVANOSTAT PGSTAT204 [Figura 21(c)], do Laboratório FENTONLAB da Universidade Estadual do Amazonas.

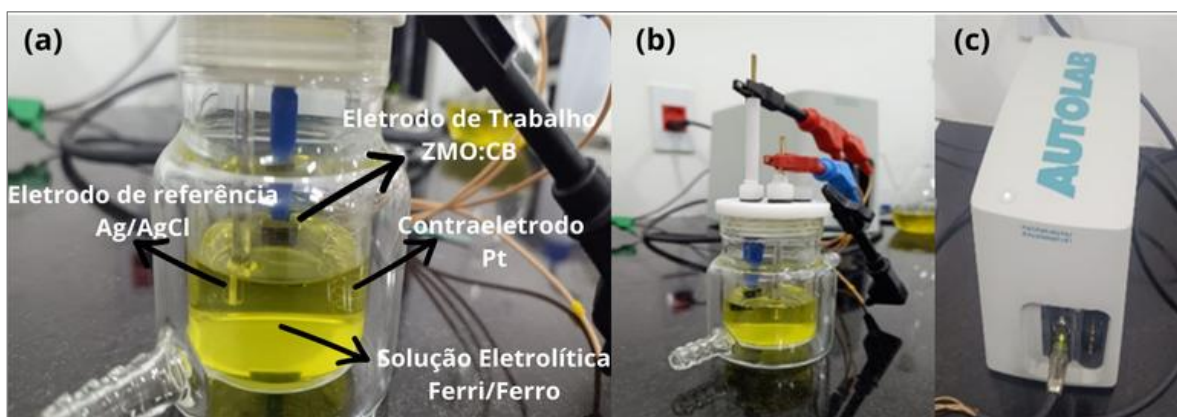
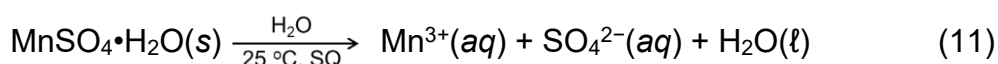
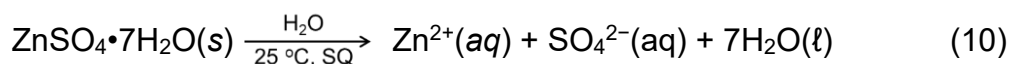


Figura 20.(a) Célula eletroquímica, (b) conexões dos eletrodos e (c) e potenciostato utilizado para análise voltamétrica.

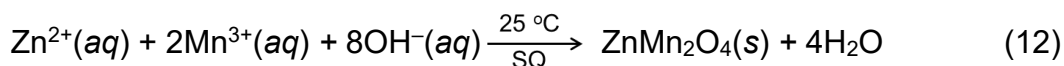
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. SÍNTESE DAS AMOSTRAS DE ZMO VIA ROTA SONOQUÍMICA

A reação de formação das amostras de ZMO é iniciada pela hidrólise de 2,4039 g de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Equação 10) e de 2,8289 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Equação 11) conduzida via sonoquímica (SQ) em recipientes separados:



Ao misturar as soluções contendo os íons Zn^{2+} e Mn^{3+} , seguidas da adição de NaOH, observou-se uma mudança de cor acompanhada por aumento de viscosidade, evidenciando o início da reatividade para formação dos cristais. Esse comportamento está associado ao pH básico, que atua como fator determinante na síntese de ZnMn_2O_4 (ZHU *et al.*, 2021). O processo global da rota sonoquímica pode ser representado pela Equação 12:



A Figura 23 apresenta as amostras SQ-15, SQ-30, SQ-45 e SQ-60 ao final da síntese sonoquímica, evidenciando suas diferenças visuais de coloração.

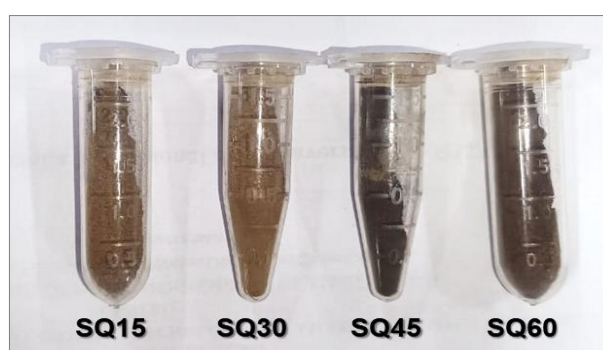


Figura 21. Amostras sintetizadas obtidas via processo sonoquímico.

De acordo com Heiba e colaboradores (2022) e Zhu e colaboradores (2021), as transições eletrônicas do tipo $d-d$ associadas aos íons Zn^{2+} (d^{10}) e Mn^{3+} (d^4) no sistema tetragonal do ZMO resultam em diferentes estados de oxidação capazes de absorver fótons na região do visível. Esse fenômeno justifica a

coloração marrom mais intensa ou diferenciada em comparação com óxidos simples.

A Tabela 6 apresenta os rendimentos percentuais, $R = \frac{m_{\text{experimental}}}{m_{\text{teórica}}} \times 100\%$, obtidos para as amostras. Os valores experimentais mostraram boa concordância com os teóricos estimados, evidenciando a eficiência do método sonoquímico.

Tabela 6. Rendimentos percentuais obtidos para as amostras SQ-15, SQ-30, SQ-45 e SQ-60.

Amostra	$m_{\text{Experimental}}/\text{g}$	$R/\%$
SQ-15	1,9732	98,66
SQ-30	1,9178	98,89
SQ-45	1,9852	99,26
SQ-60	1,9743	98,71

5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

5.2.1. Difração de Raios X e Refinamento Rietveld

A Figura 24 apresenta o difratograma de raios X com os picos experimentais das amostras e os padrões teóricos obtidos a partir da ficha cristalográfica ICSD nº.15305 (NOGUES e POIX, 1972).

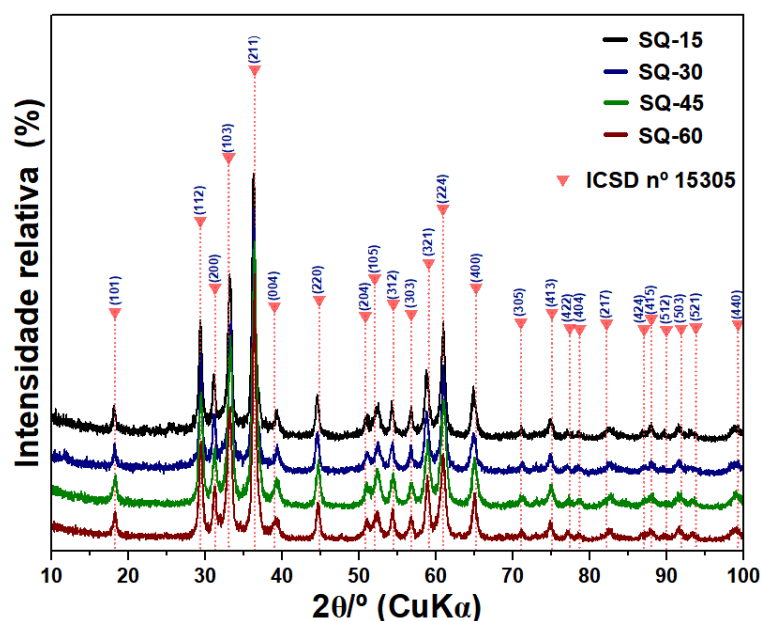


Figura 22. Padrões gráficos de difração de raios X das amostras SQ-15, SQ-30, SQ-45 e SQ-60, e simulado da ficha cristalográfica ICSD nº 15305.

Observam-se planos cristalográficos característicos, tais como (101), (112), (200), (103), (211), (004) e (220), os quais compõem o sistema cristalino tetragonal com grupo espacial I_{41}/amd . Esses planos correspondem às reflexões em 18,2, 29,3, 31,2, 33,0, 36,4, 39,0 e 44,8°, em conformidade com os dados da ficha cristalográfica do ICSD nº 15305, padrão do $ZnMn_2O_4$ (NOGUÈS e POIX, 1972; YANG *et al.*, 2014; ZHU *et al.*, 2021).

Assim, os resultados de DRX confirmam a eficiência da rota sonoquímica na síntese de $ZnMn_2O_4$, relatada na literatura como um método rápido e de baixo consumo energético para a obtenção de materiais cerâmicos (CABANAS-POLO *et al.*, 2011; OKKAY *et al.*, 2013; MUTHUMARIYAPPAN *et al.*, 2019; BOUATROUS *et al.*, 2024). Em comparação a métodos convencionais, como o hidrotermal relatado por Zhu e colaboradores (2021), que utilizou 10 h a 180 °C, a rota sonoquímica permitiu a obtenção de amostras em tempos reduzidos (15 a 60 min). Esses resultados corroboram as observações de Asgharzadehahmadi e colaboradores (2016), que destacaram a relevância da redução no tempo de síntese e na demanda energética em processos sonoquímicos.

A Figura 25 apresenta o resultado gráfico do refinamento Rietveld dos dados de DRX das amostras SQ-15, SQ-30, SQ-45 e SQ-60. Os resultados indicam boa correlação entre as posições, perfis e intensidades dos picos experimentais e teóricos.

Apesar disso, observaram-se pequenas flutuações na linha residual no intervalo de 2θ entre 30 e 40°, atribuídas à orientação preferencial dos planos nesse intervalo, possivelmente decorrente do crescimento cristalino ou do preparo da amostra (FENG *et al.*, 2021; LI *et al.*, 2021; GAO *et al.*, 2022). Ainda assim, o ajuste geral foi satisfatório, confirmando a geometria tetragonal com grupo espacial I_{41}/amd , em concordância com a literatura clássica (NOGUÈS e POIX, 1972) e mais recente (ZHU *et al.*, 2021; GAO *et al.*, 2022; 2023).

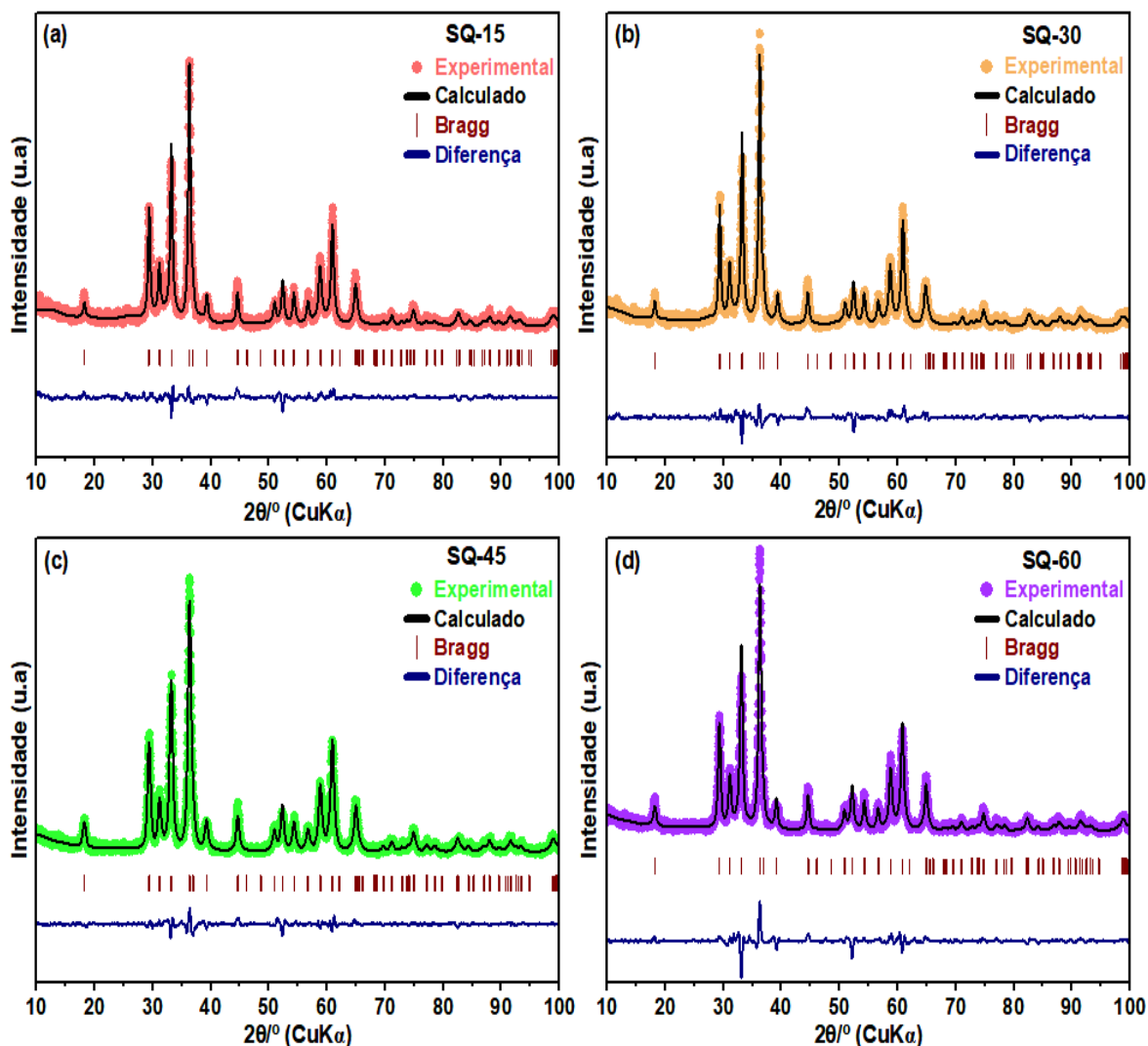


Figura 23. Resultado gráfico do refinamento Rietveld dos dados de DRX das amostras: (a) SQ-15; (b) SQ-30; (c) SQ-45 e (d) SQ-60.

O refinamento Rietveld, baseado no ajuste pelo método dos mínimos quadrados com função Pseudo-Voigt, permitiu determinar os parâmetros estruturais relevantes, tais como parâmetros de rede, volume da célula unitária, tamanho médio de cristalito e fator qui-quadrado (χ^2), apresentados na Tabela 7.

Os resultados revelaram um leve aumento nos eixos a e b ($\sim 0,025 \pm 0,002$ Å) e uma pequena diminuição no eixo c ($\sim 0,05 \pm 0,02$ Å), indicando distorções na rede cristalina possivelmente associadas a tensões internas ou redistribuição dos átomos de Zn e Mn na célula unitária (ZHU *et al.*, 2021). Essas alterações podem estar relacionadas ao rearranjo das ligações Zn–O–Mn, favorecendo a expansão

em dois eixos e a contração em outro (ZHANG *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2022), mas que refletem no volume da célula unitária, em que apresentou redução entre 15 e 45 min, seguida de aumento em 60 min.

Tabela 7. Parâmetros de rede (a , c), volume da célula unitária (V), tamanho médio de cristalito (d) e χ^2 obtidos para as amostras SQ-15, SQ-30, SQ-45 e SQ-60.

