



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE CATALÍTICA DO
 $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$ NA ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO

JOSIMAR LIMA DA SILVA JÚNIOR

Mestrando

Manaus – AM

Maio/2021

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

S586s Silva Júnior, Josimar Lima da
Síntese, caracterização e atividade catalítica do
 $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$ na esterificação do ácido oleico / Josimar Lima
da Silva Júnior . 2021
95 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Paulo Rogério da Costa Couceiro
Dissertação (Mestrado em Química de Prod. Naturais) -
Universidade Federal do Amazonas.

1. Lindgrenite. 2. Sonoquímica. 3. Caracterização. 4.
Esterificação. I. Couceiro, Paulo Rogério da Costa. II. Universidade
Federal do Amazonas III. Título

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE CATALÍTICA DO
 $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$ NA ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, 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.

JOSIMAR LIMA DA SILVA JÚNIOR

Mestrando

Prof. Dr. PAULO ROGÉRIO DA COSTA COUCEIRO

Orientador

Prof. Dr. FRANCISCO XAVIER NOBRE

Colaborador

Manaus-AM

Maió/2021

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela permissão deste momento e por dar-me forças para vencer os problemas e superar os momentos de grande dificuldade.

Aos meus pais Sr. Josimar Silva e Sra. Audenira Silva e minha irmã Adriana Cardoso, por me apoiarem incondicionalmente na busca constante por alcançar meus objetivos profissionais e pessoais.

À minha esposa, Júlia Pacheco, e aos meus filhos Elói Ludwig e Tales Williams, por estarem sempre comigo em todos os momentos e serem minha maior fonte de inspiração, força e admiração.

Ao meu estimado orientador e exímio físico-químico, Prof. Dr. Paulo Rogério da Costa Couceiro, pela valiosa orientação, inestimáveis ensinamentos e por ter depositado confiança e ter acreditado em meu potencial para a realização deste mestrado.

Ao meu colaborador, amigo e pesquisador do mais alto nível de qualidade, prof. Dr. Francisco Xavier Nobre, pelo crucial acompanhamento da parte experimental da minha pesquisa e pelos grandiosos ensinamentos e exemplo profissional.

Aos amigos do curso de mestrado, em especial Rosane dos Santos Bindá e Hanna Soares Pinheiro, pelo conhecimento compartilhado e ajuda nos momentos desafiadores desta caminhada.

Aos integrantes do grupo de Pesquisas em Físico-Química da Universidade Federal do Amazonas (UFAM): Dayane, Mateus, Thayná, Nayra e Ygor, pela grande colaboração com o trabalho e agradável convívio.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Química da UFAM, doutores(as): Paulo Couceiro, Walter Brito, Luiz de Souza, Larissa Wiedemann e Ellen Raphael.

Aos professores Dr. Lizandro Manzato e Dr. Flávio Augusto de Freitas pela generosa disponibilização de infraestrutura laboratorial, suporte experimental e equipamentos de análise do Instituto Federal do Amazonas - Campus Manaus Distrito Industrial (IFAM/CMDI).

Ao colega Wanison Pessoa pelo auxílio prestado no Laboratório de Nanotecnologia do IFAM.

Ao Departamento de Química da UFAM pela infraestrutura oferecida e à Fundação de Amparo à Pesquisa no Amazonas (FAPEAM) pelo financiamento do projeto, cruciais à realização desta pesquisa.

O esforço alcança onde o talento não chega.

Rafael Vernet

*Conheces teu inimigo e conhece-te a ti mesmo;
Se tiveres cem combates a travar, cem vezes
serás vitorioso.*

Sun Tzu

RESUMO

A utilização de combustíveis derivados de petróleo como componente majoritário na matriz energética mundial tem motivado a busca por fontes alternativas de energia. Nesse contexto, o biodiesel apresenta-se como um combustível obtido a partir de fontes renováveis, capaz de substituir total ou parcialmente o diesel de petróleo. O biodiesel é formado por uma mistura de ésteres monoalquílicos obtidos principalmente por transesterificação na presença de catalisadores homogêneos, também podendo ser produzidos por esterificação empregando catalisadores heterogêneos. Um dos principais obstáculos à produção de biodiesel é o custo total de produção, comumente associado ao preço da matéria prima, processos de separação dos catalisadores do produto final e formação de sabões como subprodutos na transesterificação. Nesse sentido, na presente dissertação realizou-se a esterificação do ácido oleico com metanol utilizando um catalisador heterogêneo, obtido por metodologia de baixo custo. O catalisador dihidróxido dimolibdato de tricobre $[\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2]$ foi sintetizado via rota sonoquímica à temperatura de 50 °C por 1 h. A caracterização estrutural por difração de raios X indicou a presença de cristais monofásicos com estrutura monoclinica (grupo espacial $P2_1/n$). O refinamento Rietveld dos dados de difração desse material revelou os parâmetros de célula $a = 5,3879 \text{ \AA}$, $b = 14,0078 \text{ \AA}$, $c = 5,6058 \text{ \AA}$, $\beta = 98,424^\circ$ e $V = 418,519 \text{ \AA}^3$. Os modos vibracionais identificados por espectroscopias de Infravermelho e Raman corroboram com os resultados obtidos na caracterização estrutural. As imagens de microscopia eletrônica de varredura do $[\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2]$ revelaram a presença de microcristais ou superestruturas do tipo “ouriço-do-mar”, formadas por placas nanométricas de $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$. A performance catalítica do $[\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2]$ avaliada na esterificação do ácido oleico com metanol resultou em conversões superiores a 96% sob as condições experimentais otimizadas: razão molar ácido oleico:metanol de 1:5, temperatura de 120 °C, porcentagem de catalisador de 5%. As energias de ativação das esterificações realizadas com e sem catalisador foram de 22,1 kJ mol⁻¹ e 43,6 kJ mol⁻¹, respectivamente. Os parâmetros termodinâmicos das reações de esterificação do ácido oleico empregando o $[\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2]$ foram $\Delta G = -0,29 \text{ kJ mol}^{-1}$ (a 140 °C), $\Delta H = 67,05 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta S = 0,165 \text{ kJ K mol}^{-1}$. O mecanismo de esterificação proposto sugere que a atuação predominante de sítios de Brønsted presentes na superfície do catalisador $[\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2]$ contribui substancialmente para a ocorrência da esterificação do ácido oleico com metanol.

Palavras-chave: lindgrenite, sonoquímica, caracterização, esterificação.

ABSTRACT

The use of petroleum-derived fuels as a major component in the global energy matrix has motivated the search for alternative sources of energy. In this context, biodiesel is a green fuel obtained from renewable sources, capable of totally or partially replacing petroleum diesel. Biodiesel is formed by a mixture of monoalkyl esters obtained mainly by transesterification in the presence of homogeneous catalysts. One of the main obstacles to biodiesel production is the total production cost, commonly associated with the price of the raw material, separation processes of the catalysts from the final product and the formation of soaps as by-products in transesterification. In this sense, in the present work the esterification of oleic acid with methanol was carried out using new heterogeneous catalysts, obtained by low cost methodologies. The $[\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2]$ catalyst was synthesized via sonochemistry at 50 °C temperature for 1 hour. The structural characterization by X-ray diffraction indicated the presence of lindgrenite with monoclinic structure (space group $\text{P}2_1/\text{n}$) for the synthesized sample. The Rietveld refinement of diffraction data for this material revealed the cell parameters $a = 5,3879 \text{ \AA}$, $b = 14,0078 \text{ \AA}$, $c = 5,6058 \text{ \AA}$, $\beta = 98,424^\circ$ and $V = 418,519 \text{ \AA}^3$. The vibrational modes identified by Infrared and Raman spectroscopy corroborate the results obtained in the structural characterization. Scanning electron microscopy images of lindgrenite catalyst revealed the presence of “urchin-like” structures, composed by nanometric plates of $[\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2]$. The catalytic performance of lindgrenite evaluated in the esterification of oleic acid with methanol resulted in conversions greater than 96 % using optimized experimental conditions: molar ratio oleic acid:methanol of 1:5, temperature of 120 °C, weight catalyst percent of 5 %. The activation energies of the esterifications carried out with and without catalyst were $22,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $43,6 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectively. The thermodynamic parameters of the oleic acid esterification reactions using lindgrenite were $\Delta G = -0,29 \text{ kJ mol}^{-1}$ (at 140 °C), $\Delta H = 67,05 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta S = 0,165 \text{ kJ K mol}^{-1}$. The proposed esterification mechanism suggests that the predominant action of Brønsted sites present on the surface of lindgrenite catalyst contributes substantially for the occurrence of oleic acid esterification with methanol.

Keywords: lindgrenite, sonochemistry, characterization, esterification.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Evolução do percentual de biodiesel presente no diesel de petróleo no Brasil. Fontes: ANP e Ministério de Minas e Energia.	24
Figura 2. Produção anual de biodiesel no Brasil. Fonte: ANP.	25
Figura 3. Diminuição das emissões de biodiesel em comparação do diesel de petróleo na Índia. Adaptado de Barnwal e Sharma 2005.	26
Figura 4 Produção do biodiesel via transesterificação e esterificação a partir de diferentes matérias primas, adaptado de Khan e Rathod (2015).	31
Figura 5. Reação geral de esterificação de ácidos graxos. R_1 e R_2 representam grupos alquila.	32
Figura 6. Mecanismo de esterificação catalisada por ácido de Brønsted.	34
Figura 7. Mecanismo de esterificação catalisada por ácido de Lewis.	35
Figura 8. Levantamento realizado sobre o número de artigos publicados no site www.sciencedirect.com a respeito do tema catalisadores heterogêneos na reação de esterificação para produção de biodiesel.	36
Figura 9. Exemplos de célula unitária e <i>cluster's</i> de molibdatos do tipo (a) <i>scheelita</i> ($CaMoO_4$) e (b) <i>wolframita</i> ($NiWO_4$).	37
Figura 10. Célula unitária e <i>clusters</i> presentes na lindgrenite (a) e sua estrutura cristalina, formada por camadas de tetraédricos de $[MoO_4]$ (em destaque) localizadas entre camadas de $[CuO_4(OH)_2]$ octaédricos, representados na cor azul (b).	42
Figura 11. Esquema do procedimento empregado para a síntese do catalisador L-0.	45
Figura 12. Equipamentos utilizados nas reações de esterificação: (a) copo de teflon (20 mL). (b) cilindro de aço inox. (c) conjunto composto pelo reator fechado, recipiente com óleo e chapa de aquecimento e agitação.	48
Figura 13. Delineamento experimental para reações de esterificação do ácido oleico com metanol empregando o catalisador L-0.	49
Figura 14. (a) Difração de raios X e (b) refinamento Rietveld da amostra L-0 sintetizada pelo método sonoquímico a 50 °C por 1 hora.	55
Figura 15. Célula unitária e <i>cluster</i> octaédrico de $[CuO_4(OH)_2]$ gerados a partir do arquivo CIF obtido no refinamento Rietveld da amostra L-0.	57
Figura 16. Isoterma de adsorção de N_2 para a amostra L-0 sintetizada pelo método sonoquímico a 50 °C por 1 h.	59