Amostra	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	χ^2	D/nm
ICSD nº 15305	5,7224	9,2360	302	-	-
SQ-15	5,748(2)	9,168(2)	302,873(0)	1,44	17,788
SQ-30	5,755(0)	9,164(3)	303,504(1)	1,76	16,239
SQ-45	5,743(1)	9,182(1)	302,854(1)	1,37	14,777
SQ-60	5,745(1)	9,206(0)	303,934(1)	1,77	35,688

O tamanho médio de cristalitos (D) foi estimado usando-se a fórmula de Scherrer (Equação 13), que é:

$$D = \frac{k\lambda}{B \cos\theta} \quad 13$$

onde k é a constante de Scherrer depende da geometria do cristal (nesse caso, usou o valor 0,9 para a forma esférica), λ é o comprimento de onda do feixe de raios X utilizado, B é a largura a meia altura (Full Width at Half Maximum - FWHM) do pico de difração, em radianos e θ é o ângulo de Bragg do pico de difração.

Assim, observa-se que o tamanho médio de cristalitos seguiu tendência similar com os parâmetros de rede, atingindo o menor valor em 45 min, sugerindo que esse tempo de síntese favorece a formação de partículas menores e com maior controle estrutural. Os valores de χ^2 confirmam a qualidade satisfatória dos ajustes, reforçando a confiabilidade dos resultados.

A Figura 26 apresenta a célula unitária da manganita de zinco, obtida a partir do arquivo CIF da amostra SQ-15 refinada e visualizada no software VESTA. Observa-se a conformação tetragonal do espinélio (I_{41}/amd) com parâmetros de rede $a = b = 5,748(2) \text{ \AA}$, $c = 9,168(2) \text{ \AA}$ e $V = 302,873 \text{ \AA}^3$. A estrutura é composta por clusters $[\text{ZnO}_4]$, com Zn^{2+} em coordenação tetraédrica, e $[\text{MnO}_6]$, com Mn^{3+} em coordenação octaédrica.

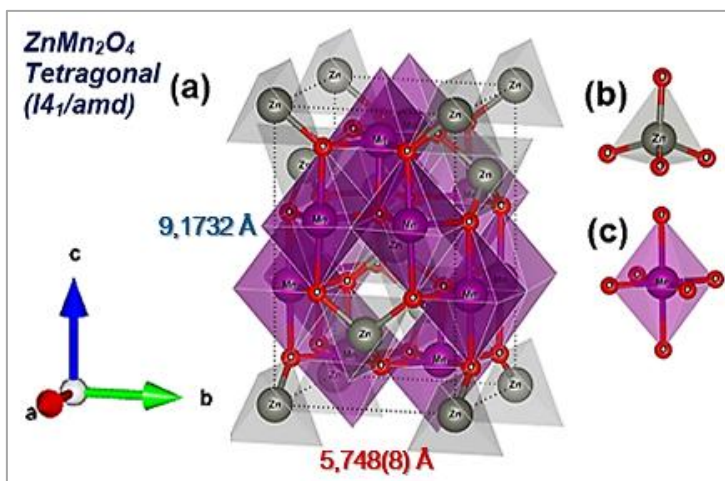


Figura 24. (a) Célula unitária do ZnMn_2O_4 , mostrando em detalhe as coordenações (b) tetraédrica do $[\text{ZnO}_4]$ e (c) octaédrica do $[\text{MnO}_6]$, obtidas a partir dos dados refinamento pelo método de Rietveld.

Esses resultados mostram boa concordância com trabalhos de Gao e colaboradores (2022) e Pramanik e colaboradores (2021), confirmando que a distribuição dos íons Zn^{2+} e Mn^{3+} em sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente, está de acordo com a configuração esperada para manganitas de zinco com estrutura espinélio tetragonal.

5.2.2. Análise da Espectroscopia de FTIR

A análise dos espectros de FTIR corroborou com os resultados estruturais das amostras, confirmando a presença de modos vibracionais ativos associados às ligações Zn-O e Mn-O , característicos dos clusters nos sítios tetraédricos $[\text{ZnO}_4]$ e octaédricos $[\text{MnO}_6]$ do espinélio ZnMn_2O_4 (GAO *et al.*, 2022; LIU *et al.*, 2022).

A Figura 25 apresenta os espectros das amostras SQ-15, SQ-30, SQ-45 e SQ-60. Observam-se bandas em 3422 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento simétrico do grupo O-H , e em 1615 cm^{-1} , relacionadas à deformação angular do O-H de moléculas de água [Figura 27(a)]. Essas absorções podem estar associadas tanto à umidade atmosférica quanto à água retida na estrutura das amostras. Além disso, a banda em 2354 cm^{-1} é atribuída ao CO_2 adsorvido na superfície das amostras ou presente na atmosfera (LEITE, 2016).

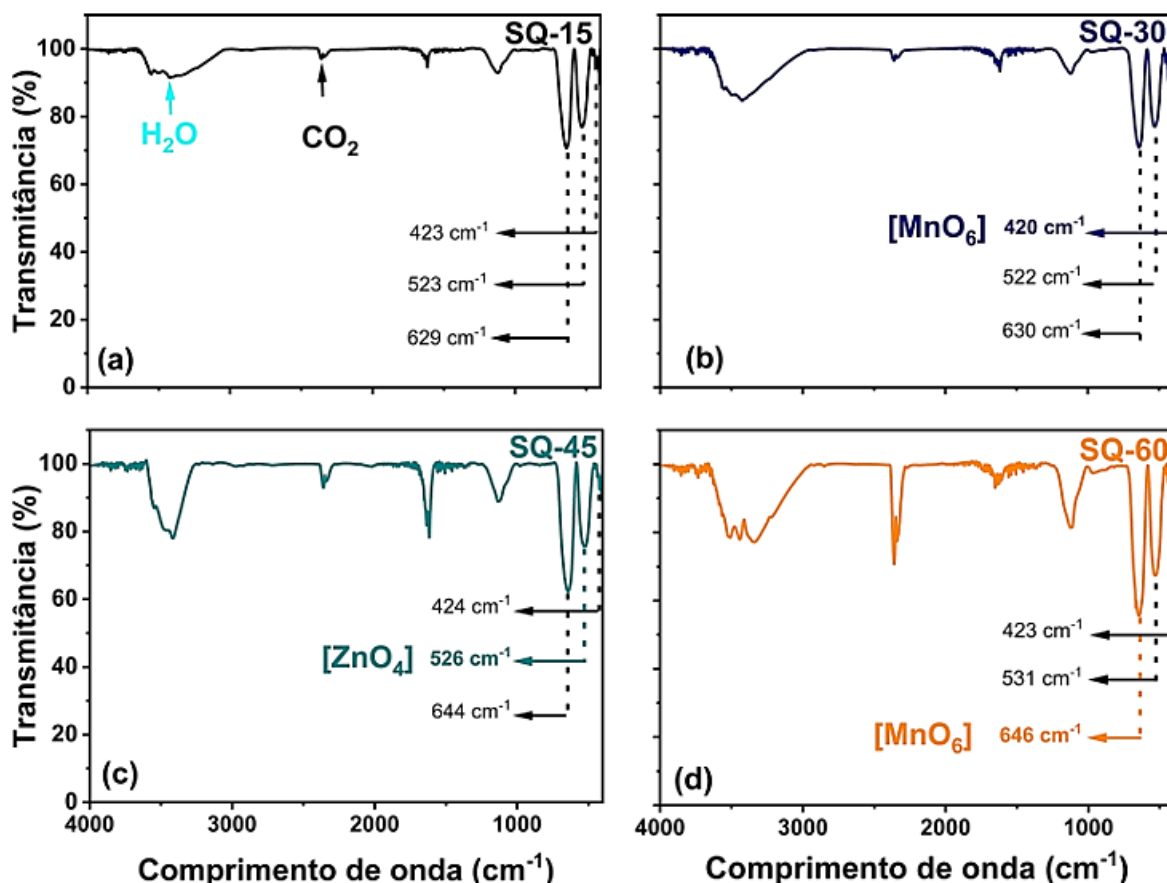


Figura 25. Espectros de infravermelho das amostras: (a) SQ-15; (b) SQ-30; (c) SQ-45 e (d) SQ-60.

A constituição estrutural característica das amostras é evidenciada pelas bandas de absorção em 420 – 424 cm⁻¹, 522 – 531 cm⁻¹ e 629 – 646 cm⁻¹, atribuídas ao espinélio ZnMn₂O₄ (HEIBA *et al.*, 2021). As bandas entre 522 – 531 cm⁻¹ correspondem ao estiramento assimétrico da ligação Zn–O nos clusters tetraédricos [ZnO₄], enquanto as bandas em 420 – 424 cm⁻¹ e 629 – 647 cm⁻¹ estão relacionadas ao estiramento assimétrico da ligação Mn–O nos clusters octaédricos [MnO₆] (KOMMU *et al.*, 2020; PATRA *et al.*, 2020; SUTAR *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2022).

5.2.3. Análise Termogravimétrica

Os resultados das análises termogravimétricas (TGA/DTG) das amostras, realizadas sob atmosfera inerte, apresentados na Figura 26, evidenciam perdas de massa em diferentes eventos principais durante o processo de aquecimento.

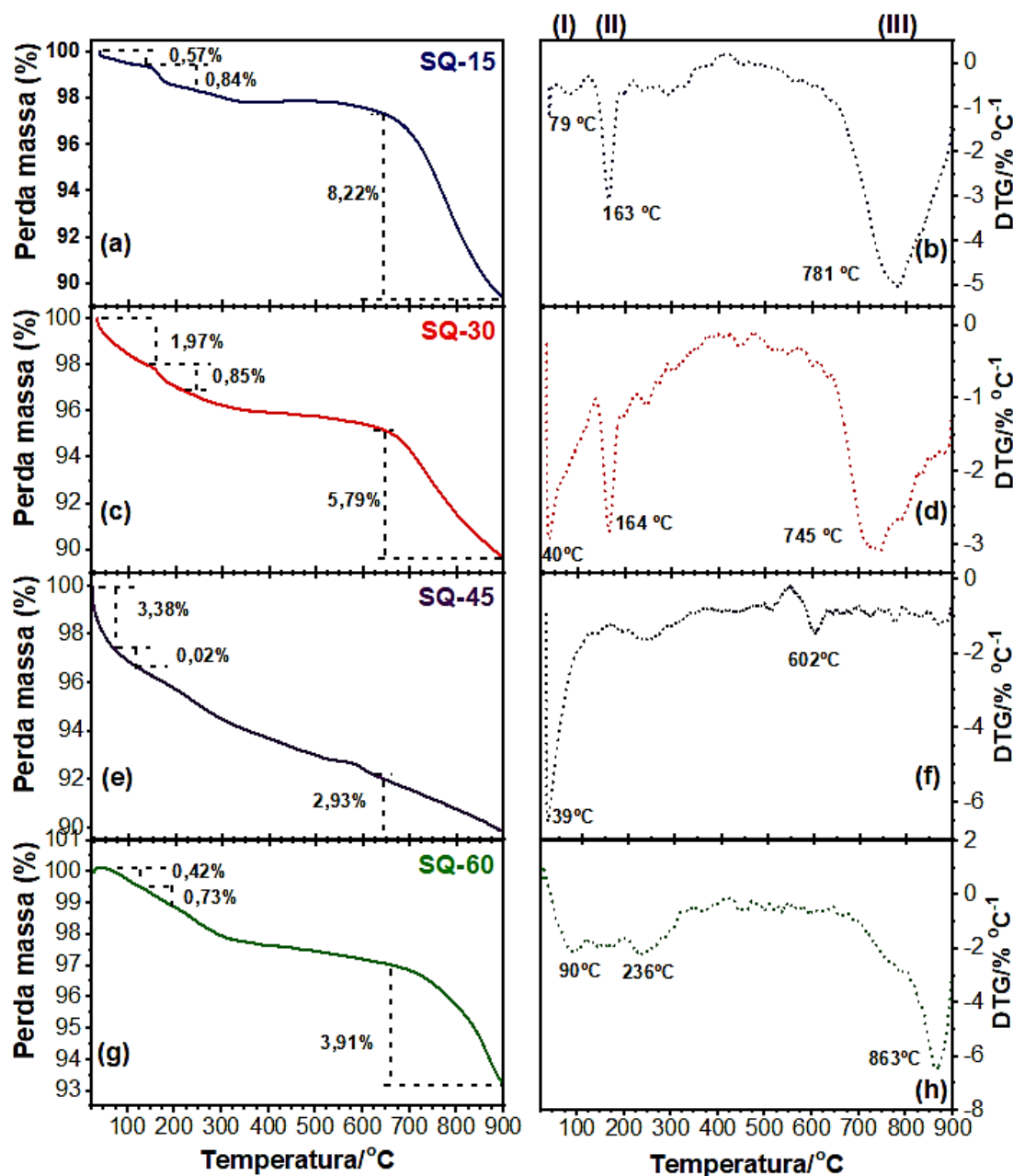


Figura 26. Curvas de TG e DTG das amostras: (a) SQ-15; (b) SQ-30; (c) SQ-45 e (d) SQ-60.

As perdas de massa foram associadas à desidratação (água de hidratação e água de rede) e à decomposição de subprodutos orgânicos ou inorgânicos remanescentes do processo de síntese (MATSUMOTO *et al.*, 2008; ZHU *et al.*, 2021). Os resultados mostraram perdas totais de 10,5, 10,4, 10,2 e 6,8% para as amostras SQ-15, SQ-30, SQ-45 e SQ-60, respectivamente.

As curvas de DTG auxiliaram na identificação dos eventos térmicos, que podem ser descritos da seguinte forma: (I) perda de água adsorvida, entre 25 e 120

°C; (II) desidratação de água de rede, entre 120 e 200 °C; e (III) redução de Mn^{3+} , entre 600 e 900 °C.

Em termos quantitativos, a perda de massa atribuída à água de umidade foi de 0,57, 1,90, 3,38 e 0,42 % para as amostras SQ-15, SQ-30, SQ-45 e SQ-60, respectivamente. Já a perda de massa correspondente à água de rede foi de 0,84, 0,85, 0,86 e 0,73 %. Por fim, a decomposição do $ZnMn_2O_4$ associada à redução do Mn^{3+} apresentou perdas de 8,22, 5,79, 2,93 e 3,91 %, respectivamente.

Ao correlacionar os eventos com o tempo de síntese, observa-se um leve aumento no teor de água estrutural da amostra SQ-15 para SQ-30, seguido por uma redução quase completa em SQ-45, e posterior aumento em SQ-60. De acordo com Banerjee e colaboradores (2005), o $ZnMn_2O_4$ pode incorporar moléculas de água em sua estrutura devido a fatores relacionados ao processo de síntese e à natureza da rede cristalina. Isso pode ocorrer por adsorção de água na superfície, intercalada em defeitos estruturais ou porosidade, ou ainda pela afinidade eletrônica com grupos OH (PRAMANIK *et al.*, 2000; HUANG *et al.*, 2014; ZHU *et al.*, 2021).

No caso do evento (III), os resultados obtidos para as amostras SQ-15, SQ-30 e SQ-60 estão de acordo com a literatura, que reporta perdas de massa entre 3,9 e 8,2 % (Kommu *et al.*, 2020; Gao *et al.*, 2023). Observa-se que a estabilidade térmica do $ZnMn_2O_4$ se mantém até cerca de 600 °C, enquanto temperaturas superiores promovem alterações vibracionais e químicas nos clusters do espinélio, ocasionando instabilidade da estrutura tetragonal. Esse processo leva à decomposição em óxido de zinco, sujeito à volatilização, e em óxido de manganês, com consequente redução de Mn, segundo a sequência $Mn_2^{3+}O_3 \rightarrow Mn^{4+}O_2 \rightarrow Mn^{2+}Mn_2^{3+}O_4$ (SOUZA, 2011; GAO *et al.*, 2023; YU *et al.*, 2024).

5.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia

Dispersiva de Raios X

A Figura 27 apresenta as microimagens das amostras SQ-15, SQ-30, SQ-45 e SQ-60. O método de síntese sonoquímica e seus parâmetros operacionais influenciam significativamente na morfologia dos cristais e a composição elementar,

resultando em percentuais distintos (LI *et al.*, 2021). Além disso, essa rota pode promover maior área superficial específica e distribuição de partículas mais uniforme (XU *et al.*, 2013).

Para facilitar a interpretação, foram obtidas duas microimagens por amostra: uma em menor ampliação, abrangendo áreas maiores [Figura 30(a) – (d).I], e outra com maior ampliação, destacando detalhes morfológicos [Figura 30(a) – (d).II].

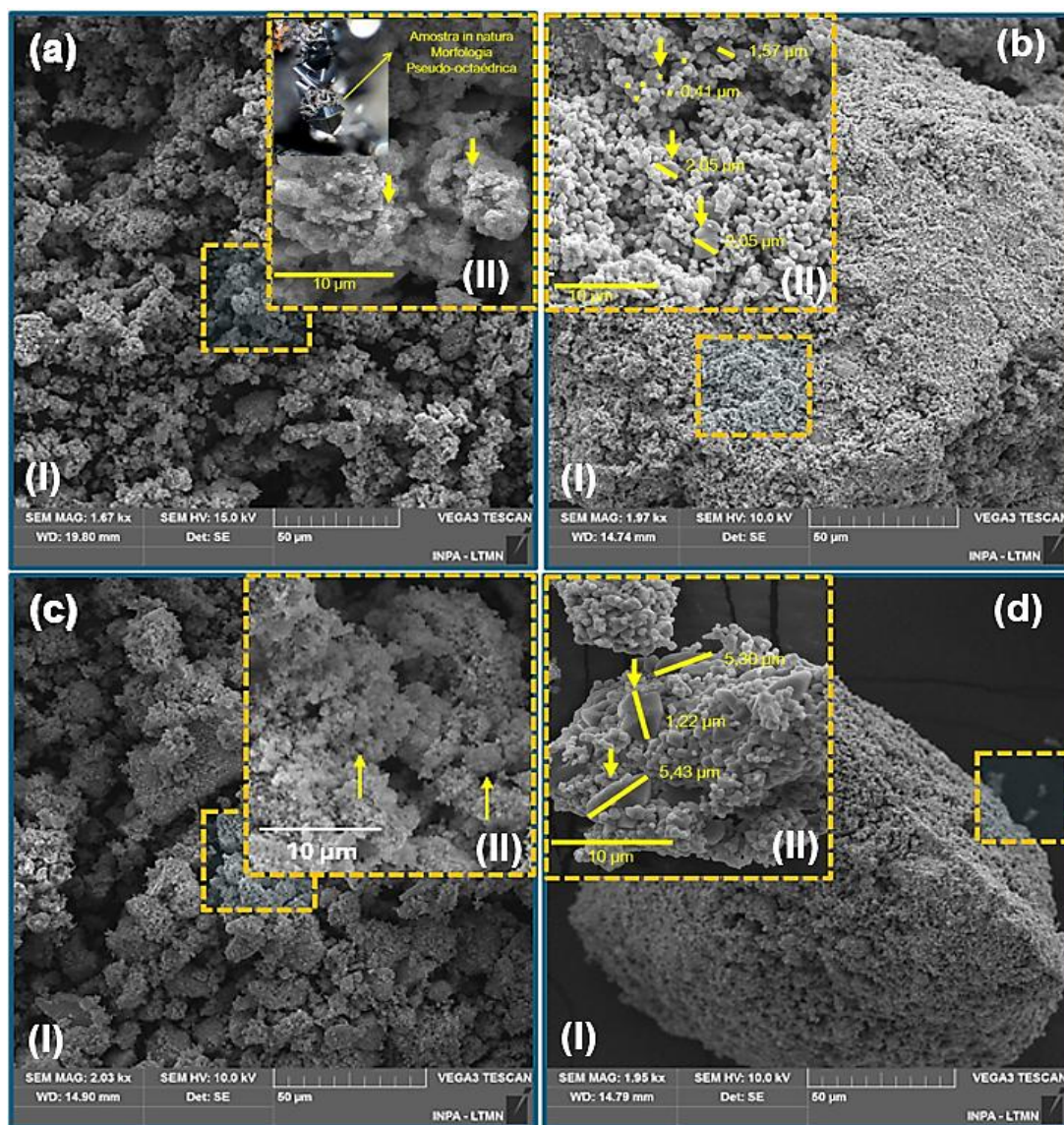


Figura 27. Microimagens das amostras: (a) SQ-15; (b) SQ-30; (c) SQ-45 e (d) SQ-60, sendo I ampliada a $\sim 2 \times$ (escala de 50 μm) e II ampliada a $\sim 10 \times$ (escala de 10 μm).

As microimagens mostram formação de microcristais com morfologia pseudo-octaédrica (NOGUES e POIX, 1972), com dimensões de 2,05 μm para SQ-30 e 5,43 μm para SQ-60 [Figura 30(b).II e (d).II]. Em todas as amostras, observa-se a presença de aglomerados de diferentes tamanhos, em concordância com os resultados de Almeida e colaboradores (2020) e Gherbi e colaboradores (2021).

O método sonoquímico favoreceu a formação de microcristais pseudo-octaédricos em ZnMn_2O_4 , enquanto outros métodos de síntese reportados na literatura levaram a morfologias distintas: nanoesferas via solvotermal/hidrotermal (PRAMANIK *et al.*, 2021; GAO *et al.*, 2022), nanobastões via hidrotermal (LIU *et al.*, 2022), nanoesferas por coprecipitação/calцинаção (Qiu *et al.*, 2018; Gao *et al.*, 2023), nanocubos por microemulsão/calцинаção (Yu *et al.*, 2024) e microfolhas losangulares via hidrotermal (Cai *et al.*, 2022). Apesar das diferenças observadas no crescimento e morfologia em SQ-30 e SQ-60, não foi possível estabelecer correlação direta com o tempo de síntese entre 15 e 60 minutos.

A Tabela 8 apresenta os percentuais corrigidos de Zn e Mn e as fórmulas químicas estequiométricas estimadas.

Tabela 8. Análise elementar para Zn e Mn por EDS, razão Mn/Zn (*m/m*) e previsão da fórmula química para as amostras: SQ-15, SQ-30, SQ-45 e SQ-60.

Amostra	<i>m/%</i>		Razão Mn/Zn <i>m/m</i>	Fórmula Química
	Zn	Mn		
SQ-15	35,25	64,58	1,832	$\text{Zn}_{0,916}\text{Mn}_2\text{O}_4$
SQ-30	32,30	67,65	2,094	$\text{Zn}_{0,802}\text{Mn}_2\text{O}_4$
SQ-45	34,45	64,40	1,869	$\text{Zn}_{0,898}\text{Mn}_2\text{O}_4$
SQ-60	34,80	65,18	1,873	$\text{Zn}_{0,896}\text{Mn}_2\text{O}_4$

Esses valores sugerem a ocorrência de vacâncias pelo Zn em todas as amostras, variando de 0,084 a 0,198 conforme a razão Mn/Zn experimental. Contudo, ressalta-se que a técnica de EDS fornece estimativas semiquantitativas restritas à superfície ou regiões próximas, sendo necessária a utilização de técnicas mais específicas, como ressonância paramagnética eletrônica (EPR) ou XPS, para maior acurácia (CHENG *et al.*, 2025).

A Figura 28 apresenta os resultados de EDS, gerados a partir das microimagens e dos mapas de distribuição dos elementos presentes nas amostras, que nesse caso são esperados os elementos Zn, Mn e O.

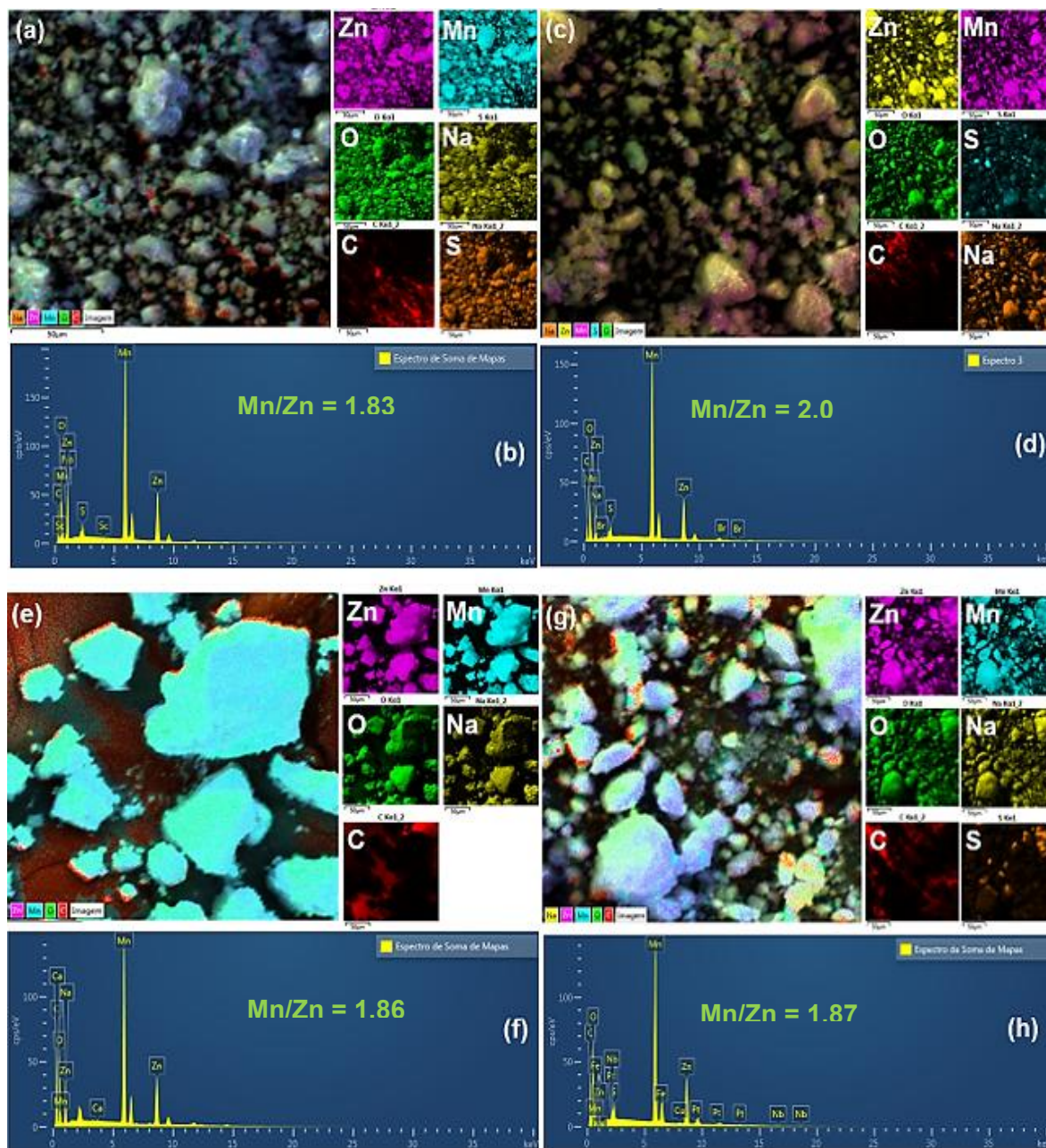


Figura 28. Microimagens das camadas EDS em regiões pontuais (a), (c), (e) e (g) e espectros de somas de mapas (b), (d), (f) e (h) amostras SQ-15, SQ-30, SQ-45 e SQ-60, respectivamente.

A razão Mn/Zn foi de 1,832 (SQ-15), 2,094 (SQ-30), 1,869 (SQ-45) e 1,873 (SQ-60), valores aparentemente próximos ao nominal, conforme relatado por

Pramanik e colaboradores (2021). Também foram detectados teores residuais de Na e S, provenientes dos precursores e da etapa de ajuste de pH, não observado nas outras técnicas.

5.2.5. Fluorescência de Raios X (FRX)

O resultado da composição elementar pela análise de Fluorescência de Raios X (FRX) para o zinco (Zn) e manganês (Mn) nas amostras SQ-15, SQ-30, SQ-45 e SQ-60 é apresentado na Figura 29.

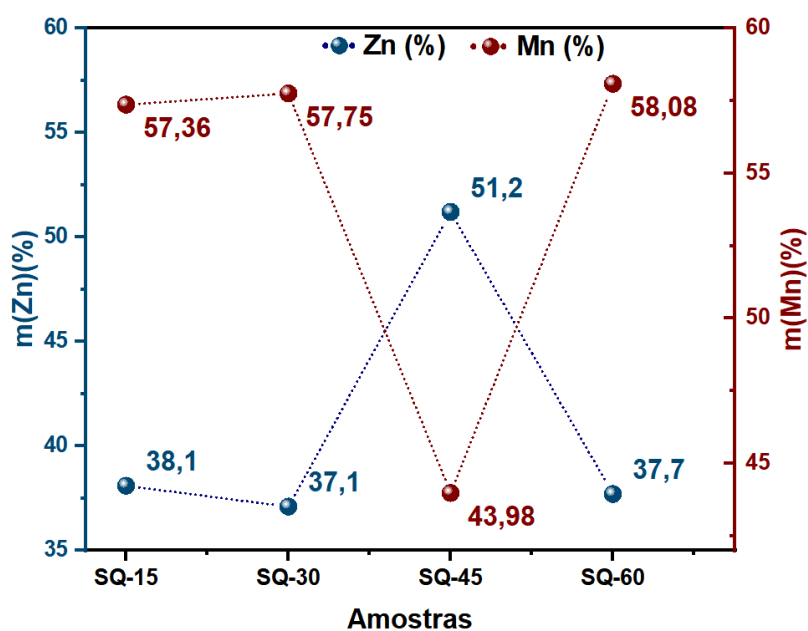


Figura 29. Análise elementar de Zn e Mn por FRX para amostras: SQ-15, Sq-30, SQ-45 e SQ-60.

Os resultados de FRX revelam variações significativas na razão Zn/Mn entre as amostras sintetizadas em diferentes tempos de síntese. As amostras SQ-15, SQ-30 e SQ-60 apresentam composição relativamente rica em manganês ($\approx 57\text{--}58\%$), próxima da razão esperada para o espinélio ZnMn_2O_4 , enquanto SQ-45 apresenta aumento significativo do teor relativo de Zn (51,2%) e redução marcante de Mn (43,98 %).

Em materiais espinélio, pequenas variações estequiométricas são comuns em sínteses assistidas por ultrassom devido à rápida nucleação e à dinâmica local

extrema gerada pela cavitação acústica, que pode favorecer redistribuição catiônica e formação de defeitos estruturais (MISHRA *et al.*, 2021).

Com base nos teores percentuais de Zn e Mn, as fórmulas químicas estimadas são: SQ-15, $\text{ZnMn}_{1,793}\text{O}_4$; SQ-30, $\text{ZnMn}_{1,854}\text{O}_4$; SQ-45, $\text{ZnMn}_{1,024}\text{O}_4$ e SQ-60, $\text{ZnMn}_{1,832}\text{O}_4$.