Figura 17. Espectro de infravermelho da amostra L-0 sintetizada pelo método sonoquímico a 50 °C por 1 hora.	60
Figura 18. Espectros de infravermelho da amostra L-0 pura e após de teste de adsorção de piridina.....	61
Figura 19. Espectro Raman das amostras L-0 sintetizada pelo método sonoquímico a 50 °C por 1 hora.....	63
Figura 20. Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo do catalisador L-0 sintetizado pelo método sonoquímico a 50 °C por 1 h.....	65
Figura 21. Esquema de formação das microestruturas do catalisador $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$	66
Figura 22(a) Efeito do tempo na esterificação do ácido oleico com metanol empregando o catalisador L-0. Condições experimentais: temperatura de 100 °C, porcentagem de catalisador de 5% e razão molar ácido:metanol de 1:20. (b) Efeito da porcentagem de catalisador nas condições experimentais: temperatura de 100 °C, razão molar ácido:metanol de 1:20 e tempo de 5 horas.....	68
Figura 23. Efeito da temperatura na esterificação do ácido oleico na presença e ausência do catalisador L-0. Condições experimentais: razão molar ácido:metanol de 1:20, 5% de catalisador (m/m) e tempo de 5 horas.....	70
Figura 24. Plot de Arrhenius ($\ln k_{ap}$ vs $1/RT$) para as esterificações na presença e ausência do catalisador L-0.	72
Figura 25. Gráfico de $1/T$ versus $-\text{Rln}K_{eq}$ para a esterificação do ácido oleico realizadas com o catalisador L-0.	74
Figura 26. Efeito da razão molar ácido oleico:metanol na esterificação do ácido oleico com metanol empregando o catalisador L-0. Condições experimentais: temperatura de 120 °C, porcentagem de catalisador de 5% e tempo de 5 horas.	76
Figura 27. Reutilização do catalisador L-0 na esterificação do ácido oleico com metanol nas condições experimentais otimizadas: temperatura de 120 °C, razão molar ácido oleico:metanol de 1:5, porcentagem de catalisador de 5 % (m/m) e tempo de reação de 5 horas.....	77
Figura 28. Mecanismo proposto para reação de esterificação do ácido oleico com metanol catalisada pelo $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Emissões percentuais dos combustíveis B20 e B100 em relação do diesel de petróleo puro, adaptado de Silva e Freitas (2008).	27
Tabela 2. Fatores que influenciam no custo de produção do biodiesel no Brasil. Adaptado de Osaki e Batalha (2011).	28
Tabela 3. Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel (B100) no Brasil no período 2013-2018. Fonte: ANP (2019).	28
Tabela 4. Principais ácidos graxos presentes no óleo de soja.....	29
Tabela 5. Parâmetros físico-químicos para o biodiesel segundo a ANP, ASTM e EN.....	30
Tabela 6. Molibdatos de cobre na forma de minerais com ocorrência natural.....	40
Tabela 7. Parâmetros cristalográficos de hidroximolibdatos de ocorrência natural.	41
Tabela 8. Métodos de síntese de nanopartículas de lindgrenite na literatura.	42
Tabela 9. Lista de reagentes utilizados.	44
Tabela 10. Descrição dos parâmetros utilizados na avaliação da qualidade do refinamento estrutural pelo método Rietveld.....	46
Tabela 11. Planejamento de experimentos utilizado na esterificação do ácido oleico com metanol empregando o catalisador L-0.	50
Tabela 12. Valores de parâmetros de rede (a , b , c e ângulo β), volume de célula unitária (V), qui-quadrado (χ^2) e goodnes of fit (S) obtidos no refinamento Rietveld da amostra L-0.....	56
Tabela 13. Fator ocupacional, parâmetro térmico anisotrópico e posições atômicas (x , y e z) e parâmetros R (R_{wp} , R_{Bragg} e R_p) resultantes do refinamento estrutural da amostra L-0.	56
Tabela 14. Diâmetro médio de cristalito e condições de síntese da amostra L-0 em comparação com a literatura.....	58
Tabela 15. Resultados das medidas de BET da amostra L-0 comparativamente aos da literatura.....	59
Tabela 16. Bandas observadas no espectro de infravermelho da amostra L-0 comparativamente às correspondentes para a lindgrenite em diferentes trabalhos.	61
Tabela 17. Bandas observadas no espectro de infravermelho da amostra L-0 após teste com piridina comparativamente às bandas reportadas na literatura.	62
Tabela 18. Posições dos picos ou modos Raman ativos da amostra L-0 comparativamente aos da lindgrenite $[Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2]$ na literatura.....	64
Tabela 19. Catalisadores, tipos de substratos (ácido/óleo), razão molar ácido ou óleo:álcool, temperatura ($^{\circ}C$) e conversão a metil ésteres no presente estudo e na literatura.....	71

Tabela 20. Constantes de velocidade (k) para reações de esterificação não catalisadas e catalisadas com L-0 em diferentes temperaturas.	71
Tabela 21. Comparativo da energia de ativação para reações de esterificação do ácido oleico empregando como catalisador a lindgrenite e outros catalisadores.....	73
Tabela 22. Constantes de equilíbrio (Keq) das reações de esterificação em diferentes temperaturas empregando o catalisador L-0.....	74
Tabela 23. Parâmetros termodinâmicos deste trabalho comparativamente aos reportados na literatura.....	75

LISTA DE ABREVIATURAS

AGL	–	Ácidos Graxos Livres
ANP	–	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	–	<i>American Society for Testing Materials</i>
BET	–	Brunauer – Emmett – Teller
BJH	–	Barrett-Joyner-Halenda
B10	–	Mistura contendo 10% em volume de biodiesel em óleo diesel
B100	–	Biodiesel puro
B20	–	Mistura contendo 20% em volume de biodiesel em óleo diesel
B5	–	Mistura contendo 5% em volume de biodiesel em óleo diesel
CIF	–	<i>Crystallographic Information File</i>
CP	–	Coprecipitação
DRX	–	Difração de Raios X
EN	–	<i>European Standards</i>
ICSD	–	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
IEA	–	<i>International Energy Agency</i>
IUPAC	–	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
MEV	–	Microscopia Eletrônica de Varredura
PNPB	–	Programa Nacional de Produção de Biodiesel
PROÁLCOOL	–	Programa Nacional do Alcool
SONAR	–	<i>Sound Navigation And Ranging</i>
SQ	–	Sonoquímico

LISTA DE SÍMBOLOS

$^{\circ}$	–	Grau
a, b e c	–	Parâmetros de rede da célula unitária
E_a	–	Energia de ativação
ΔG	–	Variação da energia livre de Gibbs
ΔH	–	Variação de entalpia
ΔS	–	Variação de entropia
K_{eq}		Constante de equilíbrio para reação de esterificação
T	–	Temperatura
t	–	Tempo
V	–	Volume da célula unitária
α, β e γ	–	Ângulos da célula unitária
λ	–	Comprimento de onda
ν	–	Frequência
θ	–	Teta

LISTA DE UNIDADES

°C	–	Graus Celsius
cm ⁻¹	–	Número de onda
h	–	Hora
Hz	–	Hertz
J	–	Joule
K	–	Kelvin
L	–	Litro
m ³	–	Metros cúbicos
mA	–	Miliampere
min	–	Minuto
mL	–	Mililitro
nm	–	Nanômetro
ppm	–	Partes por milhão
rpm	–	Rotações por minuto
s	–	Segundo
V	–	Volt
W	–	Watt

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	19
2.1. Geral	19
2.2. Específicos	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1. Matriz Energética	20
3.2. Biocombustíveis	21
3.3. Biodiesel	23
3.3.1. Aspectos Históricos	23
3.3.2. Aspectos Ambientais	25
3.3.3. Aspectos Econômicos	27
3.3.4. Matéria-Prima	28
3.3.5. Processos de Obtenção do Biodiesel	29
3.3.6. Transesterificação	31
3.3.7. Esterificação	31
3.3.8. Catálise na Obtenção do Biodiesel	32
3.3.9. Catálise Homogênea	33
3.3.10. Catálise Heterogênea	33
3.4 Molibdatos	36
3.4.1. Propriedades e Aplicações dos Molibdatos	36
3.4.2. Molibdato de Cobre	38
3.4.3. Hidroximolidatos de Cobre	40
3.4.4. Lindgrenite	41
3.5. Sonoquímica	43
4. MATERIAIS E MÉTODOS	44
4.1. Reagentes	44

4.2. Obtenção dos Catalisadores.....	44
4.2.1. Síntese da Lindgrenite.....	44
4.3. Caracterização do Catalisador.....	45
4.3.1. Difração de Raios X.....	45
4.3.2 Refinamento Rietveld.....	45
4.3.3. Área Superficial Específica (BET) e Diâmetro de Poro (BJH).....	46
4.3.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier... 	47
4.3.5. Teste de Adsorção de Piridina.....	47
4.3.6. Espectroscopia Raman.....	47
4.3.7. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.....	47
4.5 Reações de Esterificação do Ácido Oleico.....	48
4.5.1. Ensaio Catalítico.....	48
4.5.2. Energia de Ativação.....	50
4.5.3. Estudo Termodinâmico.....	51
4.6. Caracterização dos Produtos de Esterificação.....	52
4.6.1. Índice de Acidez.....	52
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
5.1. Caracterização do Catalizador L-0.....	54
5.1.1. Difração de Raios X e Refinamento Rietveld.....	54
5.1.2. Área Superficial Específica (BET) e Diâmetro de Poro (BJH).....	58
5.1.3. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.....	60
5.1.4. Espectroscopia Raman.....	62
5.1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo.....	64
5.2. Ensaio Catalítico Empregando o Catalisador L-0.....	67
5.2.1. Influência da Porcentagem de Catalisador e do Tempo de Reação.....	67
5.2.2. Influência da Temperatura.....	69
5.2.3. Energia de Ativação.....	71

5.2.4. Estudo Termodinâmico	73
5.2.5. Influência da Razão Molar Ácido:Metanol	75
5.2.6. Ciclos de Reuso	76
5.2.7. Mecanismo Catalítico Proposto	77
6. CONCLUSÃO	80
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda energética mundial somada às políticas de diminuição do consumo de combustíveis fósseis têm motivado a realização de pesquisas direcionadas ao desenvolvimento e otimização de combustíveis obtidos a partir de fontes renováveis. Nesse contexto, o biodiesel apresenta-se como um promissor substituto ao diesel do petróleo, por exibir desempenho similar em motores a combustão e gerar reduzida emissão de gases poluentes, em especial o dióxido de carbono (CO₂) (DI SERIO *et al.*, 2010).

O biodiesel consiste em uma mistura de ésteres monoalquílicos, que podem ser obtidos por meio da transesterificação de óleos e gorduras e também via esterificação de ácidos graxos. Nesse caso, a esterificação consiste na reação desses ácidos com álcoois de cadeia curta, como metanol ou etanol, na presença de catalisadores ácidos homogêneos, como ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido clorídrico (HCl), ácido fosfórico (H₃PO₄), ácido fluorídrico (HF) e ácido *p*-toluenossulfônico (C₇H₈O₃S) (BORGES e DÍAZ, 2012). Esses catalisadores, entretanto, encontram-se na mesma fase dos reagentes (líquido), o que dificulta a etapa de purificação do produto final e eleva os custos de produção. Além disso, são corrosivos e possuem elevado poder de degradação ambiental (NASCIMENTO *et al.*, 2011a).

Por outro lado, os catalisadores ácidos heterogêneos são alternativamente viáveis e vantajosos na obtenção de biodiesel por esterificação. Eles são normalmente sólidos pouco corrosivos e com baixa toxicidade, o que contribui para a minimização dos impactos ambientais, são fáceis de separar dos produtos e podem ser reutilizados, o que possibilita a redução dos custos do processo (MAT *et al.*, 2012).

Dentre os diversos tipos de catalisadores heterogêneos, os molibdatos são óxidos inorgânicos semicondutores amplamente reportados devido às suas promissoras aplicações em catálise, fotoquímica, sensores e outros (PAVANI e RAMANAN, 2005).

Na ampla classe dos molibdatos, a Lindgrenita é um mineral incomum de molibdato de cobre de ocorrência natural, com fórmula química [Cu₃(MoO₄)₂(OH)₂] (BAO *et al.*, 2006). Até o presente momento não há registros na literatura descrevendo a utilização do [Cu₃(MoO₄)₂(OH)₂] como catalisador na obtenção do biodiesel via esterificação. Desse modo, o presente trabalho consistiu na síntese caracterização estrutural e morfológica da lindgrenite, bem como na avaliação da performance catalítica desse material na esterificação do ácido oleico.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Sintetizar o $[\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2]$ pelo método de sonicação química, caracterizar e avaliar a sua performance catalítica na esterificação do ácido oleico.

2.2. Específicos

- Sintetizar o $[\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2]$ pelo método de sonicação química à temperatura de 50 °C por 1 h;
- Caracterizar estrutural e morfológicamente a lindgrenite empregando as técnicas analíticas: (i) Área Superficial Específica e Porosidade – método BET; (ii) Difração de Raios X (DRX), método do pó; (iii) Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier; (iii) Espectroscopia Raman e (iv) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Realizar o refinamento estrutural a partir dos dados de DRX do $[\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2]$, por meio do método de Rietveld, utilizando o FullProf Suite Program (3.0.0), software de domínio público;
- Avaliar as propriedades catalíticas do $[\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2]$ na esterificação do ácido oleico e otimizar os parâmetros de reação: temperatura, razão molar ácido:metanol, porcentagem em massa de catalisador em relação ao ácido e tempo de reação;
- Determinar a energia de ativação e o estudo termodinâmico da reação de esterificação e avaliar o ciclo de reuso do $[\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2]$.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na presente revisão bibliográfica foi dado enfoque aos principais temas relacionados ao título deste trabalho, iniciando pela descrição dos aspectos gerais relativos à matriz energética mundial e aos biocombustíveis. Seguindo a abordagem sobre o biodiesel, sua definição, aspectos históricos e principais rotas de obtenção, de modo especial o processo de esterificação. E por fim, a descrição do uso do catalisador $[Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2]$ como proposta de aperfeiçoamento do processo esterificação do ácido oleico.

3.1. Matriz Energética

O desenvolvimento socioeconômico proporcionado pelos significativos avanços científicos e tecnológicos alcançados pelo homem tem como principais consequências o aumento da degradação ambiental e a elevação da demanda energética global. Desde o início do século XX, a base do fornecimento de energia global tem sido dominada pelos combustíveis fósseis, como carvão, gás e petróleo (STEEVES e OURIQUES, 2016). Entretanto, esses recursos são objeto de crescentes tensões geopolíticas, além de serem de natureza finita e altamente poluente (COSTA *et al.*, 2019; SINGH *et al.*, 2019). Segundo a Agência Internacional de Energia (IEA, do inglês *International Energy Agency*), cerca de 25% dos gases do efeito estufa liberados para a atmosfera são gerados em motores à combustão (ANGUEBES-FRANSESCHI *et al.*, 2019).

A demanda mundial de energia primária tem observado crescimento anual à taxa média de 1,8% desde 2005 (SINGH *et al.*, 2019). Essa elevação de consumo, somada à alta nos preços dos derivados de petróleo gerada pela diminuição da disponibilidade desse recurso nas reservas, tem impulsionado a busca por fontes alternativas de energia (MEDEIROS *et al.*, 2019). Para que estas fontes possam substituir o petróleo de modo eficaz é necessário que satisfaçam critérios como sustentabilidade, viabilidade econômica e outros (SINGH *et al.*, 2019; YUSUF *et al.*, 2011).