Os resultados obtidos para as fórmulas estequiométricas de ZMO pela técnica de FRX mostraram-se incoerentes quando comparados aos estimados por MEV-EDS, pois indicam um elevado grau de vacâncias para o Mn. É importante destacar que a análise por MEV-EDS, embora seja uma técnica semiquantitativa, apontou vacâncias menos significativas para o Zn e apresentou maior concordância com o valor teórico para ZMO. Dessa forma, a discrepância observada pode estar associada ao método de preparação adotado na FRX, realizado na forma de pó solto, em vez da preparação em pastilha prensada sob alta pressão, o que pode ter influenciado a homogeneidade e a representatividade da amostra durante a análise.

A análise comparativa entre essas técnicas revela relações importantes entre estequiometria, organização estrutural e propriedades microestruturais. Os dados de FRX indicam variações significativas na razão Zn/Mn entre as amostras. As amostras SQ-15, SQ-30 e SQ-60 apresentam teores de Mn entre 57–58% e Zn próximos de 37–38%, mantendo uma tendência compatível com a composição rica em manganês esperada para o espinélio ZnMn_2O_4 . Entretanto, a amostra SQ-45 apresenta aumento expressivo no teor relativo de Zn (51,2%) e redução de Mn (43,98%), indicando possível desvio da razão catiônica ideal ou redistribuição composicional induzida pelo tempo de sonicação.

O DRX, por sua vez, confirmou a formação da fase espinélio tetragonal para todas as amostras, sem indícios claros de fases secundárias cristalinas. Os parâmetros de rede apresentaram pequenas variações em relação ao padrão ICSD nº 15305, com discretas expansões do parâmetro *a* e ajustes no parâmetro *c*. Essas variações podem estar relacionadas às diferenças composicionais detectadas por FRX. Em espinélios, alterações na proporção de Zn^{2+} e Mn^{3+} influenciam o

comprimento das ligações metal–oxigênio, provocando pequenas distorções na célula unitária.

5.2.6. Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-vis) por Reflectância Difusa (DRS)

A Figura 30 apresenta os gráficos resultantes dos dados da análise de espectroscopia no UV-Vis por Reflectância Difusa para as amostras (SQ-15, SQ-30, SQ-45 e SQ15), para estimativa de valores de *band gap*, E_{gap} .

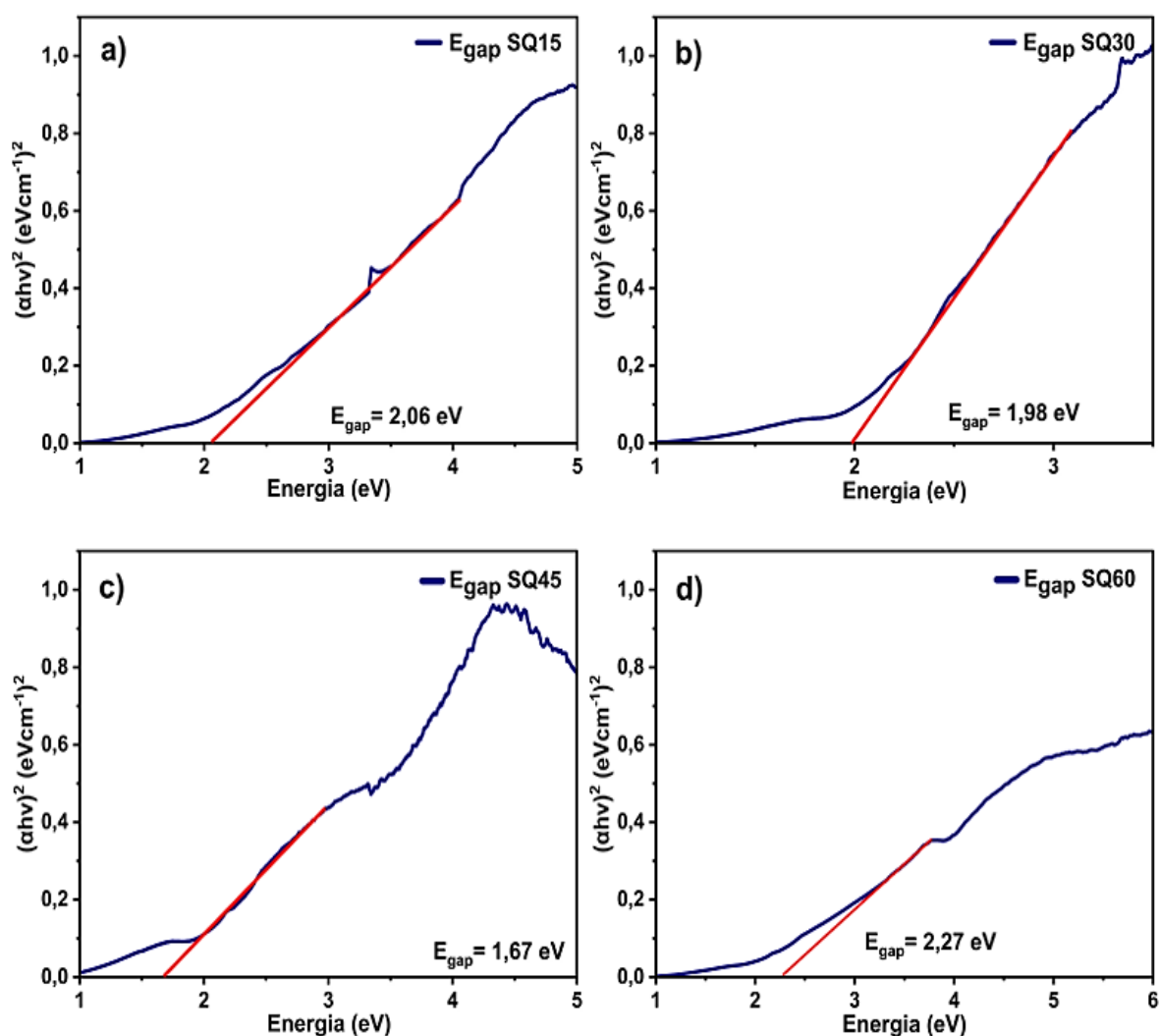


Figura 30. Espectro de refletância transformada das amostras: (a) SQ-15, (b) SQ-30, (c) SQ-45 e (d) SQ-60. A determinação do E_{gap} obtida por extrapolação de $(\alpha hv)^2 = 0$.

A energia do *band gap* (E_{gap}) é um parâmetro fundamental que define a condutividade elétrica dos materiais, estando diretamente relacionada à lacuna de energia entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC). Quando um fóton com energia igual ou superior ao E_{gap} incide sobre o material, ocorre a excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução, possibilitando processos de condução elétrica (GHERBI *et al.*, 2021; ALHADDAD *et al.*, 2021).

A determinação do E_{gap} é essencial para classificar os materiais como condutores ($\leq 0,5$ eV), semicondutores ($0,5 < E_{\text{gap}}/\text{eV} < 3$) ou isolantes (> 3 eV), além de permitir correlações com o tamanho de partícula, presença de defeitos estruturais e vacâncias de oxigênio (BERNARDES, 2023).

Os valores de E_{gap} foram obtidos a partir das medições de absorção óptica das amostras de ZMO utilizando UV-Vis/DRS. O cálculo foi realizado com base no método de Tauc, onde se plota $(\alpha hv)^2$ em função de hv , sendo o E_{gap} definido pela extrapolação da região linear da borda de absorção até a interseção com o eixo de energia.

Os resultados mostraram que as amostras SQ-15, SQ-30, SQ-45 e SQ-60 apresentaram valores de E_{gap} de 2,06; 1,98; 1,67 e 2,27 eV, respectivamente, confirmando sua natureza semicondutora. Nota-se que SQ-15, SQ-30 e SQ-60 possuem valores próximos de 2,0 eV, indicando comportamento eletrônico semelhante. Em contraste, a amostra SQ-45 apresentou um valor significativamente menor (1,67 eV), possivelmente associado a alterações em sua composição química ou estrutura eletrônica (Zhu *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2015).

Essa redução pode ser correlacionada aos resultados de FRX, que evidenciaram maior teor de Zn e menor teor de Mn na amostra SQ-45 em relação às demais (Gao *et al.*, 2022). Essa alteração na razão Zn/Mn pode impactar diretamente a densidade de estados eletrônicos e, consequentemente, reduzir o E_{gap} . O menor valor de energia observado sugere ainda maior densidade de

portadores de carga, o que pode conferir à SQ-45 potencial condutividade superior às demais amostras.

5.2.7. Análise do Ponto de Carga Zero (PCZ)

A Figura 31 apresenta as curvas de pH no ponto de carga zero (PCZ) das amostras (SQ-15, SQ-30, SQ-45 e SQ-60). A interseção com o eixo $\Delta pH = 0$ indica o valor de pH no qual as cargas superficiais estão equilibradas, ou seja, a superfície apresenta carga líquida neutra.

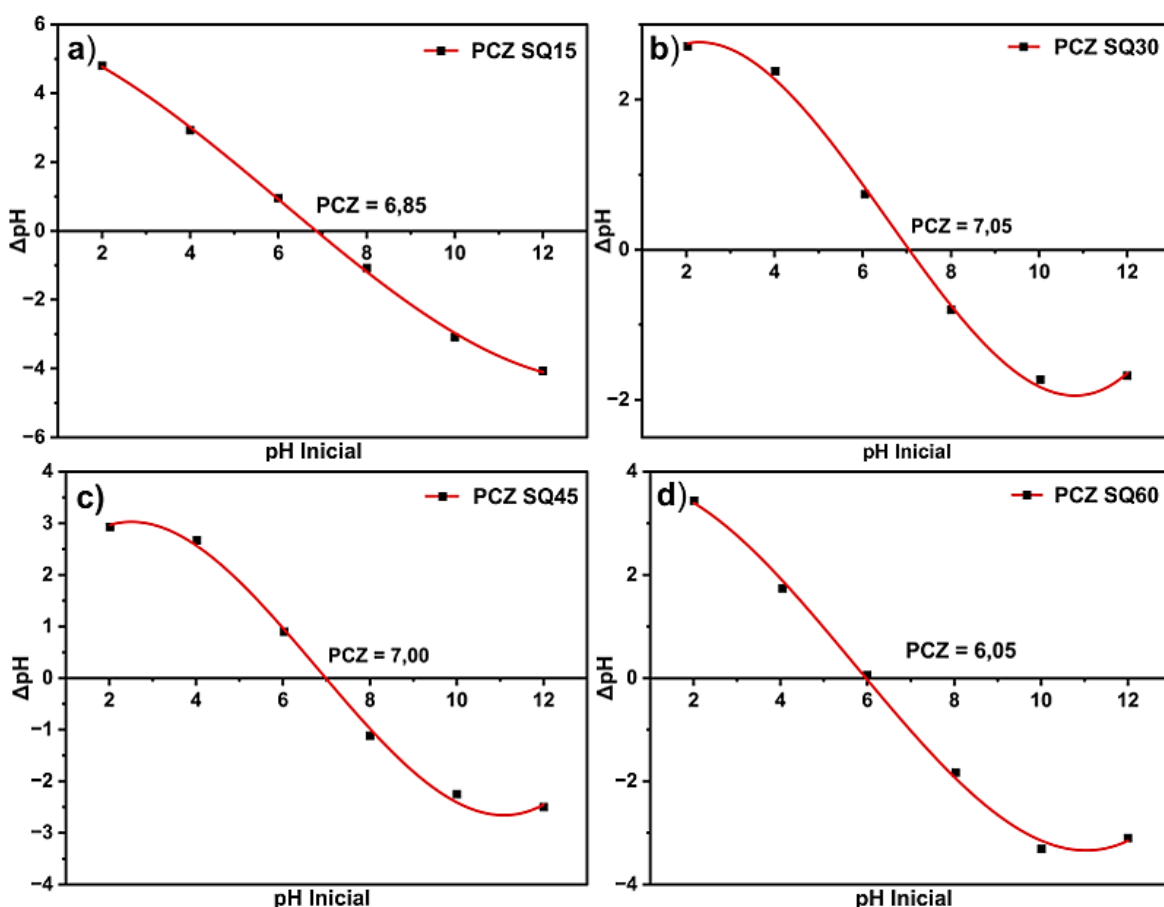


Figura 31. Gráficos de PCZ das amostras: (a) SQ-15; (b) SQ-30; (c) SQ-45 e (d) SQ-60.

A determinação do PCZ é fundamental para compreender as propriedades superficiais e o comportamento de adsorção de materiais em meio aquoso. Esse parâmetro corresponde ao valor de pH no qual a carga superficial do material é nula, influenciando diretamente suas interações com espécies carregadas e sua estabilidade em diferentes condições de pH (KOSMULSKI, 2009).

Os resultados mostraram que os valores de PCZ das amostras variaram entre 6,05 e 7,05, indicando caráter predominantemente neutro das superfícies. Observa-se também a ausência de uma tendência clara em função do tempo de tratamento sonoquímico, sugerindo que as condições aplicadas não alteraram significativamente a natureza química da superfície do ZMO. Esse comportamento é consistente com os resultados de FTIR (Seção 5.2.2), que não evidenciaram mudanças relevantes nas ligações químicas ou nos grupos funcionais presentes.

5.2.8. Análises Eletroquímicas

(i) Voltametria Cíclica

A Figura 32 apresenta os perfis eletroquímicos dos eletrodos modificados com as amostras SQ-15, SQ-30, SQ45 e SQ-60, obtidos por voltametria cíclica no intervalo de potencial de $-0,4$ a $1,1$ V, fornecendo informações relevantes sobre a atividade eletrocatalítica em relação à reação redox do par $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

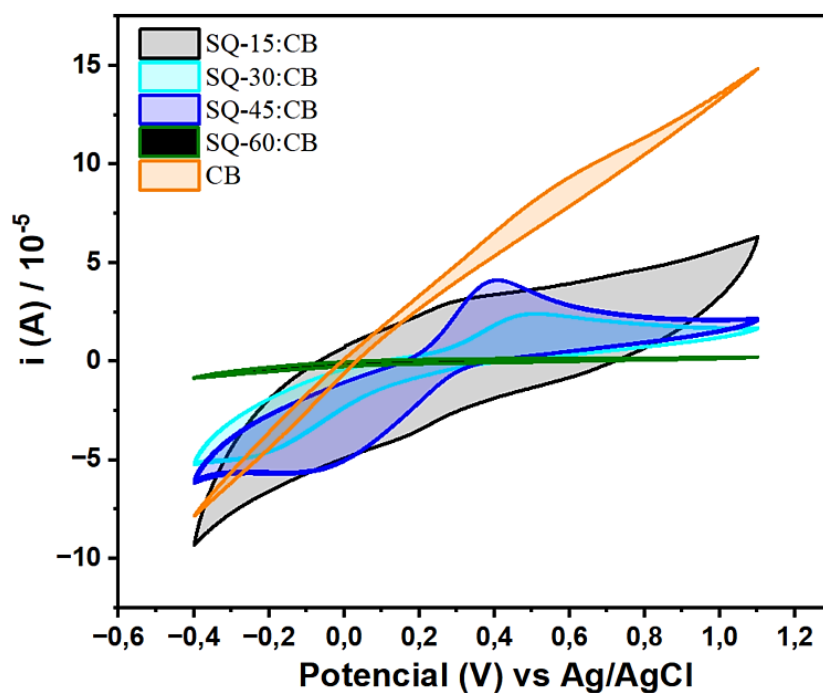


Figura 32. Voltagramas das amostras SQ-15, SQ-30, SQ-45 e SQ-60.

O eletrodo SQ-15:CB apresentou um gráfico voltamétrico de perfil aberto e alargado, sem picos definidos de oxidação ou redução. Esse comportamento, característico de materiais capacitivos, decorre do carregamento e

descarregamento da dupla camada elétrica na interface eletrodo/solução, evidenciando potencial para aplicações em armazenamento de energia (KARUPPAIAH *et al.*, 2023).

Os eletrodos SQ-30:CB e SQ-45:CB exibiram picos bem definidos de oxidação e redução, compatíveis com processos redox reversíveis do par $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ previstos pela equação de Nernst (PACHECO *et al.*, 2013; GAO *et al.*, 2023). A presença desses picos sugere maior interação eletroativa, favorecida pelo menor tamanho médio de cristalito observado por DRX (16,2 nm para SQ-30 e 14,7 nm para SQ-45), indicando influência direta do tempo de síntese sonoquímica.

Já o eletrodo SQ-60:CB exibiu perfil voltamétrico estreito e praticamente linear, com correntes próximas de zero, indicando baixa atividade eletroquímica. Esse comportamento está associado à lenta difusão de Zn^{2+} , que limita o transporte de carga durante os processos de carga e descarga (HUANG *et al.*, 2023).

De modo geral, a corrente capacitiva observada para o SQ-15:CB está relacionada ao acúmulo de carga na dupla camada elétrica, parâmetro essencial em aplicações de supercapacitores (CONWAY, 1999; SCHMICKLER & SANTOS, 2010). Já os perfis mais definidos de SQ-30:CB e SQ-45:CB indicam maior capacidade adsortiva, sugerindo potencial para aplicações em sensores eletroquímicos, com destaque para a amostra SQ-45.

A intensidade das correntes de pico anódico e catódico aumentou com o tempo de tratamento sonoquímico até 45 min, indicando maior taxa de transferência eletrônica e área superficial eletroativa exposta. Além disso, a diferença de potencial entre os picos (ΔE_p) diminuiu, evidenciando maior reversibilidade do processo redox e facilitando a adsorção/dessorção das espécies $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ na superfície do eletrodo, reduzindo a energia de ativação da reação (BARD e FAULKNER, 2001; SCHOLZ *et al.*, 2010).

Com base nos resultados acima, a Figura 33 ilustra uma representação esquemática mostrando a evolução dos perfis eletroquímicos prévios para as amostras SQ-15, SQ-30, SQ-45 e SQ-60 em função do tempo de síntese.



Figura 33. Evolução do comportamento eletroquímico com o tempo de síntese das amostras SQ-15, SQ-30, SQ-45 e SQ-60.

(ii) Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A Figura 34 apresenta os espectros de impedância das amostras SQ-15, SQ-30, SQ-45 e SQ-60.

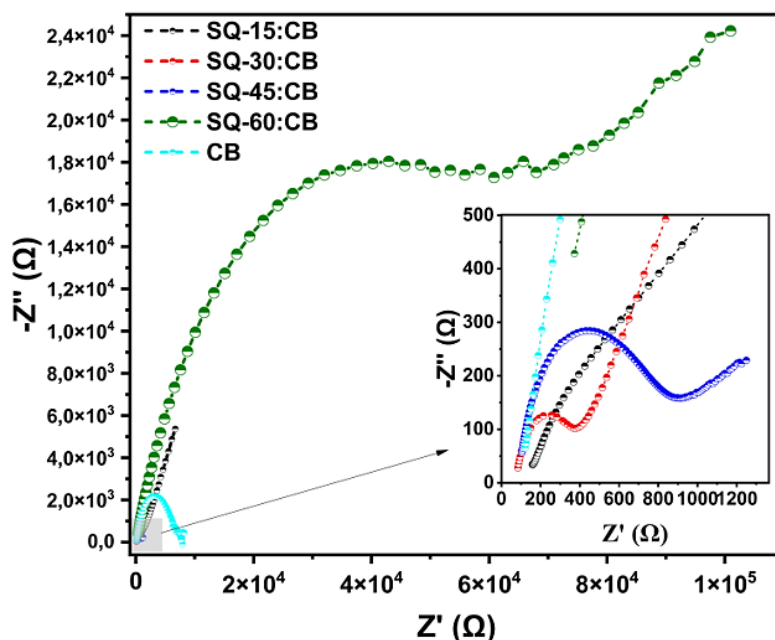


Figura 34. Gráfico de impedância para as amostras SQ-15, SQ-30, SQ-45 e SQ-60.

Os resultados mostram que a resistência à transferência de carga (R_{ct}), estimada pelo diâmetro do semicírculo nos espectros de Nyquist, diminuiu com o aumento do tempo de tratamento sonoquímico (GAO *et al.*, 2023). Essa redução de R_{ct} evidencia maior facilidade de transferência eletrônica na interface eletrodo/eletrólito, consistente com o aumento da intensidade das correntes de pico observado na VC.

A análise conjunta de VC e EIE confirma que o tratamento sonoquímico da ZMO melhora a atividade eletrocatalítica frente à reação redox do par $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Essa melhoria está associada ao aumento da área superficial

eletroativa, à maior reversibilidade do processo redox e às alterações no tamanho das partículas induzidas pelo tempo de síntese (LI *et al.*, 2023; LIU *et al.*, 2023).

5.3. AVALIAÇÃO DOS TESTES CATALÍTICOS

5.3.1. Rendimento da Reação de Esterificação do Ácido Oleico

O rendimento de conversão para cada amostra (catalisador) foi atribuído para o tempo máximo de 3 horas. Assim sendo, a Figura 35 mostra os valores de máximos de conversão do ácido oleico em oleato de metila (biodiesel) utilizando as amostras de ZMO (SQ-15, SQ-30, SQ-45 e SQ-60), além do ensaio em branco (ausente de catalisador).

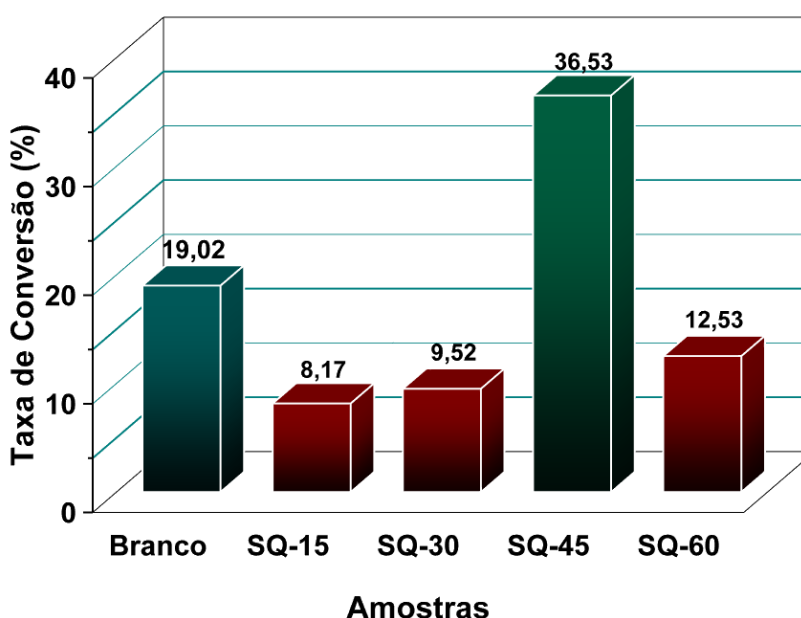


Figura 35. Gráfico de taxas de conversões de ácido oleico em oleato de metila em percentual para as amostras: Branco (ausente de catalisador), SQ-15, SQ-30, SQ-45 e SQ-60.

O ensaio em branco (ácido oleico + metanol, sem catalisador) apresentou uma taxa de conversão de 19,02%, valor considerado como referência para comparação com os testes catalíticos. Observa-se que o tempo de tratamento sonoquímico influenciou a atividade do ZMO, resultando em um aumento progressivo da taxa de conversão até 36,53% para a amostra SQ-45. Esse desempenho superior pode estar associado a modificações estruturais promovidas pelo tratamento, como aumento da área superficial específica, formação de defeitos estruturais (vacâncias) e alteração da cristalinidade (GEDANKEN, 2004).

Em contrapartida, as demais amostras apresentaram taxas de conversão menores que a amostra branco, o que sugere que essas amostras atuaram como uma barreira reacional, dificultando a reação de esterificação.

5.3.2. Caracterização por Espectroscopia FTIR

A análise dos espectros de FTIR apresentados na Figura 36 fornecem evidências da conversão do ácido oleico em éster metílico e permitem avaliar a influência do tratamento sonoquímico na atividade catalítica das amostras de ZMO.

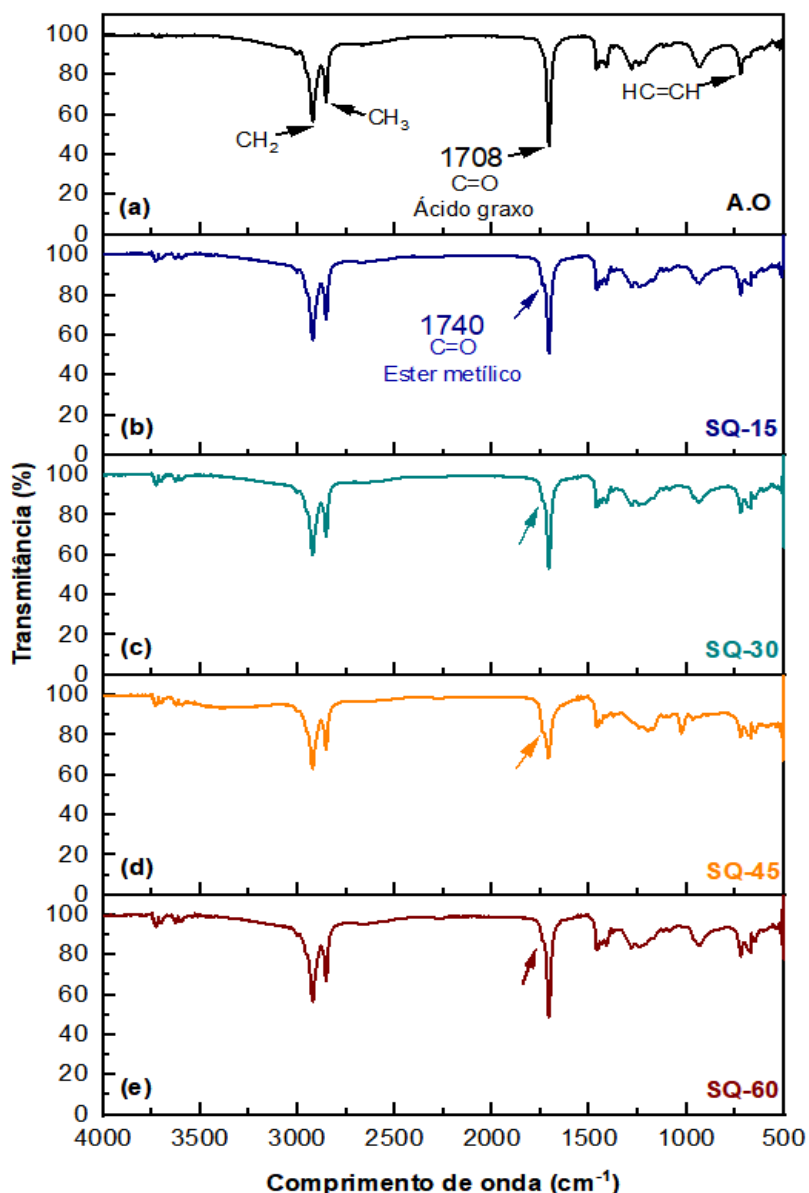


Figura 36. Espectros de FTIR das amostras (a) ácido oleico, (b) SQ-15, (c) SQ-30, (d) SQ-45 e (e) SQ-60.

Nos espectros de FTIR após reação de esterificação [Figuras 36(b) a (e)], observa-se o surgimento de uma banda (ombro) intensidade média em 1740 cm^{-1} , típica de vibração de estiramento C=O de ésteres (PAVIA *et al.*, 2009). E essa banda é ausente no espectro do ácido oleico antes da esterificação [Figura 36(a)].

A intensidade dessa banda aumenta com o tempo de tratamento sonoquímico do catalisador, indicando maior conversão do ácido oleico e, consequentemente, maior atividade catalítica da ZMO. Adicionalmente, bandas em torno de 2924 cm^{-1} e 2853 cm^{-1} , associadas aos estiramentos C–H dos grupos CH_2 e CH_3 (SILVERSTEIN *et al.*, 2014), ocorrem no ácido oleico e no oleato de metila, uma vez que não sofrem alteração na reação de esterificação.

A deconvolução na região de $1800\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$ (Figura 37) permitiu quantificar a conversão do ácido oleico em éster metílico a partir da razão entre as áreas das bandas de carbonila em $\sim 1708\text{--}1710\text{ cm}^{-1}$ (C=O de ácido carboxílico) e $\sim 1737\text{--}1739\text{ cm}^{-1}$ (C=O de éster).

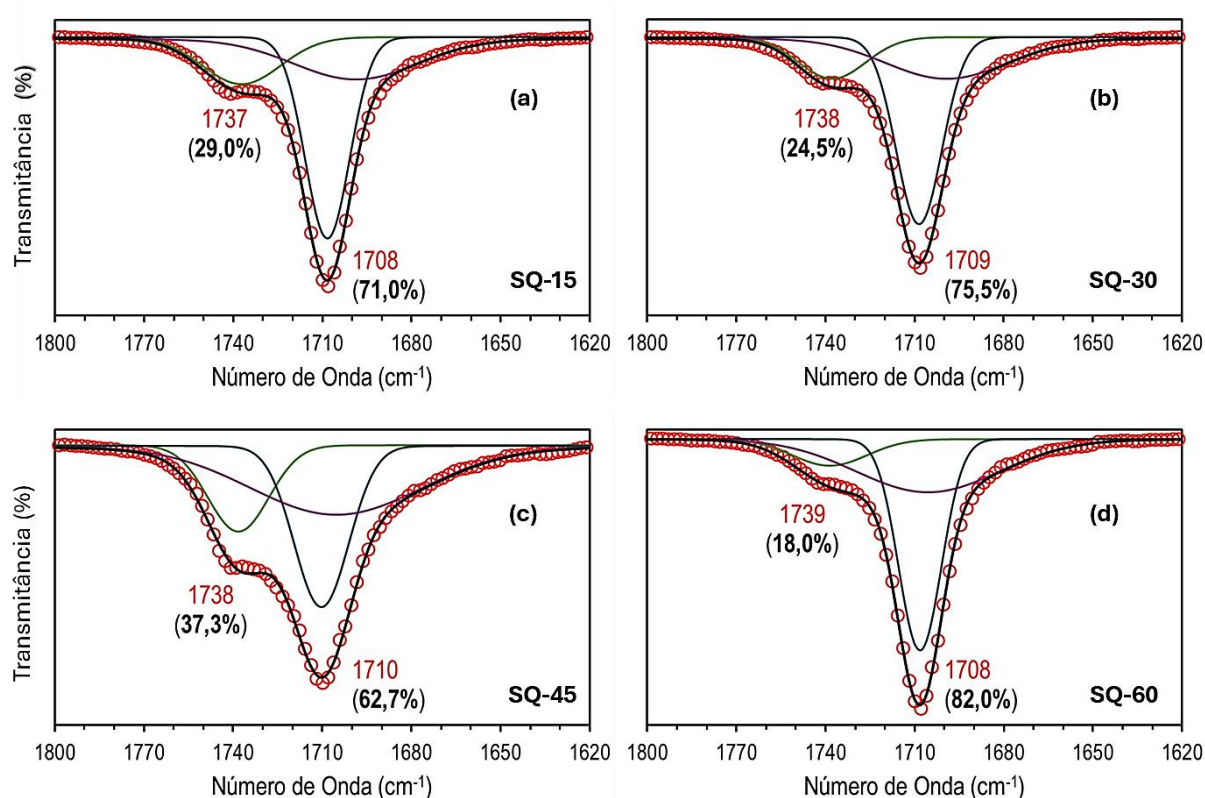


Figura 37. Deconvolução dos espectros de FTIR na região de $1620\text{ a }1800\text{ cm}^{-1}$ das amostras (a) SQ-15, (b) SQ-30, (c) SQ-45, (d) SQ-60.