Há diversas fontes de energia satisfazem o critério de sustentabilidade e geralmente seus processos de produção de energia baseiam-se em tecnologia eólica, solar, geotérmica e outras (YUSUF *et al.*, 2011). Porém, poucas dessas fontes são viáveis economicamente, por conta do elevado custo de produção e do baixo rendimento, comparado ao dos combustíveis de origem fóssil (GLAUDE *et al.*, 2010; YUSUF *et al.*, 2011).

Nesse contexto, diversos estudos sugerem que os biocombustíveis constituem a alternativa que satisfaz mais adequadamente os critérios necessários à eficiente substituição parcial ou total dos combustíveis derivados de petróleo (DARDA *et al.*, 2019; SINGH *et al.*, 2019; YUSUF *et al.*, 2011). Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) os biocombustíveis podem substituir, de modo total ou parcial, os combustíveis derivados de petróleo e gás natural (combustíveis fósseis) em motores movidos a combustão¹.

Vários países da União Europeia, Estados Unidos, Brasil, e Japão implementaram legalmente a substituição parcial de combustíveis fósseis por meio da utilização comercial de blendas, que consistem em misturas de combustíveis compostas por biocombustíveis e gasolina ou biocombustíveis e diesel em porcentagens específicas (CHANG e SU, 2010).

3.2. Biocombustíveis

Os biocombustíveis são definidos como combustíveis não fósseis obtidos a partir da biomassa (CASAS-GODOY *et al.*, 2020). Etanol, biogás e biodiesel são biocombustíveis de grande destaque na literatura (ACHINAS *et al.*, 2017; BARNWAL; SHARMA, 2005). O elevado interesse pelos biocombustíveis possui muitas origens, as quais variam entre os países e alteram-se ao longo do tempo, sendo as principais: (i) minimizar a dependência externa do petróleo; (ii) reduzir os efeitos prejudiciais ao ambiente, resultantes das emissões veiculares poluentes em grandes cidades e (iii) controlar o volume de gases do efeito estufa na atmosfera (NIGAM e SINGH, 2011).

Do ponto de vista ambiental, um ponto chave para o sucesso de um combustível alternativo é a relação entre a quantidade de gases poluentes emitidos durante a combustão desse combustível e a quantidade liberada na queima de combustíveis fósseis (NIGAM e SINGH, 2011). Nessa perspectiva, sabe-se que o balanço de carbono apresentado pelos biocombustíveis difere significativamente daquele associado aos combustíveis fósseis. Balanço de carbono, nesse contexto, refere-se à contabilização da quantidade desse elemento que entra e sai em seu ciclo biogeoquímico (CARDOSO, A. A. *et al.*, 2008).

¹ Informação disponível em: <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis>. Acessado em 13/02/2020.

Tanto no biocombustível quanto no diesel do petróleo, o carbono liberado encontra-se na forma de gás carbônico (CO₂), porém a matéria prima utilizada na produção de biocombustíveis provém de fontes renováveis. O termo fonte renovável indica que a matéria prima utilizada na produção de determinado combustível, nesse caso os biocombustíveis, provém de fontes naturais, a biomassa. Essa é renovada a cada safra como produto da fotossíntese, ou seja, esse tipo de matéria prima não se encontra disponível em grandes e finitas reservas subterrâneas (CARDOSO, A. A. *et al.*, 2008).

Os combustíveis fósseis são extraídos do subsolo e sua combustão faz com que uma parte do CO₂ liberado seja utilizado pelas florestas durante o processo da fotossíntese e a outra acumule-se na atmosfera. Nesse caso diz-se que o balanço de carbono é positivo para a atmosfera. Por outro lado, a matéria prima utilizada na obtenção de biocombustíveis é de origem vegetal e o carbono liberado na forma de CO₂ é novamente fixado pelos vegetais durante a fotossíntese. Diz-se, então, que os biocombustíveis apresentam balanço igual a zero para o carbono. Devido principalmente à sua matéria prima e ao seu balanço de carbono, os biocombustíveis são considerados combustíveis renováveis (CARDOSO, A. A. *et al.*, 2008).

Do ponto de vista socioeconômico, os benefícios decorrentes da produção de biocombustíveis incluem a movimentação da economia e a geração de empregos, de modo especial para trabalhadores da zona rural. Apesar disso, a produção da matéria-prima dos biocombustíveis em larga escala põe em risco a segurança alimentar da população, visto que a elevada produção pode substituir parte da produção agrícola de alimentos, promovendo, conseqüentemente, a redução da disponibilidade e do acesso a esses alimentos (RUTHERFORD, 2016).

Além do aspecto socioeconômico a ser considerado no tema da produção de biocombustíveis, tem-se também a questão da poluição ambiental em nível local (grandes e pequenos centros urbanos) promovida pela queima desses combustíveis. Nessa temática, alguns estudos apontam que a utilização de biocombustíveis resultam num ligeiro aumento das emissões de gases NO_x ($x = 1$ e/ou 2) NO e NO₂), em comparação às emissões dos combustíveis de petróleo (DANDU e NANTHAGOPAL, 2019; HOEKMAN e ROBBINS, 2012; GLAUDE *et al.*, 2010). Os gases NO_x são poluentes de caráter regional ou local e causam problemas como acidificação pluvial e doenças respiratórias (D'AGOSTO *et al.*, 2015; MOFIJUR *et al.*, 2013; ATABANI *et al.*, 2012; HOEKMAN e ROBBINS, 2012).

Desse modo, os biocombustíveis podem ser convenientemente denominados combustíveis renováveis, tomando como parâmetro norteador da classificação a origem da matéria prima. Entretanto, tais combustíveis não podem ser considerados combustíveis limpos, no sentido de serem benéficos ao meio ambiente, pois contribuem para pequena elevação da emissão de poluentes locais (HOEKMAN e ROBBINS, 2012; CARDOSO, A. A. *et al.*, 2008). Apesar dos grandes desafios a serem superados na produção dos biocombustíveis, ainda assim esses combustíveis mostram-se menos prejudiciais ao meio ambiente que os combustíveis de origem fóssil (DARDA *et al.*, 2019).

3.3. Biodiesel

3.3.1. Aspectos Históricos

Com a crise do petróleo em 1973, tornou-se clara a necessidade de buscar alternativas menos poluentes para substituir os combustíveis fósseis na matriz energética mundial. O início da busca pela substituição dos combustíveis derivados do petróleo por combustíveis renováveis foi motivado por questões ambientais e principalmente econômicas, dada a alta substancial nos preços do barril do petróleo no mercado internacional (RUTHERFORD, 2016).

Nesse contexto, o governo federal brasileiro criou, por meio do decreto nº 76.593 de 1975, o Programa Nacional do Álcool (PROÁLCOOL), com o objetivo de diminuir as importações de petróleo e atender as necessidades do mercado interno e externo, lançando veículos movidos a etanol (RUTHERFORD, 2016; SILVA e FREITAS, 2008; SUAREZ e MENEGHETTI, 2007).

Em 1980, foi registrada pelo professor Dr. Exedito Parente, da Universidade Federal do Ceará, a primeira patente brasileira relativa ao processo de produção de biodiesel, cuja obtenção deu-se via transesterificação de frutos e sementes de oleaginosas². Em 2004 foi criado oficialmente o Programa Nacional de Produção de Biodiesel (PNPB), que teve sua regulamentação estabelecida pela Lei 11.097 de 2005. Esse programa determinou a obrigatoriedade do uso de 2% de biodiesel misturado ao diesel (combustível denominado B2)

² A patente nº PI 8007957, pode ser consultada no endereço eletrônico do Instituto Nacional da Propriedade Industrial do Ministério da Economia: <https://gru.inpi.gov.br/pePI/servlet/PatenteServletController>.

a partir de 2008 e de 5% (B5) em 2010 (RUTHERFORD, 2016). Em 2020, esse percentual encontra-se na faixa de 12% (Figura 1).

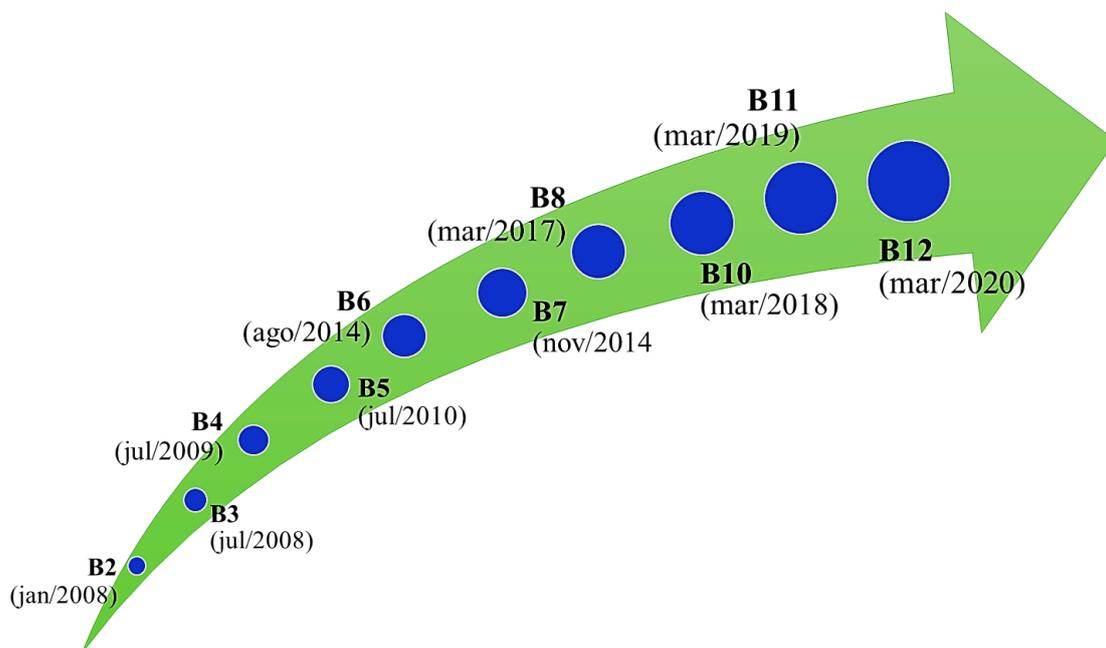


Figura 1. Evolução do percentual de biodiesel presente no diesel de petróleo no Brasil. Fontes: ANP e Ministério de Minas e Energia.³

Com a implementação do PNPB, foram adicionados à política de biocombustíveis importantes aspectos sociais ausentes no PROÁLCOOL, que consistiam no incentivo à agricultura familiar por meio da definição de impostos diferenciados para o pequeno produtor, a depender da origem de matéria prima, sendo as regiões Norte e Nordeste contempladas com os maiores descontos (LEITE e LEAL, 2007).

Conforme levantamento realizado pela ANP, a produção brasileira de biodiesel em 2009 foi de 1.608.448 m³ e em 2019 atingiu a marca de 5.898.846 m³ (Figura 2). O crescimento contínuo da produção de biodiesel no Brasil demonstra a importância desse biocombustível no cenário energético nacional e enfatiza a necessidade da realização de pesquisas para o desenvolvimento e aperfeiçoamento dos processos relacionados a essa produção.

³ Dados disponíveis nos endereços eletrônicos: <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel> e <http://www.mme.gov.br/web/guest/conselhos-e-comites/cnpe/resolucoes>. Acessados em 20/02/2020.

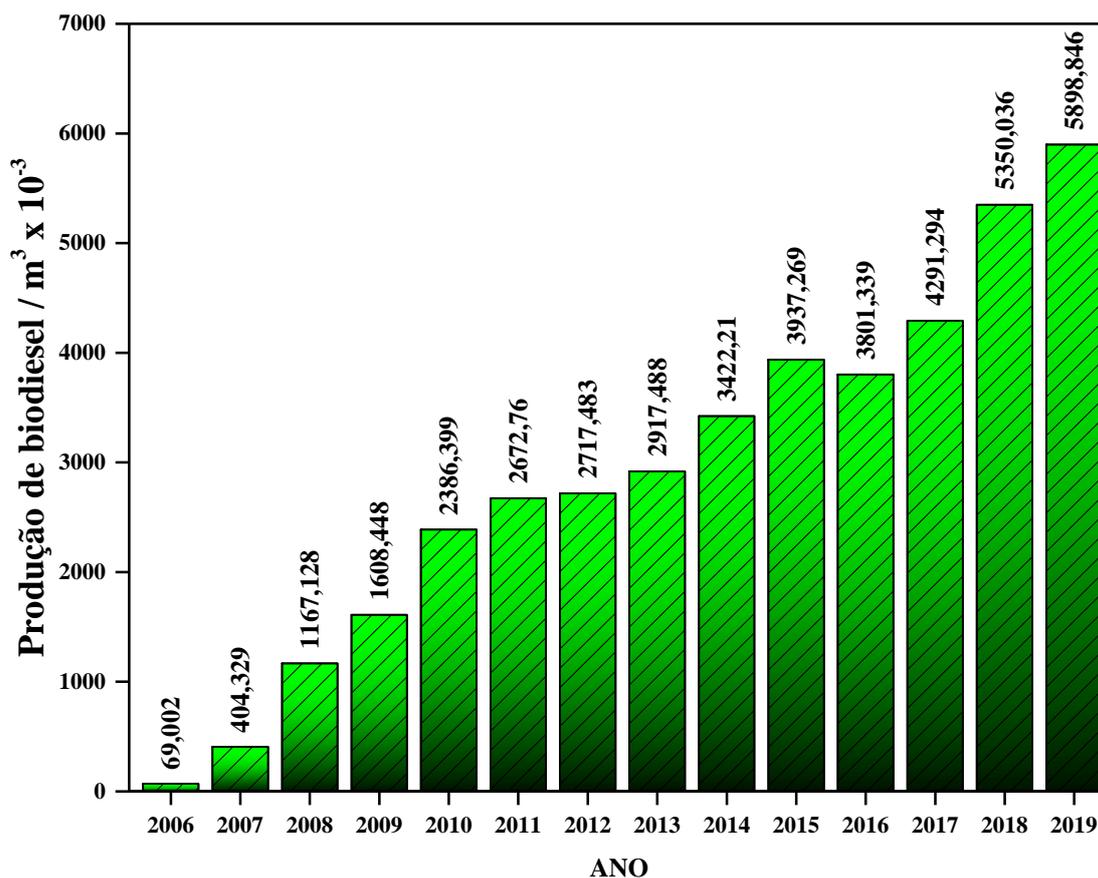


Figura 2. Produção anual de biodiesel no Brasil. Fonte: ANP⁴.

Com a elevação da produção nacional do biodiesel, surge a preocupação com os possíveis impactos ambientais gerados pela utilização em larga escala desse biocombustível. Embora renovável, o biodiesel, assim como a maioria dos combustíveis (fósseis ou não), não pode ser considerado limpo ou benéfico ao meio ambiente. Apesar disso, a literatura aponta que o biodiesel apresenta diversas vantagens em relação ao diesel do petróleo, no tocante à questão ambiental (MIRHASHEMI e SADRNI, 2020; RUTHERFORD, 2016; CARDOSO *et al.*, 2008;).

3.3.2. Aspectos Ambientais

A reduzida emissão de gases poluentes apresentada pelo biodiesel em relação ao diesel do petróleo é uma vantagem chave associada à utilização desse biocombustível. Barnwal e Sharma (2005) analisaram a emissão desses gases comparando a combustão entre o óleo diesel de petróleo e o biodiesel. A Figura 3 apresenta os dados obtidos pelos autores, dos

⁴ Dados disponíveis em: <http://www.anp.gov.br/dados-estatisticos>. Acessado em 20/02/2020.

quais podem-se destacar a eliminação total do dióxido de enxofre (SO₂) e a redução de monóxido de carbono (CO) de cerca 50% exibida pelo biodiesel.

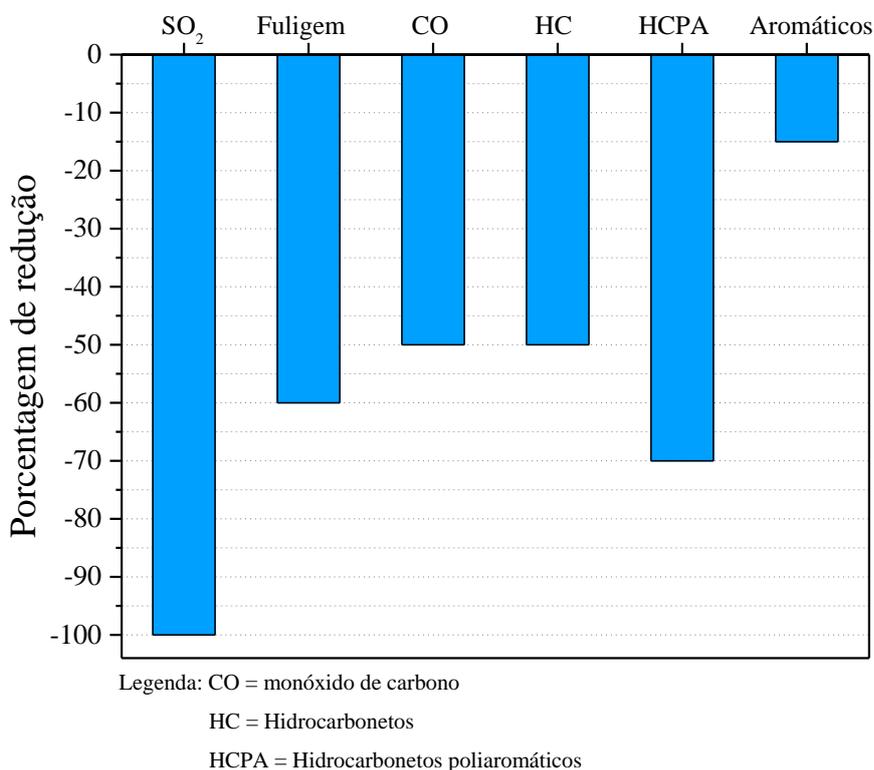


Figura 3. Diminuição das emissões de biodiesel em comparação do diesel de petróleo na Índia. Adaptado de Barnwal e Sharma 2005.

Para as misturas de combustíveis compostas por biodiesel e diesel em diferentes proporções, também se verifica a redução da emissão da maior parte dos poluentes. Em estudo realizado por Silva e Freitas (2008), reportou-se que a emissão de CO₂ pelo B20 e pelo B100 foram 15,7% e 77,7% inferiores que as do diesel puro (Tabela 1). No que refere-se aos gases NO_x ($x = 1$ e/ou 2) e ao ácido clorídrico (HCl), o estudo relatou que houve aumento das emissões desses compostos no combustível B20, porém menos pronunciado que o verificado para o B100 (biodiesel puro) (SILVA e FREITAS, 2008).

Tabela 1. Emissões percentuais dos combustíveis B20 e B100 em relação do diesel de petróleo puro, adaptado de Silva e Freitas (2008).

Emissões	B20	B100
	%	
CO ₂	- 15,7	- 77,7%
NO _x	+ 2,6	+ 13,3
HCl	+ 2,8	+ 13,6

Legenda: NO_x (x = 1 e/ou 2; NO e/ou NO₂)

Em estudo realizado por Mirhashemi e Sadrnia (2020), verificou-se que as emissões de gases NO_x por motores de combustão interna dependem tanto das condições operacionais do motor quanto das características do combustível. Segundo os autores, grande parte das blendas apresenta menor emissão de NO_x em relação ao biodiesel puro e, além disso, a utilização de blendas ternárias tem se mostrado bastante efetiva na redução da emissão desses gases.

3.3.3. Aspectos Econômicos

A comercialização do biodiesel ainda encontra alguns obstáculos que diminuem sua viabilidade econômica frente ao diesel do petróleo. Os desafios enfrentados pelo programa brasileiro de biodiesel quanto ao custo de produção estão ligados à tecnologia de produção, questões agronômicas e fatores de infraestrutura (Tabela 2) (OSAKI e BATALHA, 2011).

Segundo Silva e Oliveira (2014), os custos associados à matéria-prima representam cerca de 70% do custo total de produção do biodiesel. Dessa forma, a escolha adequada do material precursor para a síntese do biodiesel é importante, visto que reflete fortemente no preço final do produto.

Tabela 2. Fatores que influenciam no custo de produção do biodiesel no Brasil. Adaptado de Osaki e Batalha (2011).

Âmbito Tecnológico	Âmbito Agrícola	Âmbito de Infraestrutura
Estabilidade dos aditivos	Zoneamento de produção sustentável de oleaginosas	Produção e distribuição
Otimização do processo industrial	Financiamento para cultivo de oleaginosas	
Avaliação da qualidade dos gases emitidos por veículos que utilizem o biodiesel	Garantia de incentivos fiscais aos produtores de matéria-prima	
Novos usos para a glicerina	Desenvolvimento de novas culturas de oleaginosas com foco no aumento da produtividade	

3.3.4. Matéria-Prima

Dentre os diversos tipos de óleos vegetais empregados como matéria prima para a produção do biodiesel, o óleo de soja é responsável por cerca de 70% da produção de óleo brasileira para fins de obtenção desse biocombustível no período de 2013 a 2018 (Tabela 3).

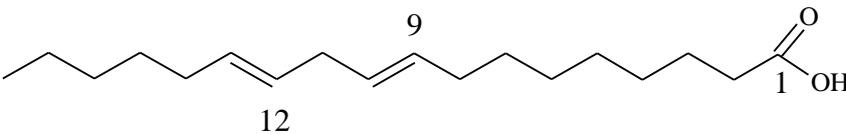
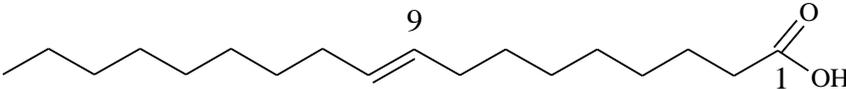
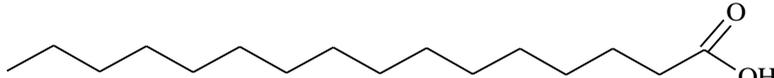
Tabela 3. Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel (B100) no Brasil no período 2013-2018. Fonte: ANP (2019).

Matéria-prima	Utilização na produção de biodiesel (B100)/m ³					
	2013	2014	2015	2016	2017	2018-2020
<i>Óleo de soja</i>	2.231.464	2.625.558	3.061.027	3.020.819	3.072.446	3.703.066
<i>Óleo de algodão</i>	64.359	76.792	78.840	39.628	12.426	49.175
<i>Gordura animal</i>	578.428	675.861	738.920	622.311	720.935	860.194
<i>Outros</i>	46.756	37.255	60.086	134.297	483.544	691.197
Total	2.921.006	3.415.467	3.938.873	3.817.055	4.289.351	5.303.632

Quanto à presença de ácidos graxos, estudo realizado por Woodfield e Harwood (2017), aponta que o óleo de soja é composto majoritariamente pelos ácidos linoleico (53%), oleico (24%) e palmítico (11%) (Tabela 4). Dentre estes, o ácido oleico também pode ser encontrado em óleos vegetais não comestíveis, como os obtidos a partir das espécies *Jatropha Curcas* (MARTÍNEZ *et al.*, 2014) e *Sapindus mukorossi* (ATABANI *et al.*, 2013).

Estruturalmente, a molécula do ácido oleico é constituída por uma cadeia composta por 18 carbonos, contendo uma insaturação entre os carbonos 9 e 10, sendo por essa razão também descrita por meio do código C18:1 (WOODFIELD e HARWOOD, 2017).

Tabela 4. Principais ácidos graxos presentes no óleo de soja.

Ácido Graxo	Código	Estrutura Química
Linoleico	C18:2	
Oleico	C18:1	
Palmítico	C16:0	

Nos trabalhos de Costa e colaboradores (2019) e Martínez e colaboradores (2014), são reportados estudos empregando o ácido oleico como matéria prima no processo de obtenção do biodiesel, dada disponibilidade desse ácido graxo tanto em óleos vegetais comestíveis quanto naqueles não comestíveis. Uma vez que pode ser obtido a partir de óleos vegetais não comestíveis, o emprego desse ácido orgânico reduz a possibilidade de concorrência entre a produção de alimentos e de matéria prima para a produção do biodiesel (COSTA *et al.*, 2019).

3.3.5. Processos de Obtenção do Biodiesel

O biodiesel é definido como um combustível biodegradável, constituído por uma mistura de ésteres monoalquílicos de cadeia longa, derivado de fontes renováveis (óleos vegetais e gordura animal), obtido convencionalmente por meio do processo de transesterificação (SINGH *et al.*, 2019).

O biodiesel é considerado um dos mais promissores biocombustíveis da atualidade e pode ser utilizado puro ou misturado ao diesel do petróleo sem a necessidade de significativas modificações estruturais nos motores de compressão (SINGH *et al.*, 2019).

Para que seja comercializado, o biodiesel precisa atender a especificações contendo parâmetros físico-químicos que devem estar presentes nesse combustível para garantir sua adequação às normas de utilização (MAHLIA *et al.*, 2020; DIAS *et al.*, 2014). A Tabela 5 apresenta algumas especificações segundo as normas do Brasil (ANP), dos Estados Unidos (ASTM) e da União Européia (EN).

Tabela 5. Parâmetros físico-químicos para o biodiesel segundo a ANP, ASTM e EN.

Característica	Unidades	Limite		
		ANP ⁵	ASTM ⁶	EN ⁷
<i>Ponto de fulgor (mín.)</i>	°C	100,0	130	101
<i>Viscosidade cinemática a 40 °C</i>	mm ² /s	3,0 a 6,0	1,9 a 6,0	3,5 a 5,0
<i>Índice de acidez (máx.)</i>	mg KOH/g	0,50	0,5	0,5
<i>Glicerol livre (máx.)</i>	% massa	0,02	0,02	0,02
<i>Monoglicerol (máx.)</i>	% massa	0,7	-	0,8
<i>Número Cetano (máx.)</i>	-	-	47	51
<i>Glicerol total (máx.)</i>	% massa	0,25	0,24	0,25

Legenda: máx. - máximo; mín. - mínimo; ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis; ASTM - American Society for Testing Materials; EN – European standards.