Os resultados dos percentuais observados (SQ-15 - 29%, SQ-30 – 24,5%, SQ-45 – 37,3% e SQ-60 – 18%) destacam que a atividade catalítica das amostras demonstra particularidades com o tempo de sonicação, evidenciando que pequenas variações estruturais e composicionais possivelmente podem impactar diretamente o desempenho na esterificação do ácido oleico.

A rota sonoquímica, ao induzir cavitação acústica, promovem nucleação rápida e favorece a geração de defeitos superficiais, desordem catiônica parcial e vacâncias de oxigênio, fatores que são descritos como determinantes na modulação da acidez de Lewis em óxidos mistos e espinélio de manganês-base (SUN *et al.*, 2012; LI, 2016; HINUMA *et al.*, 2023).

Neste contexto, ao realizar uma análise integrada dos resultados de FTIR (deconvolução da região das carbonilas), DRX (pelo refinamento estrutural) e FRX (composição química observada) pode-se estabelecer uma correlação consistente entre microestrutura, distribuição catiônica e eficiência catalítica.

Desta maneira, em relação dos tamanhos médios de cristalito, destaca-se a amostra SQ-45 com o menor valor (14,8 nm), em contraste com a amostra SQ-60 que exibiu crescimento cristalino expressivo (35,7 nm). Analogamente, a atividade catalítica, determinada pela razão das áreas das bandas em $\sim 1738\text{ cm}^{-1}$ (éster) e $\sim 1708\text{--}1710\text{ cm}^{-1}$ (ácido), seguiu a ordem: SQ-45 > SQ-15 > SQ-30 > SQ-60, observando-se uma tendência com correlação inversa entre tamanho de cristalito e conversão.

A literatura revela que cristalitos menores implicam maior área superficial específica e maior exposição de cátions superficialmente insaturados, aumentando a densidade de sítios ácidos de Lewis (DUMITRIU; DUMITRIU, 2002). Em espinélio de manganês, a exposição de Mn^{3+} octaédrico superficial está diretamente associada à capacidade de ativação de grupos carbonila (LI, 2016). Assim, a maior conversão observada para SQ-45 pode ser atribuída à combinação de menor cristalito e maior disponibilidade de sítios ativos.

Os resultados de FRX revelaram variações importantes na razão Zn/Mn que permitem corroborar com as atividades catalíticas. Neste sentido, enquanto as amostras SQ-15, SQ-30 e SQ-60 apresentam composição atômica relativamente rica

em Mn ($\approx 57\text{--}58\%$), a SQ-45 apresenta aumento significativo no teor relativo de Zn (51,2%). De acordo com a literatura de Gao e colaboradores (2022) e Pramanik e colaboradores (2021), no espinélio ZnMn_2O_4 , Zn^{2+} ocupa sítios tetraédricos e Mn^{3+} sítios octaédricos (Figura 24). Porém, alterações na razão Zn/Mn podem induzir desordem catiônica parcial e modificar a densidade eletrônica das ligações Mn–O–Zn, favorecendo a formação de vacâncias de oxigênio e aumentando a acidez superficial dos espinélios (SUN *et al.*, 2012, HINUMA *et al.*, 2023; LI, J., 2025).

Alindados a estes parâmetros, estudos demonstram que a presença de defeitos estruturais e vacâncias de oxigênio aumenta a polarização da carbonila em reações de esterificação, facilitando o ataque nucleofílico do álcool (DUMITRIU; DUMITRIU, 2002), o que corrobora com estudos onde em espinélios de manganês, a exposição de Mn^{3+} octaédrico superficial está diretamente associada à capacidade de ativação de grupos carbonila (LI *et al.*, 2016; YANG *et al.*, 2022).

Assim, a maior conversão frente a esterificação do ácido oleico observada para SQ-45 pode ser atribuída à combinação de três características favoráveis: menor tamanho médio de cristalito, leve distorção estrutural e composição enriquecida em Zn (maior disponibilidade de sítios ativos). Tal conjunto de propriedades apresentados pela amostra sugere uma maior densidade de defeitos e maior polarização da carbonila do ácido oleico durante o processo de esterificação.

O comportamento não linear observado entre as amostras SQ-15, SQ-30 e SQ-45 indica que o tempo de síntese por sonoquímica não resulta em simples redução contínua do tamanho de partícula, mas depende de um equilíbrio dinâmico entre nucleação, crescimento e reorganização estrutural. Em 15 min, a rápida nucleação pode produzir partículas pequenas com organização estrutural ainda não otimizada, entre 30 min, inicia-se o crescimento cristalino, levando a redução temporária da densidade de defeitos ativos, o que pode prejudicar a atividade catalítica. Dentre 45 min, há um ponto ótimo em que a cristalinidade e a densidade de defeitos se equilibram, resultando na maior atividade observada. Por outro lado, prolongar a sonicação até 60 min favorece crescimento excessivo de cristalitos e reorganização superficial, reduzindo a eficiência catalítica mesmo que a composição química seja favorável (WANG *et al.*, 2022; LI *et al.*, 2023).

6. CONCLUSÃO

A proposta de síntese das amostras SQ-15, SQ-30, SQ-45 e SQ-60 foram realizadas com sucesso pelo método sonoquímico adaptados de Zhu e colaboradores (2021). Observando notável eficiência para rota sonoquímica, quando correlacionado aos demais métodos pelo tempo de síntese estimado e a temperatura ambiente.

A caracterização por difração de Raios X (DRX) e refinamento estrutural pelo método de Rietveld confirmaram a síntese de amostras nanocristalinas, com variação do tamanho médio de cristalito de 14 a 35 nm para síntese via rota sonoquímica, o que torna o método de síntese valioso na obtenção e controle no crescimento da manganita de zinco em escala nanométrica.

Os modos vibracionais ativos na espectroscopia FTIR característicos dos clusters $[\text{ZnO}_4]$ e $[\text{MnO}_6]$ da estrutura tetragonal para a manganita de zinco, foram claramente identificados nos espectros coletados experimentalmente. Onde, modos ativos associados para a fases ZnMn_2O_4 corroborou com a caracterização por DRX e Rietveld quanto a pureza das amostras dos materiais sintetizados.

As curvas de TGA/DTG revelaram um baixo percentual de perda de massa das amostras de ZnMn_2O_4 , verificando boa estabilidade térmica para os materiais, ressaltando que ainda serão realizadas futuras abordagens quanto aos eventos observados pela DTG.

As microimagens obtidas para as amostra sintetizadas, confirmaram a obtenção de microcristais aglomerados, com crescimento de tamanho conforme maior tempo de exposição. Entretanto, houve a formação de microcristais bem definidos para amostra SQ-60, reforçando a morfologia pseudo-octaédrica que corroborou com a literatura para sua forma in natura.

As fórmulas químicas a partir de FRX estimaram possíveis vacâncias no íon metálico Mn (III), e as micrográficas de EDS e resultados de PCZ confirmam distribuição homogênea dos percentuais dos elementos nas amostras, bem como suas cargas de superfícies estão bem distribuídas com valor aproximados ao pH neutro.

Os espectros de UV-Vis DRS e os gráficos dos potenciais e de impedância para as amostras, confirmaram maiores valores do E_{gap} (2,06 e 2,27 eV) para amostras SQ-15 e SQ-60, respectivamente, confirmando alargamento para perfis para a capacidade de armazenamento de energia do eletrodo SQ-15:CB, bem como valores menores de E_{gap} (1,98 e 1,67 eV) para as amostras SQ-30 e SQ-45 corroboram com os perfis de capacidade adsorptiva para materiais semicondutores dos eletrodos SQ-30:CB e SQ-45:CB.

A atividade catalítica do $ZnMn_2O_4$ sintetizado por rota sonoquímica é destacada por efeito sinérgico entre composição química, tamanho de cristalito e distorções estruturais. Observa-se que o melhor desempenho obtido para SQ-45 não está associado apenas a um único parâmetro isolado, mas à combinação de menor cristalito, modulação composicional favorável e provável maior densidade de vacâncias de oxigênio, reforçando que o controle fino do tempo de sonicação pode ser determinante para otimização da microestrutura e, conseqüentemente, da eficiência catalítica do espinel $ZnMn_2O_4$ na esterificação do ácido oleico.

No entanto, partindo da premissa que os resultados dos testes catalíticos apresentaram resultados não significativos e indicativos para conversão de biocombustível, ressalta-se a importância de novos estudos que investiguem novos parâmetros para catálise em reações de esterificação do ácido oleico.

Portanto, é importante ressaltar da importância de estudos futuros, acerca da exploração de novas propriedades deste materiais, seja pela dopagem da manganita de zinco utilizando o método sonoquímico como alternativo para investigar novas aplicações na catálise de biocombustível, como semicondutores, sensores, atividades fotocatalíticas que podem resultar em interessantes e promissoras propriedades de interesse tecnológico.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, L. J.; GRZEBIELUCKAA, E. C.; ANTUNESA, S. R. M.; BORGESA, C. P. F.; ANDRADEB, A. V. C.; SOUZA, E. C. F. Synthesis of brown inorganic pigments with spinel structure from the incorporation of spent alkaline batteries. *Material Research*, v. 23, n. 1, e20190515, 2020. DOI: 10.1590/1980-5373-MR-2019-0515.
- AOUINI, S.; BARDAOUI, A.; FERRARIA, A. M.; SANTOS, D. M. F.; CHTOUROU, R. ZnMn₂O₄ nanopyramids fabrication by hydrothermal route: Effect of reaction time on the structural, morphological, and electrochemical properties. *Energies*, v. 15, p. 9352, 2022. DOI: 0.3390/en15249352.
- ASGHARZADEHAHMADI, S.; RAMAN, A. A. A.; PARTHASARATHY, R.; SAJJADI, B. Sonochemical reactors: Review on features, advantages and limitations. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 63, p. 302-314, 2016. DOI: 10.1016/j.rser.2016.05.030.
- ATKINS, P.; DE PAULA, J. Físico-química. Rio de Janeiro: LTC, 8ª ed, v. 2, p. 926., 2006,
- ATKINS, P.; JONES, L.; Princípios de Química, questionando a vida moderna e o meio ambiente; 5ª ed., Bookman Companhia Ed., 2011.
- BAI, L.; TAJIKFAR, A.; TAMJIDI, S.; FOROUTAN, R.; ESMAEILI, H. Synthesis of MnFe₂O₄@graphene oxide catalyst for biodiesel production from waste edible oil. *Renewable Energy*, v. 170, p. 426–437, 2021. DOI: /10.1016/j.renene.2021.01.139.
- BANG, J. H.; SUSLICK, K. S. Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials. *Advanced Materials*, v. 22(10), p. 1039-1059, 2010. DOI: 10.1002/adma.200904093.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. Electrochemical methods: fundamentals and applications. 2nd ed., John Wiley & Sons, 2001.
- BERNARDES, A. A. Relação dos defeitos cristalinos e da composição química das interfaces com a eficiência fotocatalítica do TiO₂ durante a dopagem do iodeto ou óxido de nióbio. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Escola Politécnica da universidade de São Paulo, Brasil, 2023.
- BHAGWAN., J; HAN., J. I. Probing the optical, magnetic and energy storage properties of co-precipitation routed ZnMn₂O₄. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 976, p. 173133, 2024. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.173133.
- BORBA, M. V. C; GASPAR, N. F. Um futuro com energia sustentável: iluminando o caminho (tradução). Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo [São

Paulo]: FAPESP [Amsterdam]: *InterAcademy Council*; [Rio de Janeiro]: Academia Brasileira de Ciências, 300 p., 2010.

BORGES, M. E.; DÍAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 5, p. 2839–2849, 2012. DOI: 10.1016/j.rser.2012.01.071.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Quarto Relatório Nacional para a Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima. 2010.

BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. 2 - History of Hydrothermal Technology. *Handbook of Hydrothermal Technology*, William Andrew Publishing, p. 53-81, 2001. DOI: 10.1016/B978-081551445-9.50003-9.

CABANAS-POLO, S.; SUSLICK, K. S.; SANCHEZ-HERENCIA, A. J. Effect of reaction conditions on size and morphology of ultrasonically prepared $\text{Ni}(\text{OH})_2$ powders. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 18, p. 901-906, 2011. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2010.11.017.

CAI, K.; SHAO-HUA LUO, S. H.; CONG, J.; LI, K.; YAN, S. X.; HOU, P. G.; SONG, Y.; WANG, Q.; ZHANG, Y.; LIU, X.; LEI, X.; MU, W.; GAO, J. Sol-gel synthesis of nano block-like ZnMn_2O_4 using citric acid complexing agent and electrochemical performance as anode for lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 909, p. 164882, 2022. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.164882.

CANNILLA, C.; BONURA, G.; COSTA, F.; FRUSTERI, F. Biofuels production by esterification of oleic acid with ethanol using a membrane assisted reactor in vapour permeation configuration. *Applied Catalysis A: General*, v. 566, n. 25, p. 121-129, 2018. DOI: 10.1016/j.apcata.2018.08.014,

CAVALCANTE FILHO, P. G.; BUAINAIN, A. M.; BENATTI, G. S. S. A cadeia produtiva agroindustrial do biodiesel no Brasil: um estudo sobre sua estrutura e caracterização. *Desenvolvimento Regional em debate*, v. 9, p. 772-799, 2019. DOI: 10.24302/drd.v9i0.2252.

CAVALHEIRO, L. F.; PRADO, E. R. L.; DE FREITAS, O. N.; NAZÁRIO, C. E. D.; RIAL, R. C.; VIANA, L. H. Biofuels obtained from the crambe (*Crambe abyssinica*) oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 175, p. 106214, 2023. DOI: 10.1016/j.jaap.2023.106214.

CHENG, Q., WANG, K., YANG, Z., LI, Y., ZHANG, G. Surface oxygen vacancies induced by cu-doping in hexagonal ZnMn_2O_4 nanoplates for high efficiency photothermocatalytic oxidation of toluene, *Separation and Purification Technology*, v. 354, Part 2, p.128743, 2025, DOI: 10.1016/j.seppur.2024.128743.

CHOUHAN A. P. S.; SARMA, A. K. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, n. 9, p. 4378-4399, 2011. DOI: 10.1016/j.rser.2011.07.112.

CHRISTOPHER, L. P.; KUMAR, H.; ZAMBARE, V. P. Enzymatic biodiesel: Challenges and opportunities. *Applied Energy*, v. 119, p. 497-520, 2014. DOI: 10.1016/j.apenergy.2014.01.017.