Os métodos de obtenção de biodiesel na literatura incluem o craqueamento térmico (pirólise) (RAMKUMAR e KIRUBAKARAN, 2016), microemulsões (YUSUF *et al.*, 2011), transesterificação (MA e HANNA, 1999) e esterificação (ZABETI *et al.*, 2009). Nessa perspectiva, a transesterificação e a esterificação têm sido bastante reportadas como metodologias por meio das quais o biodiesel obtido apresenta características físico-químicas bastante concordantes com os padrões estabelecidos nas normas ANP, ASTM e EM (COSTA *et al.*, 2019; YUSUF *et al.*, 2011). A relação entre essas metodologias é apresentada na Figura 4.

⁵ Especificações ANP consultadas: resoluções nº 45 de 25/08/2014 e nº 798 de 01/08/2019.

⁶ Especificação ASTM consultada: D6751.

⁷ Especificação EN consultada: 14214.

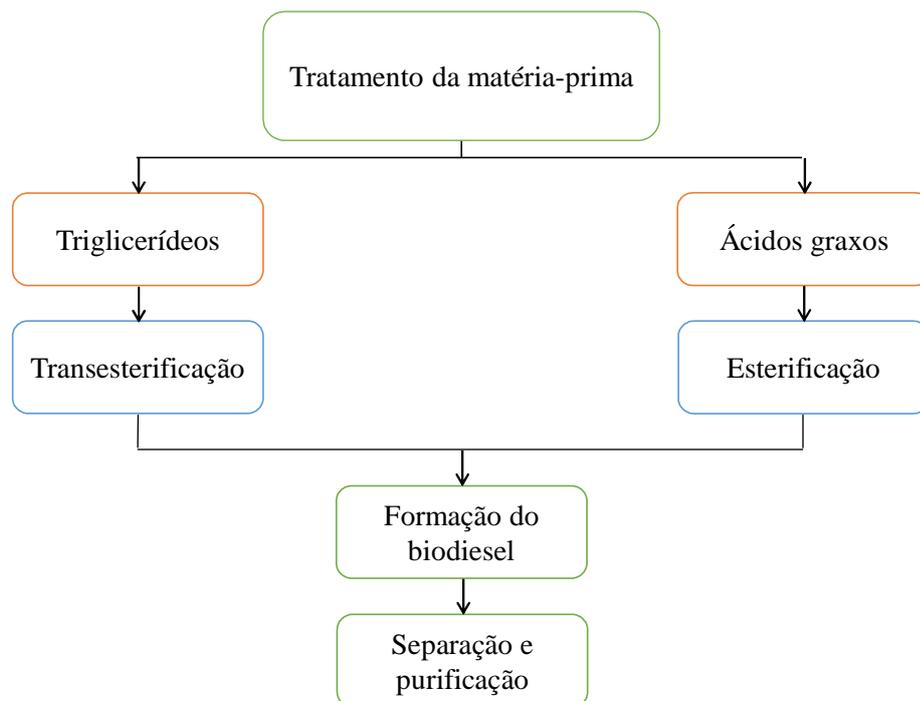


Figura 4 Produção do biodiesel via transesterificação e esterificação a partir de diferentes matérias primas, adaptado de Khan e Rathod (2015).

3.3.6. Transesterificação

A transesterificação, também chamada de alcoolize, consiste na reação reversível de óleos ou gorduras com etanol ou metanol para formar biodiesel e glicerol. Na reação global, os triglicerídeos são convertidos em biodiesel por meio da reação com um álcool de cadeia curta em três etapas reacionais reversíveis, tendo como intermediários monoglicerídeos e diglicerídeos (Equações 1, 2 e 3) (CHOUHAN e SARMA, 2011; LÔBO *et al.*, 2009).



3.3.7. Esterificação

A esterificação é uma reação reversível entre um ácido orgânico e um álcool para produzir ésteres e água (Figura 5). Na reação, um grupo hidroxila (–OH) do ácido carboxílico

é substituído por um radical alcoxila (–OR) de um álcool de baixo peso molecular (KHAN e RATHOD, 2015).

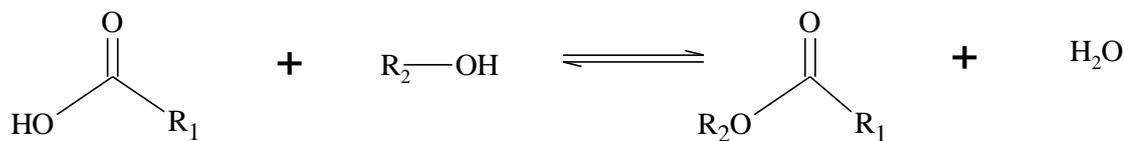


Figura 5. Reação geral de esterificação de ácidos graxos. R₁ e R₂ representam grupos alquila.

A formação dos ésteres está diretamente relacionada a parâmetros reacionais como temperatura, qualidade da matéria-prima, razão molar álcool:ácido graxo e concentração e tipo de catalisador. Normalmente a esterificação é um processo lento, de modo que se faz necessária a adição de um catalisador para acelerar o processo, reduzindo custos. Além disso, é um processo reversível que obedece o princípio de Le Chatelier, e por isso normalmente adiciona-se álcool em excesso para garantir que o equilíbrio estará deslocado no sentido da formação dos produtos, nesse caso ésteres monoalquílicos e água (BORGES e DÍAZ, 2012). No tocante aos álcoois empregados na obtenção do biodiesel via esterificação, o metanol é geralmente o mais utilizado, por ser mais disponível industrialmente e de baixo custo (MA e HANNA, 1999).

Uma importante vantagem em se produzir biodiesel via esterificação é a possibilidade de aproveitamento de matérias-primas com alto teor de ácidos graxos livres (AGL). Matérias-primas com essa característica podem ser de baixo custo, o que contribui para a diminuição dos custos totais de produção. Desse modo, podem ser utilizados subprodutos industriais e resíduos de biomassa, como borras de refino, óleos vegetais brutos, óleos residuais de frituras e gorduras animais (BORGES e DÍAZ, 2012).

3.3.8. Catálise na Obtenção do Biodiesel

Os catalisadores são substâncias que elevam a velocidade da reação sem serem consumidos, de modo que podem ser recuperados da mistura reacional ao final do processo. A participação do catalisador em uma reação possibilita a formação dos produtos por um caminho alternativo, de mais baixa energia. Como permanece inalterado quimicamente, o catalisador não aparece como reagente e nem como produto no balanço global da reação (CHOUHAN e SARMA, 2011).

3.3.9. Catálise Homogênea

Na catálise homogênea o catalisador encontra-se na mesma fase que as espécies reagentes. O catalisador ácido homogêneo mais comumente empregado é o ácido sulfúrico (H_2SO_4) (LOTERO *et al.*, 2005).

Entretanto, a utilização desse tipo de catalisador apresenta a desvantagem de causar problemas ambientais, uma vez esses catalisadores são tóxicos, corrosivos e de difícil reciclagem. Por estes problemas, a sua utilização dessas substâncias acaba por dificultar o processo de separação e purificação, além de elevar os custos totais de produção do biodiesel (REIS *et al.*, 2015).

3.3.10. Catálise Heterogênea

A síntese de biodiesel utilizando catalisadores em estado sólidos e estáveis (tanto ácidos quanto básicos) possibilita a simplificação da etapa de separação e purificação dos produtos. Como encontram-se no estado sólido, esses catalisadores podem ser facilmente retirados do meio reacional ao final da reação e ainda ser reutilizado (CHOUHAN e SARMA, 2011).

Em catálise heterogênea, as etapas do mecanismo relacionadas à superfície do sólido possuem importante influência na cinética reacional e, conseqüentemente, na eficiência do processo. De acordo com Levenspiel (2000), as etapas de superfície incluem:

- (i) Difusão do substrato (reagente) através do meio reacional até a interface próxima da superfície do catalisador;
- (ii) Adsorção do substrato à superfície do catalisador, em região denominada sítio ativo;
- (iii) Reação da molécula do substrato com outra no sítio adjacente (mecanismo de duplo sítio), com molécula presente no meio reacional (mecanismo de único sítio) ou decomposição da própria molécula do substrato no sítio ativo (mecanismo de sítio único);
- (iv) Dessorção do produto;
- (v) Afastamento do produto formado e difusão deste o interior do catalisador em direção à interface próxima à superfície, por meio dos poros;

(vi) Difusão do produto da interface próxima à superfície do catalisador para o meio reacional.

Na Figura 6 é apresentado o mecanismo de esterificação na presença de catalisador ácido. Para o caso de catalisadores heterogêneos (sólidos), o íon H^+ descrito encontra-se na superfície do catalisador em regiões denominadas sítios de Brønsted. Nesse mecanismo, inicialmente ocorre a protonação do grupo carbonila, como resultado da interação do grupo $C=O$ do ácido carboxílico com o próton H^+ , levando à formação de estrutura intermediária instável contendo um carbocátion. Em seguida, ocorre a adição nucleofílica do álcool a essa estrutura, dando início a rearranjos estruturais que resultam na produção de água e éster monoalquílico, bem como na regeneração do próton (RAMOS *et al.*, 2017).

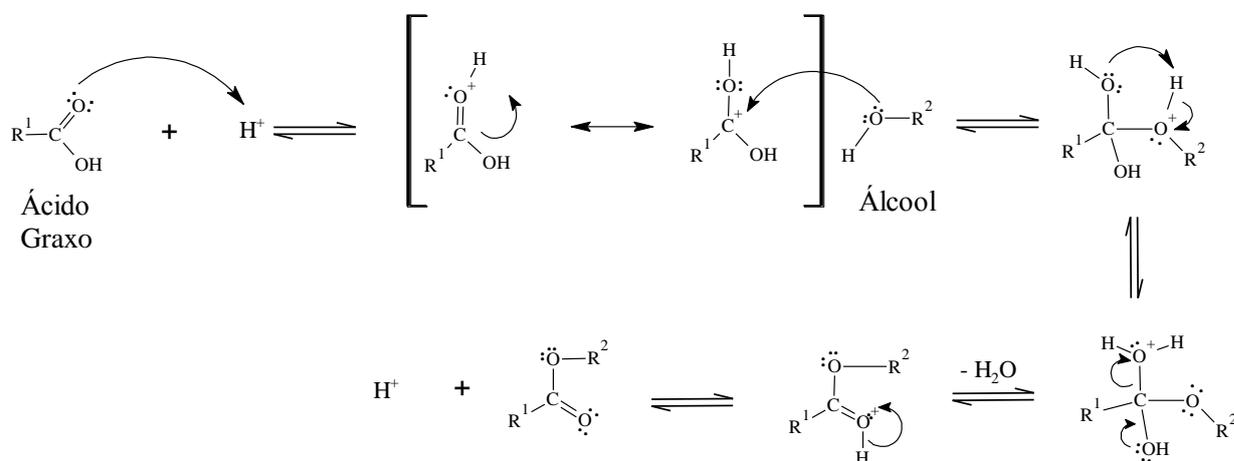


Figura 6. Mecanismo de esterificação catalisada por ácido de Brønsted.

O mecanismo de esterificação empregando como catalisador um ácido de Lewis é mostrado na Figura 7. Nesse mecanismo, a protonação do grupo carbonila resulta da interação do oxigênio ($=O$) do ácido carboxílico com um sítio ácido de Lewis (H^+), que pode ser um metal com deficiência de carga ou metal de transição com orbital d não preenchido. As etapas subsequentes ocorrem de modo similar ao descrito no mecanismo de esterificação catalisada por ácido de Brønsted (Ramos *et al.*, 2017). De acordo com Ramos e colaboradores (2017), se a força dos sítios ácidos for alta, a reação poderá ocorrer mais lentamente, uma vez que a dessorção dos produtos não é favorecida.

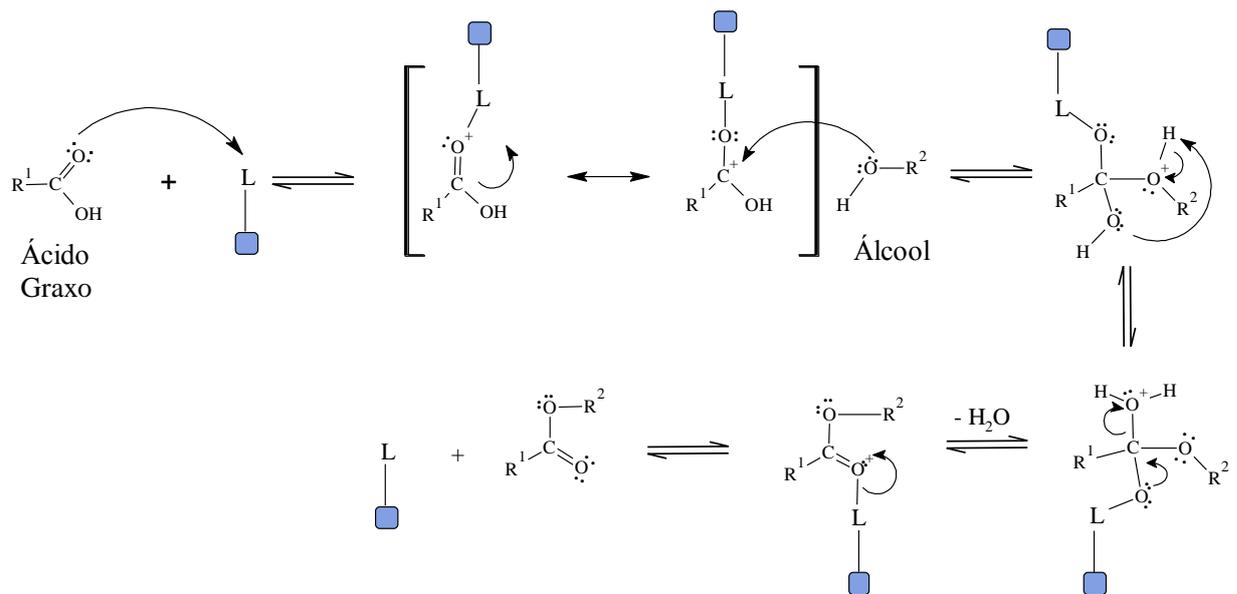


Figura 7. Mecanismo de esterificação catalisada por ácido de Lewis.