COSTA, A. C. F. M.; SARUBO-JUNIOR, P.; VIEIRAI, D. A.; SILVA, V. J.; BARROS, T. S.; CORNEJO, D. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. Synthesis and characterization of TiO₂ nanoparticles. *Ceramics*, v. 52, n. 324, p. 255-259, 2006. DOI: 10.1590/S0366-69132006000400007.

COSTA, A. C. F. M.; SARUBO-JUNIOR, P.; VIEIRAI, D. A.; SILVA, V. J.; BARROS, T. S.; CORNEJO, D. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. Synthesis of nickel nanoferrites doped with chromium by microwave assisted combustion reaction. *Ceramics*, v. 55, p. 78-83, 2009. DOI: 10.1590/S0366-69132009000100010.

COSTA, B. C. Processamento sonoquímico de materiais mesoestruturados de óxido de zinco dopados com terras-raras. Dissertação (Mestrado) 107f. – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2014.

DASTA, P.; SINGH, A.P.; SINGH, A.P. Zinc oxide nanoparticle as a heterogeneous catalyst in generation of biodiesel. *Materials Today: Proceedings*, v. 52, n. 3, p. 751-757, 2022. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.10.143.

de Materiais. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS. São Carlos-SP, 2020.

DI SERIO, M.; TESSER, R.; CASALE, L.; D'ANGELO, A.; TRIFUOGGI, M.; SANTACESARIA, E. Heterogeneous catalysis in biodiesel production: the influence of leaching. *Topics in Catalysis*. v. 53, p. 811–819, 2010. DOI: 10.1007/s11244-010-9467-y.

DUMITRIU, E.; DUMITRIU, A. Acid–base catalysis over solid materials. *Catalysis Today*, Amsterdam, v. 81, p. 561–571, 2003.

EI. Energy Institute. Statistical Review of World Energy 2023. Disponível em: <<https://www.energyinst.org/statistical-review>>. Acesso em: 14 de setembro de 2023.

EIA. International Energy Agency. World Energy Outlook 2023. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2023>>. Acesso em: 14 de setembro de 2023.

ENDALEW, A.K.; KIROS, Y.; ZANZI, R. Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils. *Biomass Bioenergy*. v. 35, n. 9, p. 3787–809, 2011. DOI: 10.1016/j.biombioe.2011.06.011.

FAROKHI, G.; SAIDI, M. Catalytic activity of bimetallic spinel magnetic catalysts ($\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$, $\text{CoZnFe}_2\text{O}_4$ and $\text{CuZnFe}_2\text{O}_4$) in biodiesel production process from neem oil: Process evaluation and optimization. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, v. 181, n. 109170, 2022. DOI: 10.1016/j.cep.2022.109170.

FATIMA, U.; AHMAD, F.; RAMZAN, M.; AZIZ, S.; TARIQ, M.; IQBAL, H.; IMRAN M. Catalytic transformation of Brassica nigra oil into biodiesel using in-house engineered green catalyst: Development and characterization. *Clean Technologies and Environmental Policy*. v. 25, p. 495–505, 2023. DOI: 10.1007/s10098-021-02170-4.

FENG, T.T.; YANG, J.; DAI, S.Y.; WANG, J.C.; WU, M.Q. Microemulsion synthesis of $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{Mn}_3\text{O}_4$ sub-microrods for Li-ion batteries and their conversion reaction mechanism. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. v. 31, n. 1, p. 265–276, 2021. DOI: 10.1016/S1003-6326(21)65493-6.

FOROUTAN, R.; MOHAMMADI, R.; ESMAEILI, H.; BEKTASHI, FM.; TAMJIDI, S. Transesterification of waste edible oils to biodiesel using calcium oxide@ magnesium oxide nanocatalyst. *Waste Management*, v. 105, n. 3, p. 373–383, 2020. DOI: 10.1016/j.wasman.2020.02.032.

FOUKIS, A.; GKINI, O.A.; STERGIOU, P.Y.; SAKKAS, V.A.; DIMA, A.; BOURA, K.; KOUTINAS, A.; PAPAMICHAEL, E.M. Sustainable production of a new generation biofuel by lipase-catalyzed esterification of fatty acids from liquid industrial waste biomass. *Bioresource Technology*, v. 238, p. 122–128, 2017. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.04.028.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R.O.; PRYDE, E.H.J. Transesterification kinetics of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 63, p. 1375–1380, 1986. DOI: 10.1007/BF02679606.

GAO, F.; MEI, B.; XU, X.; REN, J.; ZHAO, D.; ZHANG, Z.; WANG, Z.; WU, Y.; LIU, X.; ZHANG, Y. Rational design of ZnMn_2O_4 nanoparticles on carbon nanotubes for high-rate and durable aqueous zinc-ion batteries. *Chemical Engineering Journal*, v. 448, p. 137742, 2022. DOI: 10.1016/j.cej.2022.137742.

GAO, H.; TAN, T.; WANG, S.; SUN, L.; JIN, J.; ZHAO, Y.; ZHAO, Y. HIGH-performance zinc-ion batteries cathode material ZnMn_2O_4 modified by polypyrrole

and reduced graphene oxide, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 968, p. 171858, 2023. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.171858.

GAO, H.; TAN, Y.; WANG, S.; SUN, L.; JIN, J.; ZHAO, Y.; ZHAO. High-performance zinc-ion batteries cathode material ZnMn_2O_4 modified by polypyrrole and reduced graphene oxide. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 968, p. 171858, 2023. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.171858.

GAO, X., ZHAO, D.; ZHANG, Z.; SUN, L. Investigation of the effects of synthesis parameters on the morphology and composition of ZnMn_2O_4 spinel oxides. *Journal of Solid-State Chemistry*, v. 958, p. 151843, 2022.

GEDANKEN, A. Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 11, n. 2, p. 47-55, 2004. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2004.01.037.

GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; MICHAEL, J. R.; RITCHIE, N. W.; SCOTT, J. H.; JOY, D. C. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. Springer, 2017.

HINUMA, Y., MINE, S., TOYAO, T., KAMACHI, T., SHIMIZU, K.-I. Factors determining surface oxygen vacancy formation energy in ternary spinel structure oxides with zinc. *Journal Phys*, v. 23, 23768-23777, 2023. DOI: 10.48550/arXiv.2305.00395.

HUANG, J.; WANG, C.; HUANG, I.; JIANG, Y.; SUN, J.; XUE, L.; ZHU, J. Activating electrochemically inert ZnMn_2O_4 via a synergistic effect of cationic and anionic dual vacancies, *Journal of Energy Storage*, v. 88, p. 111553, 2024. DOI: 10.1016/j.est.2024.111553.

HUANG, X.; XIA, X. Structural and magnetic properties of ZnMn_2O_4 prepared by different methods. *Materials Research Bulletin*, v 59, p. 36-40, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.06.019>

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). *World Energy Outlook 2021*. Paris: IEA, 2021. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2021>. Acesso em: 3 mar. 2026.

IPCC, 2021: Sumário para Formuladores de Políticas. Em: *Mudança do Clima 2021: A Base da Ciência Física. Contribuição do Grupo de Trabalho I ao Sexto Relatório de Avaliação do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas*. Cambridge University Press. No Prelo. ISBN: 978-92-9169-158-6. Disponível em: <<https://www.ipcc.ch/assessment-report/ar6/>>. Acessado em 23 de outubro de 2023.

JENKINS, R.; GOULD, R. W.; GEDCKE, D. Quantitative X-ray spectrometry. New York: Marcel Dekker, 1981.

KANDA, H.; SHIMAKATA, M.; WANGA, T.; ZHUA, L.; WAHYUDIONO; GOTO, M. Supercritical methanol-induced esterification of microalgal lipids employing biomineralized cell walls as the catalyst. *Fuel*, v. 330, p. 125707, 2022. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.125707.

KARUPPAIAH, B.; ANUPRIYA, J.; CHEN, S. M.; PARK, S. J. An emergent electrochemical sensor based on spinel zinc manganese oxide decorated on amine-functionalized boron nitride for enhanced electrochemical determination of herbicide mesotrione, *Process Safety and Environmental Protection*, v. 176, p. 292-303, 2023. DOI: 10.1016/j.psep.2023.06.008.

KASHYAP, S. S.; GOGATE, P. R.; JOSHI, S. M. Ultrasound assisted intensified production of biodiesel from sustainable source as karanja oil using interesterification based on heterogeneous catalyst (γ -alumina). *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*. v. 136, n. 2, p. 11-16, 2019. DOI: 10.1016/j.cep.2018.12.006.

KESIEME, U.; PAZOUKI, K.; MURPHY, A.; CHRYSANTHOUA, A. Biofuel as an alternative shipping fuel: technological, environmental and economic assessment. *Sustainable Energy and Fuels*. v. 3, n. 4, p. 899 – 909, 2019. DOI: 10.1039/C8SE00466H.

KOMMU, P.; SINGH, G. P.; BHATTACHARYYA, A. S. Sol gel thermolysis process for the synthesis of nano ZnMn_2O_4 by using PVA with combustion fuel and their electrochemical Properties. *Journal of Energy Storage*, v. 16, p. 156-159, 2018. DOI: 10.1016/j.est.2018.01.008.

KOMMU, P.; SINGHA, G. P.; CHAKRAC, C. S.; JANAA, S.; KUMARA, V.; BHATTACHARYYA, A. S. Preparation of ZnMn_2O_4 and ZnMn_2O_4 /graphene nano composites by combustion synthesis for their electrochemical properties. *Materials Science and Engineering: B*, v. 261, p. 114647, 2020. DOI: 10.1016/j.mseb.2020.114647.

KOSMULSKI, M. pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 337(2), p. 439-448, 2009. DOI: 10.1016/j.jcis.2009.04.072.

KUNIYIL, M.; SHANMUKHA-KUMAR, J. V.; ADIL, S. F.; ASSAL, M. E.; SHAIK, M. R.; KHAN, M.; AL-WARTHAN, A.; SIDDIQUI, M. R. H. Production of biodiesel from waste cooking oil using ZnCuO/N -doped graphene nanocomposite as an efficient

heterogeneous catalyst. *Arabian Journal of Chemistry*. v. 14, n. 3, p. 102982, 2021. DOI: 10.1016/j.arabjc.2020.102982.

LEITE, B. S. Estados eletrônicos e rotovibracionais da molécula de água no Sol. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Pernambuco. Recife-PE, 2016.

LI, J. Oxygen Vacancies in Spinel. *Composite Materials*. Chapter 7, Petrica Vizureanu - Science and Engineering, IntechOpen, London, 2025. DOI: 10.5772/intechopen.1008547

LI, P.; LUO, S.H.; WANG, Q.; ZHANG, Y.; LIU, X.; XU, C.; LIANG, J.; DUAN, X. Hydrothermal synthesis of nano spheroid-like ZnMn_2O_4 materials as high-performance anodes for lithium-ion batteries: Prepared nano ZnMn_2O_4 from spent zinc-manganese batteries. *International Journal of Energy Research*, v. 45, n. 12, p. 18081-18090, 2021. DOI: 10.1002/er.6953.

LI, W. Spinel-type manganese oxides as efficient catalysts: structure–activity relationship and surface properties. *Applied Catalysis B: Environmental*, Amsterdam, v. 181, p. 391–402, 2016.

LI, Z.; ZHUANG, T.; DONG, J.; WANG, L.; XIA, J.; WANG, H.; CUI, X.; WANG, Z. Sonochemical fabrication of inorganic nanoparticles for applications in catalysis. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 71, 105384, 2021. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2020.105384.

LIU, G.; YANG, Y.; ZHOU, P.; LIU, M.; ZHAO, Y.; LAI, X.; BI, J.; GAO, D. $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{ZnMnO}_3/\text{ZnO}$ composite with novel bilayer heterojunction structure for enhanced lithium storage performance, *Ceramics International*, v. 49, n. 22, Part A, p. 35349-35356, 2023. DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.08.208.

YANG, Y., SI, W., PENG, Y., WANG, Y., LIU, H., SU, Z., LI, J. Defect engineering on CuMn_2O_4 spinel surface: a new path to high-performance oxidation catalysts. *Environmental Science & Technology*, Washington, v. 56, n. 22, p. 16249–16258, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c04858>.

LIU, W., YANG, Z., LUAN, X., ZHAI, Y., ZHANG, J., WANG, L., WANG, Z. Optimizing the catalytic performance of MnCo_2O_4 spinel catalysts for the NH_3 -SCR: Structure-activity relationships and reaction mechanism, *Applied Surface Science*, v. 674, p 160915, 2024. DOI: 10.1016/j.apsusc.2024.160915.

LIU, W.; WANG, S.; WANG, J.; ZHANG, B.; LIU, L.; LIU, H.; YANG, J. Supercritical hydrothermal synthesis of nano-zinc oxide: Process and mechanism. *Ceramics*

International, v. 48, n. 16, p. 22629-22646, 2022. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.05.094.

LV, H., LIU, Y., ZHAO, P., BAI, Y., CUI, W., SHEN, S., LIU, Y., WANG, Z., YU, D.-G. Insight into the superior piezophotocatalytic performance of BaTiO₃//ZnO janus nanofibrous heterostructures in the treatment of multi-pollutants from water. Applied Catalysis B: Environmental, v. 330, p. 122623, 2023. DOI: 10.1016/j.apcatb.2023.122623.

MANSIR, N., TEO, S. H., RABIU, I., TAUFIQ-YAP, Y. H. Effective biodiesel synthesis from waste cooking oil and biomass residue solid green catalyst. Chemical Engineering Journal, v. 347, p. 137–144, 2018. DOI: 10.1016/j.cej.2018.04.034.

MASON, T. J.; LORIMER, J. P. Sonochemistry: theory, applications and uses of ultrasound in chemistry. Ellis Horwood, 1988.

MATSUMOTO, H.; OMATA, T. Hydrothermal Synthesis and Characterization of ZnMn₂O₄ Fine Particles. Journal of the American Ceramic Society, v. 91(12), p. 3904-3911, 2008. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02796.x>

MAWLID, O. A.; ABDELHADY, H. H.; EL-DEAB, M. S. Boosted biodiesel production from waste cooking oil using novel SrO/MgFe₂O₄ magnetic nanocatalyst at low temperature: Optimization process. Energy Conversion and Management, v. 73, n. 12, p. 116435, 2022. DOI: 10.1016/j.enconman.2022.116435.

MCMILLEN, C. D.; KOLIS, J. W. Hydrothermal synthesis as a route to mineralogically inspired structures. Dalton Transactions, v. 45, n. 7, p. 2772–2784, 2016. DOI: 10.1039/C5DT03424H.

MEHIEDDINE-BOUATROUS, M.; BOUZERARA, F.; BIZOT, Q. Sonochemistry Synthesis of Zinc Silicate Ceramic Nanoparticles and Their Characterization. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, v. 34, p. 1931–1943, 2024. DOI: 10.1007/s10904-023-02938-9.

MENDONÇA, I. M.; PAES, O. A. R. L.; MAIA, P. J. S.; SOUZA, M. P.; ALMEIDA, R. A.; CLÁUDIA SILVA, C. C.; DUVOISIN-JR, S.; FREITAS, F. A. New heterogeneous catalyst for biodiesel production from waste tucumã peels (*Astrocaryum aculeatum* Meyer): Parameters optimization study. Renewable Energy, v. 130, p. 103-110, 2019. DOI: 10.1016/j.renene.2018.06.059.