Nesse sentido, os catalisadores heterogêneos têm sido amplamente estudados, sendo os principais as zeólitas, enzimas, resinas de troca iônica, peneiras moleculares, molibdatos e outros (KHAN e RATHOD, 2015; CHOUHAN e SARMA, 2011). Para exemplificar, na Figura 8 é apresentado o crescimento de publicações de artigos científicos envolvendo catalisadores heterogêneos nos últimos 10 anos, obtida na base de dados *Science Direct* (disponível no site www.sciencedirect.com). Este levantamento foi realizado em 02/04/2021, utilizando como palavras-chave os termos *biodiesel*, *esterification* e “*heterogeneous catalyst*”.

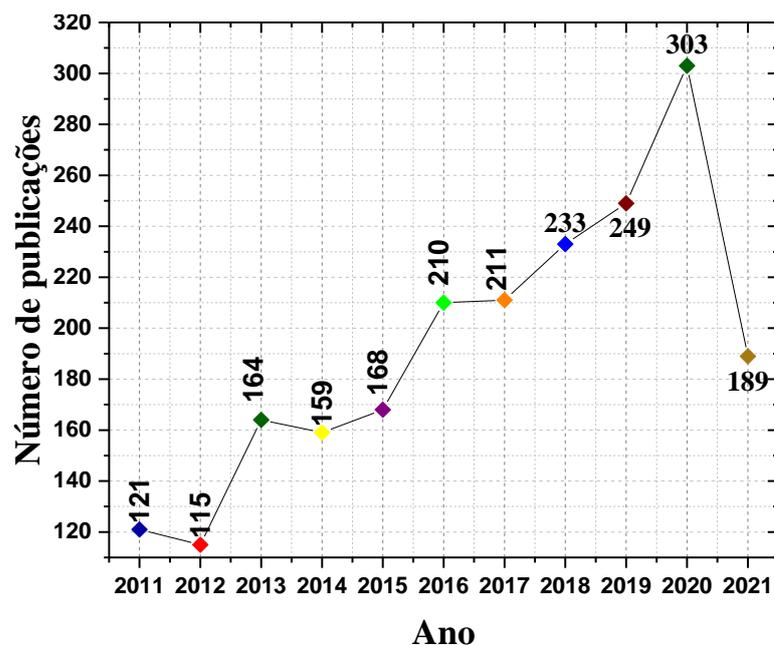


Figura 8. Levantamento realizado sobre o número de artigos publicados no site www.sciencedirect.com a respeito do tema catalisadores heterogêneos na reação de esterificação para produção de biodiesel.

Por serem ambientalmente amigáveis e menos poluentes e corrosivos que os catalisadores homogêneos, é interessante e vantajoso sintetizar biodiesel empregando os catalisadores heterogêneos, tais como os molibdatos e os hidroximolibdatos.

3.4 Molibdatos

3.4.1. Propriedades e Aplicações dos Molibdatos

Os molibdatos têm sido crescentemente estudados por conta das distintas propriedades que esses materiais apresentam, as quais incluem elevada cristalinidade, termocromismo, piezocromismo, notável desempenho em catalítico e propriedades luminescentes e magnéticas (DING *et al.*, 2008; WACHS, 2005; SEN e PRAMANIK, 2002)

Estruturalmente, os molibdatos do tipo $M\text{MoO}_4$ (M é o cátion bivalente) cristalizam em estruturas do tipo *wolframita* ou *scheelita*. Os molibdatos nos quais o cátion possui raio iônico maior que $0,99 \text{ \AA}$ (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} e Pb^{2+}) apresentam estrutura tetragonal do tipo *scheelita* (grupo espacial $I4_1/a$) (SOUSA *et al.*, 2015; CAVALCANTE *et al.*, 2008; CHEN *et al.*, 2006). Neste tipo de estrutura, cada molibdênio possui coordenação tetraédrica, ligando-se a quatro átomos de oxigênio em *clusters* do tipo $[\text{MoO}_4]$ (Figura 9a) (GHAED-AMINI *et al.*, 2015; SOUSA *et al.*, 2015). Por outro lado, quando o cátion metálico apresenta

raio iônico menor que $0,77 \text{ \AA}$ (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} e Mn^{2+}), a estrutura destes tipos de molibdato é monoclinica (β -beta) do tipo *wolframita*, com grupo espacial ($P2/c$) (ERRANDONEA e RUIZ-FUERTES, 2018; RAHIMI-NASRABADI *et al.*, 2015). Nesses molibdatos, o molibdênio (Mo) apresenta número de coordenação 6, ligando-se a átomos de oxigênio para formar unidades $[\text{MoO}_6]$ octaédricas (Figura 9b) (ERRANDONEA e RUIZ-FUERTES, 2018).

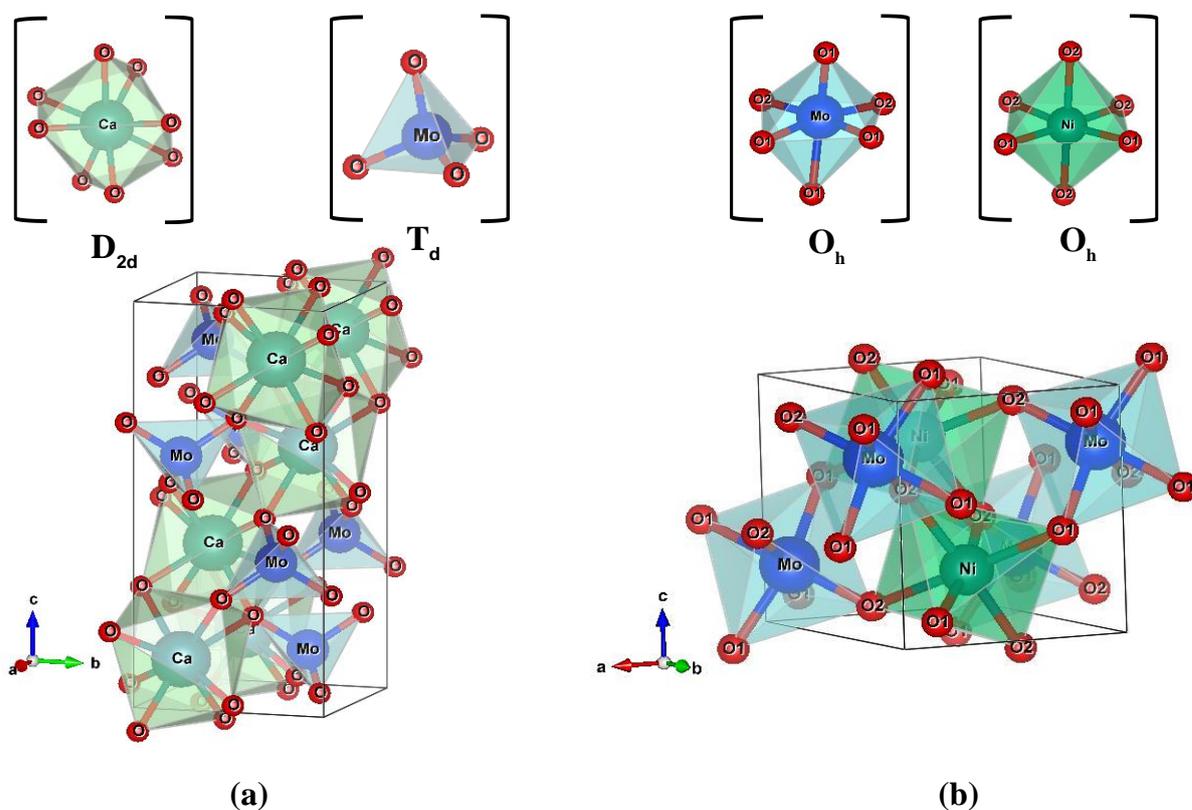


Figura 9. Exemplos de célula unitária e *cluster's* de molibdatos do tipo (a) *scheelita* (CaMoO_4) e (b) *wolframita* (NiWO_4).

Um molibdato de destaque na literatura é o molibdato de cálcio (CaMoO_4), que apresenta estrutura do tipo *scheelita* e grupo espacial ($I4_1/a$) (ANSARI *et al.*, 2014). Algumas publicações recentes descrevem o emprego do CaMoO_4 como: (I) *hospedeiro luminescente*: dopado com Eu^{3+} e $\text{Eu}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ em estruturas do tipo $\text{Ca}_{1-x}\text{MoO}_4:x\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Ca}_{1-x-y}\text{MoO}_4:x\text{Eu}^{3+},y\text{Yb}^{3+}$, para aplicação em células solares (VERMA e SHARMA, 2019); (II) *sensor inorgânico* – dopado com Eu^{3+} para detecção de íons Fe^{3+} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ em solução aquosa (GUO *et al.*, 2019) e dopado com Tb^{3+} para detecção de íons Fe^{3+} em solução aquosa (WANG *et al.*, 2019); (III) *eletrodo em bateria de íon-sódio e supercapacitores* (MINAKSHI *et al.*, 2019). As propriedades citotóxicas e genotóxicas do molibdato de cálcio (CaMoO_4)

foram reportadas por Nobre e colaboradores (2019) em testes de mutação e recombinação somática com *Drosophila melanogaster*. Outros estudos incluem a influência do efeito do tratamento térmico nas propriedades estruturais e fotocatalíticas de nanopartículas do CaMoO_4 (KUSUMA e CHANDRAPPA, 2019) e a determinação das propriedades estruturais, morfológicas e luminescentes de microcristais de CaMoO_4 dopados com Eu^{3+} (CZAJKA *et al.*, 2018);

Além do CaMoO_4 , outros molibdatos de grande relevância são:

- **NiMoO_4** – O molibdato de níquel (NiMoO_4) apresenta estrutura do tipo *wolframita* (grupo espacial $P2/c$) (beta- β -/alfa- α) e tem sido utilizado principalmente em fotocatalise (GHOREISHIAN *et al.*, 2019; DHANASEKAR *et al.*, 2017) e na otimização da performance de supercapacitores (LI *et al.*, 2019; YOUSEFIPOUR *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2020);
- **$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$** – o trimolibdato de ferro, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, possuindo estrutura monoclinica e grupo espacial ($P21$) foi reportado em estudo recente como cátodo polianiônico em bateria de íon-potássio (SENTHILKUMAR *et al.*, 2020). Em estudo realizado por Raun e colaboradores (2019), os autores demonstraram teórica e experimentalmente a oxidação do metanol a formaldeído empregando o $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ como catalisador.
- **Ag_2MoO_4** – o molibdato de diprata, $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$, apresenta estrutura cúbica e grupo espacial ($Fd\bar{3}m$) (PACHAURI *et al.*, 2020). Ele foi recentemente reportado como eficiente fotocatalisador por Sousa e colaboradores (2020) e como imunossensor eletroquímico na detecção de Interleucina 8 por Pachauri e colaboradores (2020). O compósito de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ com óxido de grafeno reduzido é descrito por Kokulnathan *et al.*, (2019) como sensor eletroquímico para detecção do aminoácido triptofano. Além disso, esse molibdato possui promissoras propriedades fotoluminescentes quando dopado com Dy^{3+} (SUDARSHAN *et al.*, 2019).

3.4.2. Molibdato de Cobre

O cobre (Cu) é o vigésimo sexto elemento mais abundante na crosta terrestre, ocorrendo na proporção de 68 ppm em massa (MITRA *et al.*, 2019; LEE, 1999). É o metal a

mais tempo empregado pelo homem, sendo de 9.000 a.C. os primeiros registros de sua utilização (MITRA *et al.*, 2019; MUHLY, 1977). O cobre pode ser encontrado principalmente na Índia (nos estados de Jharkhand e Assam) e na Sibéria (na região dos Montes Urais) (MUSTAFA *et al.*, 2018). No Brasil, as maiores reservas de cobre encontram-se no estado do Pará, na província mineral de Carajás (SANTOS, 2002).

Alguns minérios de cobre são: covelita (CuS), calcocita (Cu₂S), tenorita (CuO), cuprita (Cu₂O), calcopirita (CuFeS₂), bornita (Cu₅FeS₄), malaquita [Cu₂CO₃(OH)₂], azurita [Cu₃(CO₃)₂(OH)₂] e cornellita [Cu₂Cl(OH)₃] (MUSTAFA *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2015).

Do mesmo modo que a prata (Ag), o ouro (Au) e o roentgênio (Rg) ou Ununium (Uuu), o cobre pertence ao grupo 11 da tabela periódica, sendo um metal de transição com configuração eletrônica 3d¹⁰ 4s¹ (MUSTAFA *et al.*, 2018). Os estados de oxidação que esse elemento apresenta são +1, +2 e +3, que podem ser verificados em uma ampla gama de compostos, como CuCl, CuCl₂ e K₃CuF₆ (Cu⁺, Cu²⁺ e Cu³⁺, respectivamente) (RODRIGUES *et al.*, 2012). O número de oxidação mais comum do cobre em seus compostos é o +2, enquanto que o estado +3 é mais raro e ocorre somente na presença agentes oxidantes fortes (LEE, 1999; HARRIS e HEWSTON, 1987). Em solução aquosa, os estados de oxidação +1 e +2 podem ocorrer, porém há uma tendência do cátion Cu⁺ oxidar-se levando à formação do Cu²⁺ em uma reação química de auto-oxirredução conhecida como desproporcionamento (JAIN *et al.*, 1991; RODRIGUES *et al.*, 2012).

Os materiais a base de cobre exibem uma ampla possibilidade de aplicações em muitas áreas da ciência e da indústria (ÜNLÜ e ATIK, 2010). As ligas de cobre, por exemplo, são conhecidas por apresentarem boa condutividade elétrica e térmica, resistência à corrosão, além de serem de fácil soldagem (MANSFELD e LITTLE, 1992). Por conta dessas propriedades, essas ligas têm sido reportadas como materiais promissores no combate à bioincrustação marinha (ASHRAF *et al.*, 2020).

Dentre os materiais a base de cobre, o molibdato de cobre (CuMoO₄) é um material termocrômico e piezocrômico, no qual a cor do sólido altera-se por influência da temperatura e da pressão, respectivamente. Esse molibdato apresenta diferentes arranjos cristalinos com a mesma composição química, dependendo das condições de síntese, denominados polimorfos (JONANE *et al.*, 2019). Em condições ambientes, o polimorfo mais estável é o α-CuMoO₄,

caracterizado por um sistema cristalino triclinico (JOSEPH *et al.*, 2020). Alguns polimorfos de CuMoO_4 são estáveis em diferentes temperaturas, como o $\beta\text{-CuMoO}_4$ (hexagonal) estável acima de 840 K e o $\gamma\text{-CuMoO}_4$ (triclinico e Mo hexacoordenado) ocorrendo abaixo de 200 K. Outros, por sua vez, têm sua estrutura relacionada à pressão aplicada na síntese, como é o caso do $\text{CuMoO}_4\text{-II}$ (triclinico distorcido) e do $\text{CuMoO}_4\text{-III}$ (monoclinico) (BAEK *et al.*, 2008; EHRENBERG *et al.*, 2002).

Segundo Jonane e colaboradores (2019), a região da célula unitária do CuMoO_4 onde encontram-se o íon de cobre é mais afetada pela desordem térmica do que a região contendo o íon de molibdênio, de tal modo que a origem das propriedades termocrômicas desse molibdato está relacionada a processos de transferência de carga de $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ que ocorrem com a elevação temperatura a valores acima de 296 K (23 °C).

3.4.3. Hidroximolidatos de Cobre

O molibdato de cobre também pode ser encontrado na natureza, sendo alguns minerais desse grupo apresentados na Tabela 6. Dentre esses minerais, aqueles que contém o grupo hidroxila ($-\text{OH}$) em sua estrutura são denominados hidroximolibdatos, os quais encontram aplicação em diversas áreas de pesquisa, tais como catálise, fotoquímica, magnetismo, sensores, armazenamento de energia e eletroquímica (SWAIN *et al.*, 2017; YANG *et al.*, 2012).

Tabela 6. Molibdatos de cobre na forma de minerais com ocorrência natural.

Mineral	Fórmula química	Referência
Lindgrenite	$\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$	Palache (1935)
Molybdoformacite	$\text{CuPb}_2\text{MoO}_4\text{AsO}_4(\text{OH})$	Eby e Hawthorne (1993)
Deloryte	$\text{Cu}_4(\text{UO}_2)\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{OH})_6$	Pushcharovsky e colaboradores (1996)
Szenicsite	$\text{Cu}_3\text{MoO}_4(\text{OH})_4$	Burns (1998)
Vergasovaite	$\text{Cu}_3\text{O}(\text{MoO}_4)\text{SO}_4$	Bykova e colaboradores (1998)
Markascherite	$\text{Cu}_3\text{MoO}_4(\text{OH})_4$	Yang e colaboradores (2012)
Cupromolybdate	$\text{Cu}_3\text{O}(\text{MoO}_4)_2$	Zelenski e colaboradores (2012)
Huenite	$\text{Cu}_4(\text{MoO}_4)_3(\text{OH})_2$	Vignola e colaboradores (2019)

Na Tabela 7, são apresentados alguns minerais de hidroximolibdatos de cobre com fórmula geral $\text{Cu}_x(\text{MoO}_4)_y(\text{OH})_z$, bem como alguns parâmetros de célula unitária desses materiais.

Tabela 7. Parâmetros cristalográficos de hidroximolibdatos de ocorrência natural.

Propriedade	Mineral			
	Lindgrenite	Markascherite	Szenicsite	Huenite
Fórmula química	$\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$	$\text{Cu}_3\text{MoO}_4(\text{OH})_4$	$\text{Cu}_3\text{MoO}_4(\text{OH})_4$	$\text{Cu}_4(\text{MoO}_4)_3(\text{OH})_2$
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Ortorrômico	Trigonal
Grupo espacial	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$Pnmm$	$P31c$
$a/\text{Å}$	5,387	9,990	8,520	7,635
$b/\text{Å}$	14,001	5,993	12,545	7,635
$c/\text{Å}$	5,601	5,526	6,079	9,411
$\beta/^\circ$	98,535	97,4	90,0	90,0
$V/\text{Å}^3$	419,5	328,0	649,8	477,4
Referência	1	2	3	4

Legenda: 1 - Bao e colaboradores (2006). 2 – Yang e colaboradores (2012). 3 - Burns (1998). 4 – Vignola e colaboradores (2019).

3.4.4. Lindgrenite

No amplo grupo dos hidroximolibdatos, o mineral incomum designado como lindgrenite com fórmula $[\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2]$ foi descrita primeiramente por Palache (1935), em um depósito de cobre na mina Chuquicamata, no Chile. Segundo Xu e Xue (2007) e Bao e colaboradores (2006), esse molibdato de cobre é constituído por grupos de coordenação $[\text{CuO}_4(\text{OH})_2]$ octaédricos e $[\text{MoO}_4]$ tetraédricas (Figura 10(a)). Nos octaedros, cada átomo de cobre (Cu) é coordenado a dois grupos OH e quatro oxigênios (O) para formar fitas que são unidas pelos tetraedros de $[\text{MoO}_4]$ (Figura 10(b)). Além disso, o octaedro sofre distorções resultantes do *efeito de Jahn-Teller* por conta da configuração d^9 do Cu^{2+} (XU e XUE, 2007).

Quanto à estabilidade térmica da lindgrenite $[\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2]$, Bao e colaboradores (2006) realizaram estudo demonstrando que o tratamento térmico desse material à temperatura de aproximadamente 300 °C leva à formação de $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$. Vilminot e colaboradores (2006) relataram que o $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ decompõem-se nas espécies CuO e MoO_3 quando aquecido a 840 °C.

No que tange à aplicação, a lindgrenite, verifica-se que ainda não há publicações relatando aplicações desse óxido mineral, mas sim quanto à metodologia de síntese (XU e XUE, 2007), estabilidade térmica (BAO *et al.*, 2006) e estudos estruturais e morfológicos (MARTINS *et al.*, 2018).

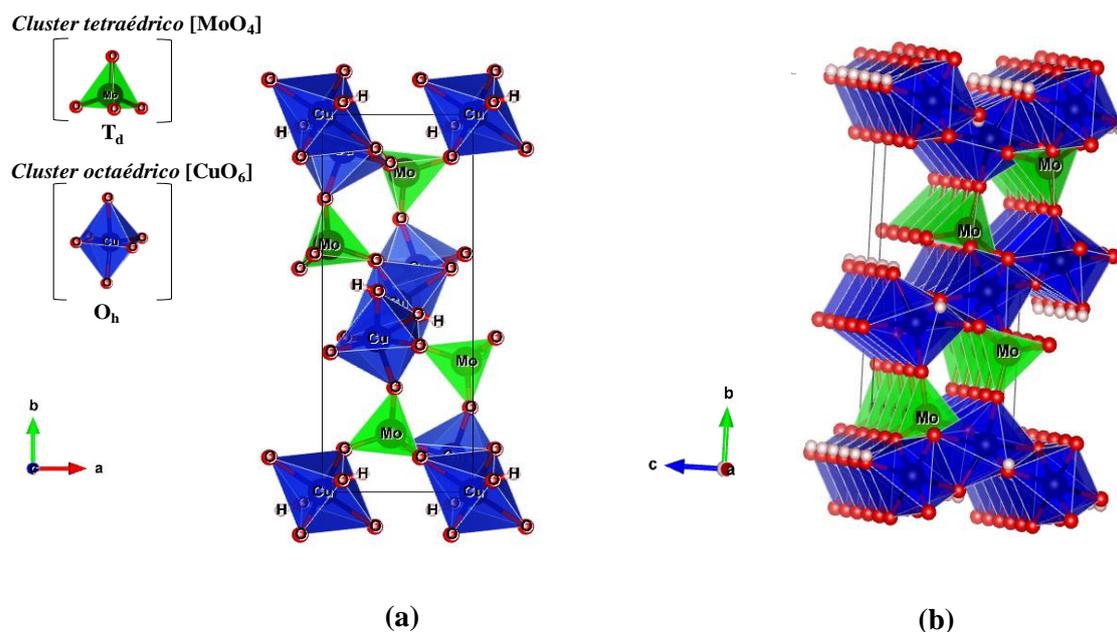


Figura 10. Célula unitária e *clusters* presentes na lindgrenite (a) e sua estrutura cristalina, formada por camadas de tetraédricos de $[\text{MoO}_4]$ (em destaque) localizadas entre camadas de $[\text{Cu}_4(\text{OH})_2]$ octaédricos, representados na cor azul (b).

Em relação às rotas de síntese do $[\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2]$, as mais utilizadas incluem os métodos hidrotérmicos e precipitação química reação (Tabela 8). Nessa perspectiva, realizou-se cuidadoso levantamento nas bases de dados *Web of Science*, *Scopus*, *Science Direct* e Portal de Periódicos da Capes para o qual verificou-se que a síntese sonoquímica da lindgrenite permanece até o momento pouco explorada. Por essa razão, no presente trabalho optou-se por empregar o método sonoquímico para a obtenção desse material.

Tabela 8. Métodos de síntese de nanopartículas de lindgrenite na literatura.

Método de síntese	Reagentes utilizados	Nanoestrutura	Referência
Reação líquido-sólido	Na_2MoO_4 e $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	Esferas ocas e espinhosas	1
Ablação a <i>laser</i> assistida por método eletroquímico	MoO_4^{2-} e ânodo de cobre	nanobastões	2
Hidrotermal seguida de sinterização	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e acetatos metálicos	“micropompons” monodispersos	3
Hidrotermal e solvotermal	CuCl_2 e Na_2MoO_4	Esferas ocas e espinhosas”	4
Sonoquímico	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	“Ouriço do mar”	5

Legenda: 1 - Xu e Xue (2007). 2 - Liu e colaboradores (2011). 3 - Xia e colaboradores (2015). 4 - Yan e colaboradores (2008). 5 – Carvalho (2018).

3.5. Sonoquímica

O ultrassom é definido como a região do espectro sonoro com frequências superiores a 20 kHz. Na literatura, algumas aplicações das ondas ultrassônicas incluem processos relacionados à microscopias de imagem e acústica, exames médicos e limpeza de superfícies (CHEN *et al.*, 2019; WOOD *et al.*, 2017; POKHREL *et al.*, 2016; GEDANKEN, 2004).

Os primeiros trabalhos com ondas ultrassônicas foram realizados entre 1912 e 1917 por Paul Langevin, ao desenvolver um aparelho capaz de medir a profundidade do mar, detectar *icebergs* e, conseqüentemente, evitar acidentes marítimos (BARBOZA, 1992). Esse aparelho atualmente recebe o nome de SONAR (*Sound Navigation And Ranging*) (MARTINES *et al.*, 2000). O efeito causado por ondas ultrassônicas em sistemas químicos foi pioneiramente investigado por Richards e Loomis (1927). Nesse trabalho, os autores mostram que a aplicação de ondas de alta frequência em sistemas químicos homogêneos promove o aumento da velocidade de algumas reações químicas, além de promover ebulição de líquidos em temperaturas abaixo dos seus pontos de ebulição à pressão atmosférica.