MISHRA, A.; MOHAPATRA, J.; ANAND, S. Spinel manganese-based oxides: synthesis, structure and catalytic properties. Materials Chemistry and Physics, v. 258, 123842, 2021. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.123842.

MOURÃO, H. A. J. L.; MENDOÇA, V. R.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. Nanostructures in photocatalysis: a review about synthesis strategies of photocatalysts in nanometric size. *Química Nova*, v. 32, n. 8, p. 2181-2190, 2009. DOI: 10.1590/S0100-40422009000800032.

MUTHUMARIYAPPAN, A.; RAJAJI, U.; CHEN, S. M.; BASKARAN, M.; CHEN, T. W.; RAMALINGAM, R. J. Sonochemical synthesis of perovskite-type barium titanate nanoparticles decorated on reduced graphene oxide nanosheets as an effective electrode material for the rapid determination of ractopamine in meat samples, *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 56, p. 318-326, 2019. DOI 10.1016/j.ultsonch.2019.04.005.

NAROWSKA, B.; KUŁAŻYŃSKI, M.; ŁUKASZEWICZ, M.; BURCHACKA, E. Use of activated carbons as catalyst supports for biodiesel production. *Renewable Energy*, v. 135, p. 176-185, 2019. DOI: 10.1016/j.renene.2018.11.006.

NASCIMENTO, L. A. S.; TITO, L. M. Z.; ANGÉLICA, R. S.; COSTA, C. E. F.; ZAMIAN, J. R.; ROCHA FILHO, G. N. Esterification of oleic acid over solid acid catalysts prepared from Amazon flint kaolin. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 101, n. 3, p. 495–503, 2011. DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.10.021.

NASCIMENTO, T. L.; MACIEL, M. A. M.; BERTINI, L. M.; RIOS, M. A. S. Avaliação do óleo e biodiesel de soja (glycine max) a partir de parâmetros físico-químicos. *Brazilian Journal of Development*, v. 6, p. 12685-12694, 2020. DOI: 10.34117/bjdv6n3-218.

NASS, L. L., PEREIRA, P. A. A., ELLIS, D. Biofuels in Brazil: no overview. *Crop Science*, v. 47, n. 6, p. 2228-37; 2007. DOI: 10.2135/cropsci2007.03.0166.

NAYAB, R., IMRAN, M., RAMZAN, M., TARIQ, M., BABAR-TAJ, M., AKHTAR, M. N., IQBAL, H. M. N. Sustainable biodiesel production via catalytic and non-catalytic transesterification of feedstock materials – A review. *Fuel*, v. 328, p. 125254, 2022. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.125254.

NI, T.; ZHONG, Y.; SUNARSO, J.; ZHOU, W.; CAI, R.; SHAO, Z. Optimal hydrothermal synthesis of hierarchical porous ZnMn_2O_4 microspheres with more porous core for improved lithium storage performance. *Electrochimica Acta*, v. 207, p. 58-65, 2016. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.04.098.

NOGUES, M.; POIX, P. Effet Jahn-Teller cooperatif dans le systeme $\text{ZnMn}_2\text{O}_4\text{-Zn}_2\text{SnO}_4$. *Annales de Chimie Journal*, v. 1972, p. 301-314, 1972.

OYEKUNLE, D. T.; BARASA, M.; GENDY, E. A.; TIONG, S. K. Heterogeneous catalytic transesterification for biodiesel production: Feedstock properties, catalysts

and process parameters. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 177, n. 11, p. 844-867, 2023. DOI: 10.1016/j.psep.2023.07.064.

PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. Voltamétrias: Uma breve revisão sobre os conceitos. *Revista Virtual de Química*, v.5 (4), p. 516-537, 2013. ISSN 1984-6835.

PATRA, P.; NAIK, I.; BHATT, H.; KAUSHIK, S. D. Structural, infrared spectroscopy and magnetic properties of spinel ZnMn_2O_4 . *Physica B: Condensed Matter*, v. 572, p. 199-202, 2019. DOI: 10.1016/j.physb.2019.08.005.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. *Introduction to spectroscopy*, 4th ed., Cengage Learning, 2009.

POKHREL, N.; VABBINA, P. K.; PALA, N. Sonochemistry: Science and Engineering. *Ultrasonics Sonochemistry*. v. 29, p. 104-128, 2016. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2015.07.023.

POMPELLI, M. F., JARMA-OROZCO, A. J., OLIVIERA, M. T., RODRIGUES, B. R. M., BARBOSA, M. O.; SANTOS, M. G., OLIVEIRA, A. F. M. ALMEIDA-CORTEZ, J. S. Global energy crisis and the Brazilian role in the bio-fuels issue. *Agronomía Colombiana*, v. 29, n. 2, p. 231-240, 2011.

PRAMANIK, A.; CHATTOPADHYAY, S.; MAITI, S.; DE, G.; MAHANTY, S. Hollow-porous nanospheres of ZnMn_2O_4 spinel: A high energy density cathode for rechargeable aqueous battery, *Materials Chemistry and Physics*, v. 263, p. 124373, 2021. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2021.124373.

QIU, M.; CHEN, Z.; YANG, Z.; LI, W.; TIAN, Y.; ZHANG, W.; XU, Y.; CHENG, H. ZnMn_2O_4 nanorods: an effective Fenton-like heterogeneous catalyst with t_{2g} 3eg₁ electronic configuration. *Catalysis Science & Technology*, v. 8, p.2557, 2018. DOI: 10.1039/C8CY00436F.

QUADRELLI, R.; PETERSON, S. The energy-climate challenge: recent trends in CO₂ emissions from fuel combustion. *Energy Policy*. v. 35, n. 11, p. 5938-5952, 2007. DOI: 10.1016/j.enpol.2007.07.001.

RADOVANOVIĆ, L.; RADOVANOVIĆ.; SIMOVIĆ, B.; VASIĆ, M. V.; BALANČ, B.; DAPČEVIĆ, A.; DRAMIĆANIN, M.; ROGAN, J. Structure and properties of ZnO/ ZnMn_2O_4 composite obtained by thermal decomposition of terephthalate precursor. *Journal of the Serbian Chemical Society*, v. 88, n. 3, p. 313–325, 2023. DOI: 10.2298/JSC221102090R.

RAO, M. P.; WU, J. J.; ASIRI, A. M.; ANANDAN, S.; ASHOKKUMAR, M. Photocatalytic properties of hierarchical CuO nanosheets synthesized by a solution

phase method. *Journal of Environmental Sciences*, v. 69, p. 115-124, 2017. DOI: 10.1016/j.jes.2017.05.005.

REN21. *Renewables 2021 Global Status Report*. Renewable Energy Policy Network for the 21st Century, 2021.

REZENDE, M. J. C.; LIMA, A. L.; SILVA, B. V.; MOTA, C. J. A.; TORRES, A. E.; ROCHA, G. O.; CARDOSO, I. M. M.; COSTA, K. P.; GUARIEIRO, L. L. N.; PEREIRA, P. A. P.; MARTINEZD, S.; ANDRADE, J. B. Biodiesel: An Overview II. *Journal Brazilian Chemistry Society*, v. 32, n. 7, p. 1301-1344, 2021. DOI: 10.21577/0103-5053.20210046.

ROMEIRO, L. K. J.; SIMÕES, A. F.; MASSAO KURITA, R. M. Inter-relações entre políticas de estímulo aos biocombustíveis, eficiência energética e mitigação das mudanças climática: Uma análise sinérgica com foco no Programa Brasileiro RenovaBio. *Latin American Journal of Energy Research – Lajer*, v. 8, n. 1, p. 46–58, 2021. DOI: 10.21712/lajer.2021.v8.n1.p46-58.

ROZINA; AHMAD. M.; ZAFAR, M.; BOKHARI, A.; AKHTAR, M. S.; ALSHGARI, R. A.; KARAMI, A. M.; ASIF, S. Membrane reactor for production of biodiesel from nonedible seed oil of *Trachyspermum ammi* using heterogenous green nanocatalyst of manganese oxide. *Chemosphere*, v. 322, n. 138078, 2023. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.138078.

SANTOS, A. L. Estudo dos métodos de síntese, sonoquímica e precursores poliméricos, na evolução estrutural e morfológica do ZnWO₄. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) 46f. – Universidade Federal do Amazonas, 2021.

SCHOLZ, F.; BOND, A. M.; COMPTON, R. G.; FIEDLER, D. A.; INZELT, G.; KAHLERT, H.; KOMORSKY-LOVRIĆ, S.; LOHSE, H.; LOROVIĆ, M.; MAKEN, F.; NEUDECK, A.; RUTTER, U.; SCHOLZ, F.; STOJEK, Z. *Electroanalytical-Methods*. Chapter I. 1. *Electroanalytical methods: guide to experiments and applications* (2nd ed.). Springer, 2010. DOI: 10.1007/978-3-642-02915-8.

SEMWAL, S., ARORA, A. K., BADONI, R. P., TULI, D. K. Biodiesel production using heterogeneous catalysts. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 3, p. 2151–2161, 2011. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.10.080.

SHARMA, Y. C., SINGH, B.; KORSTAD, J. Latest developments on application of heterogenous basic catalysts for an efficient and eco friendly synthesis of biodiesel: A review. *Fuel*, v. 90, n. 4, p. 1309–24, 2011. DOI: 10.1016/j.fuel.2010.10.015.

SILVA JUNIOR, J. L.; NOBRE, F. X.; DE FREITAS, F. A.; DE CARVALHO, T. A. F.; DE BARROS, S. S.; NASCIMENTO, M. C.; MANZATO, L.; MATOS, J. M. E.;

BRITO, W. R.; LEYET, Y.; COUCEIRO, P. R. C. Copper molybdate synthesized by sonochemistry route at room temperature as an efficient solid catalyst for esterification of oleic acid. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 73, p. 1055412021. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2021.105541.

SILVA, G. R. A. Obtenção do sistema nanoestruturado livre de chumbo ($\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}$)_{0,94} $\text{Ba}_{0,06}\text{TiO}_3$ (NBT-BT6) via rotas químicas. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2020.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Spectrometric identification of organic compounds. 8th ed., John Wiley & Sons, 2014.

SINGH, A. K.; PATIDAR, P.; GANESH, A.; MAHAJANI, S. Esterification of oleic acid with glycerol in the presence of supported zinc oxide as catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, p. 14776–14786, 2013. DOI: 10.1021/ie401636v.

SINGH, H. V., BOCCA, R., GOMEZ, P., DAHLKE, S., MAZILIAN, M. The energy transitions index: an analytic framework for understanding the evolving global energy system. *Energy Strategy Reviews*, v. 26, p: 100382, 2019. DOI: 10.1016/j.esr.2019.100382.

SMITH, A. R. Magnetic properties of ZnMn_2O_4 nanoparticles synthesized by a solution route. *Journal of Applied Physics*, v. 103, n. 7, 2008.

SOOSAI, M. R.; MOORTHY, I. M. G.; VARALAKSHMI, P.; YONAS, C. J. Integrated global optimization and process modelling for biodiesel production from non-edible silk-cotton seed oil by microwave-assisted transesterification with heterogeneous calcium oxide catalyst. *Journal of Cleaner Production*. v. 367, n. 11, p. 132946, 2022. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.132946.

SUN, Y., BAI, Y., CUI, W., SHEN, S. Oxygen vacancies and catalytic performance of spinel-type oxides. *Journal of Physical Chemistry C*, Washington, v. 116, p. 19666–19672, 2012.

SUTAR, R. A.; KUMARI, L.; MURUGENDRAPP, M. V. Temperature-dependent transport properties of micro and nano-sized zinc cobalt oxide (ZnCo_2O_4) and zinc manganese oxide (ZnMn_2O_4) particles synthesized by a hydrothermal Route. *Ceramics International*, v. 46, p. 22492-22503, 2020. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.06.009.

SUVACI, E.; ÖZEL, E. Hydrothermal Synthesis. Editor(s): Michael Pomeroy, *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*, p. 59–68, 2021. ISSN: 9780128222331. DOI: 10.1016/B978-0-12-803581-8.12096-X.

TIBURCIO, T. S.; MACÊDO, T. R.; PEREIRA-NETO, A. M. Brazilian biofuels policy (RenovaBio): Overview and generation of decarbonization credits by biodiesel production facilities. *Energy for Sustainable Development*, v. 77, p. 101334, 2023. DOI: 10.1016/j.esd.2023.101334.

VICENTE, A. M. S. L. B. Estudo do efeito biocida de suportes de celulose impregnados com nanopartículas de óxido de zinco e de prata. Dissertação de Mestrado (Mestre em bioquímica) 84f. – UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA, 2016.

VICKRAM, A. S.; SARAVANAN, A.; KUMAR, P. S.; THAMARAI, P.; YASODHA, S.; JAMUNA, G.; RANGASAMY, G. An integrated approach to the sustainable development and production of biofuel from biopolymers and algal biomass derived from wastewater. *Fuel*, v. 349, p. 128691, 2023. DOI: 10.1016/j.fuel.2023.128691.

WANG, H. Magnetic and dielectric properties of ZnMn_2O_4 ceramics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 48, n. 21, 2015.

XU, H.; ZEIGER, B. W.; SUSLICK, K. S. Sonochemical synthesis of nanomaterials. *Chemistry Society Reviews*, v. 42, p. 2555-2567, 2013. DOI: 10.1039/C2CS35282F.

YOUNG, R. A. Introduction to the Rietveld method, *The Rietveld Method*, edited by R. A. Young, Oxford: Oxford University Press, p. 1-38, 1993.

YU, K.; CHANG, M.; YUE, L.; WANG, X.; CHEN, J.; LIANG, C. M. Submicron cubic ZnMn_2O_4 loaded on biomass porous carbon used as high-performance bifunctional electrode for lithium-ion and sodium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 971, p. 172769, 2024. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.172769.

ZEIN, K. HEIBA, K. K.; MOHAMED, M. B.; BADAWI, A. Modification of the optical and structural characteristics of ZnMn_2O_4 upon combining with nano-MnS. *Applied Physics A*, v. 128, p. 136-147, 2022. DOI: 10.1007/s00339-022-05271-z.

ZHANG, Y.; ZHANG, Y.; GUO, C.; TANG, B.; WANG, X.; BAI, Z. Porous ZnMn_2O_4 nanowires as an advanced anode material for lithium-ion battery. *Electrochimica Acta*, v. 182, p. 1140-1144, 2015. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.10.032.

ZHENG, S. S.; ZHOU, X.; TAN, Z.; LIU, C.; HU, H.; YUAN, H.; PENG, S.; CAI, X. Assessment of the global energy transition: Based on trade embodied energy analysis. *Energy*, v. 273, n. 127274, 2023. DOI: 10.1016/j.energy.2023.127274.

ZHU, F.; CHEN, J.; MA, J.; KOMARNENTI, S. Degradation of organic pollutants by ZnMn_2O_4 /organic acid system: identification of active species. *Materials Letters*, v. 293, p. 129725, 2021. DOI: 10.1016/j.matlet.2021.129725.

ANP. Boletim Mensal dos Biocombustíveis - Junho 2023. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2023.

OKKAY H.; BAYRAMOGLU M.; OKSUZOMER M. F. $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ synthesis for solid oxide fuel cell electrolyte by ultrasound assisted co-precipitation method. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 20, n. 3, p. 978–983, 2013. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2012.10.013.