A produção de ondas ultrassônicas no líquido promove a criação, aumento e implosão de cavidades de vapor. Esse um processo é denominado cavitação e resulta na ativação de reações químicas. As cavidades são produzidas durante as etapas de compressão e expansão geradas pela passagem dessas ondas, gerando “vácuos” (CHEN *et al.*, 2019). De acordo com Martines e colaboradores (2000), a temperatura e a pressão no interior dessas cavidades são da ordem de 5500 °C e 500 atm, respectivamente (valores obtidos teoricamente). Segundo os mesmos autores, esses valores de temperatura e pressão, atingidos em regiões específicas do líquido por curtos períodos de tempo, fornecem a energia de ativação de grande parte das reações químicas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Reagentes

Os reagentes empregados nas etapas de síntese dos catalisadores, ensaios catalíticos de esterificação do ácido oleico e caracterização dos produtos de esterificação foram de grau de pureza analítico e encontram-se dispostos na Tabela 9.

Tabela 9. Lista de reagentes utilizados.

Reagentes	Fórmulas	Fornecedores	Pureza/%
Ácido Oleico (C18:1)	$C_{18}H_{34}O_2$	Vetec	98,0
Biftalato de Potássio	$C_8H_5KO_4$	Vetec	99,5
Etanol	C_2H_6O	Vetec	95,0
Éter etílico	$(C_2H_5)_2O$	Vetec	99,5
Fenolftaleína	$C_{20}H_{14}O_4$	Sigma-Aldrich	99,0
Hexano	C_6H_{14}	Vetec	95,0
Hidróxido de Sódio	NaOH	Vetec	99,0
Metanol (Grau Cromatográfico)	CH_3OH	Tedia	99,0
Molibdato de Sódio dihidratado	$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	Sigma-Aldrich	99,0
Nitrato de Cobre (II) trihidratado	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	Sigma-Aldrich	99,0

4.2. Obtenção dos Catalisadores

4.2.1. Síntese da Lindgrenite

A síntese da lindgrenite $[Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2]$ foi realizada pelo método sonoquímico adaptado de Carvalho (2018) conforme descrito a seguir. Inicialmente, $37,5 \times 10^{-3}$ mol de $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ e 25×10^{-3} mol de $[Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O]$ foram dissolvidos separadamente em béqueres com capacidade de 150 mL, contendo 50 mL de água destilada cada. Em seguida, as soluções foram misturadas por meio da adição gradual da solução contendo o $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ à solução contendo o $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, sob agitação magnética constante. A mistura foi, então, submetida a sonicação a 50 °C por 1 hora em lavadora ultrassônica da marca *Schuster* (modelo L-100), operando com potência de 160 W e frequência de 60 Hz. O precipitado de coloração verde-claro obtido foi lavado diversas vezes com água destilada, para garantir a remoção dos íons Na^+ e NO_3^- . Em cada ciclo de lavagem do produto realizou-se centrifugação deste a 3.400 rpm por 10 min. Por fim, o precipitado foi seco em estufa por 24 horas à

temperatura de 100 °C. O sólido resultante recebeu o código “L-0” para identificar o catalisador sintetizado (Figura 11).

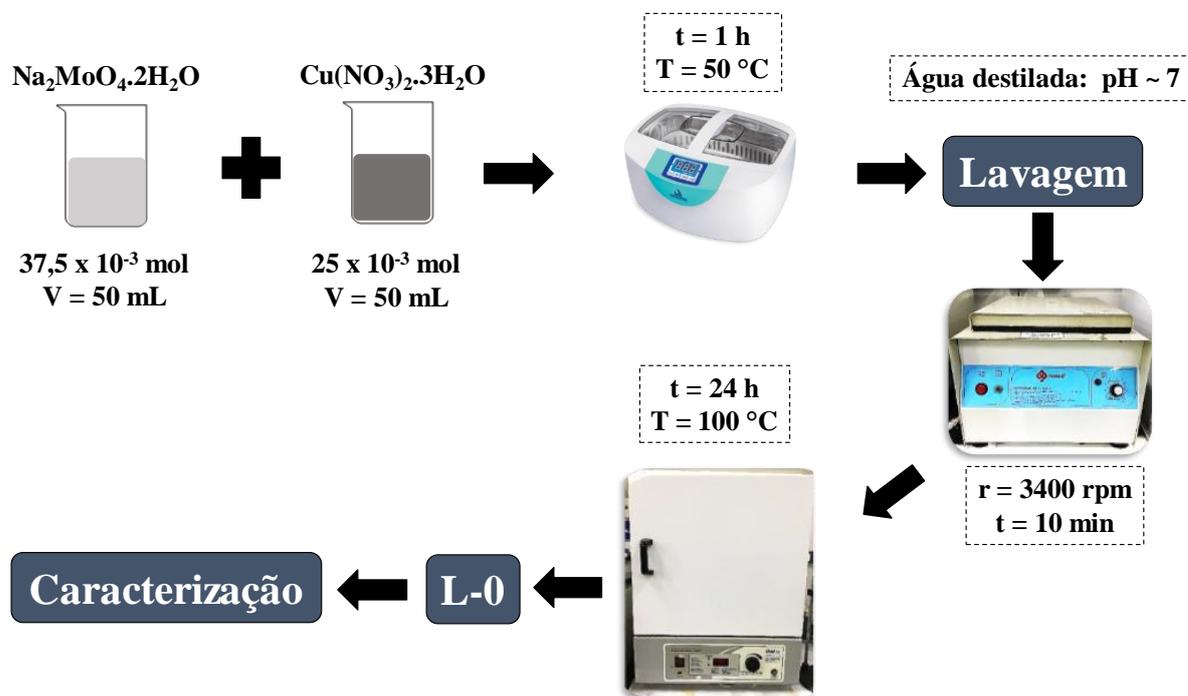


Figura 11. Esquema do procedimento empregado para a síntese do catalisador L-0.

4.3. Caracterização do Catalisador

4.3.1. Difração de Raios X

A análise por difração de raios X (DRX) foi realizada em difratômetro convencional BRUKER (modelo D2 PHASER), operando com tubo de raios X de cobre CuK α ($\lambda = 0,154184$ nm), corrente de 30 mA, tensão de 40 kV, varredura 2 θ de 5 a 60° e velocidade de varredura de 0,02° min⁻¹.

4.3.2 Refinamento Rietveld

O Refinamento Rietveld foi utilizado para obter informações detalhadas acerca da estrutura cristalina da amostra, tais como parâmetros de rede, posições atômicas dos componentes da célula unitária e volume de célula unitária. Para isso, empregou-se o *software* FULLPROF (domínio público), versão julho/2017. A verificação da qualidade do refinamento deu-se pelo acompanhamento de parâmetros como R_{wp}, R_p, R_e e χ^2 (Tabela 10).

Tabela 10. Descrição dos parâmetros utilizados na avaliação da qualidade do refinamento estrutural pelo método Rietveld.

Parâmetro	Descrição
R_{wp}	Utilizado para indicar o quão bom ficou o refinamento. Esse parâmetro relaciona médias ponderadas das intensidades dos picos calculados e experimentais
R_p	Empregado para avaliar a qualidade do modelo estrutural utilizado. O parâmetro R_p consiste em uma função de intensidades integradas
R_{exp}	Valor mínimo a ser observado para o parâmetro R_{wp}
χ^2	Definido como qui-quadrado, $\chi^2 = GOF^2$ (<i>goodnes off it</i>), esse parâmetro é igual a R_{wp}/R_e e deve alcançar um valor próximo de 1 ao término do refinamento

De acordo com Cavalcante e colaboradores (2012), embora os parâmetros R_{wp} , R_p , R_{exp} e χ^2 sejam satisfatoriamente empregados para balizar a qualidade do refinamento estrutural, a comparação entre os perfis observado e calculado constitui um procedimento essencial para garantir o sucesso do refinamento Rietveld da amostra. Nesse sentido, a observação da concordância entre os dados teóricos e experimentais normalmente é feita examinando-se a linha residual de $(Y_{obs} - Y_{cal})$. Nesse caso, Y_{obs} corresponde aos valores experimentais e Y_{cal} são os valores teóricos resultantes do refinamento estrutural (CAVALCANTE *et al.*, 2012).

4.3.3. Área Superficial Específica (BET) e Diâmetro de Poro (BJH)

A determinação da área superficial pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller) e a distribuição de poros segundo método BJH (Barret, Joyner e Halenda) foram realizadas em equipamento Quanta Chrome Multistation Instrument, modelo Autosorb iQ Station 1. Os dados de adsorção e dessorção foram coletados à temperatura de 77,35 K. Aproximadamente 0,10 g da amostra L-0 foi previamente desgaseificada a 120 °C por 6 h.

4.3.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

As análises de infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) das amostras foram realizadas em um espectrofotômetro da marca IRAffinity-1S, acoplado a um acessório de refletância total atenuada (ATR) (Shimadzu) na faixa de 4000 a 500 cm^{-1} , à temperatura ambiente.

4.3.5. Teste de Adsorção de Piridina

Realizou-se o teste de adsorção de piridina para identificar a presença de sítios ácidos de Bronsted e Lewis nas amostras. Para isso, empregou-se metodologia adaptada de Zanata e colaboradores (2017). Inicialmente, a amostra foi aquecida em forno mufla a 200 °C por 1 h, sendo resfriada à temperatura ambiente. Em seguida, cerca de 0,1 g dessa amostra foi transferida para um eppendorf contendo 1 mL de piridina e o conjunto foi mantido em repouso por 1 h. Decorrido esse período, a amostra foi aquecida a 100 °C por 1 h (para a evaporação da piridina) e o material resultante foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.

4.3.6. Espectroscopia Raman

As análises por espectroscopia Raman foram realizadas em espectrômetro do fabricante Bruker (modelo SENTERRA), com sistema confocal operando com linha de laser de 532 nm, potência de 2 mW, intervalo de integração de 10 s^{-1} , 5 coadições, resolução de 3 cm^{-1} e intervalo espectral compreendido entre 50 a 2.745 cm^{-1} .

4.3.7. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

As imagens das amostras dos materiais foram obtidas com um microscópio eletrônico de varredura Carls Zeiss (modelo LEO435VP), com sistema de resfriamento a base de nitrogênio líquido, potência de feixe de 20,00 kV, *spot* de 4,0 e *zoom* de 16.000×. As amostras foram dispersas em acetona e ultrassonicadas por 5 min, em seguida foram depositadas em substratos de fita de carbono, não sofrendo processo de metalização.

4.5 Reações de Esterificação do Ácido Oleico

4.5.1. Ensaios Catalíticos

Para as etapas de esterificação foi utilizado um sistema composto por um corpo cilíndrico de teflon com volume útil de 20 mL com tampa (Figura 12a), inserido em um cilindro de aço inox com tampa rosqueada (Figura 12b). Esse sistema foi então parcialmente imerso em banho de óleo de cozinha, o aquecimento e agitação do sistema reacional foi feito com uma chapa aquecedora com agitação magnética SP Labor (modelo SP-161) conforme mostrados nas Figura 12(a-c).

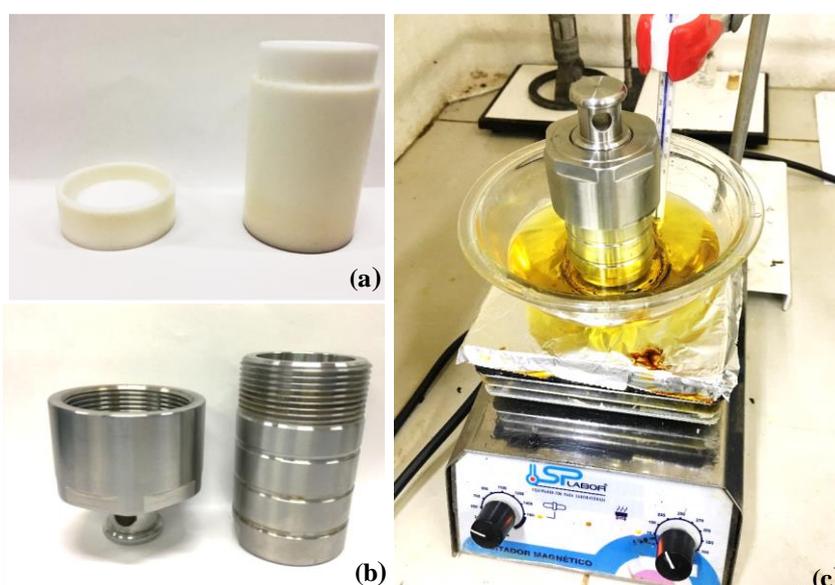


Figura 12. Equipamentos utilizados nas reações de esterificação: (a) copo de teflon (20 mL). (b) cilindro de aço inox. (c) conjunto composto pelo reator fechado, recipiente com óleo e chapa de aquecimento e agitação.

Inicialmente realizou-se um estudo preliminar exploratório com o catalisador L-0, cujas condições experimentais foram determinadas com base nos trabalhos de Sani e colaboradores (2014) e Zabeti e colaboradores (2009). Os parâmetros reacionais utilizados foram a temperatura de 100 °C, porcentagem mássica de catalisador em relação ao ácido oleico de 5%, tempo de reação de 3 horas, agitação magnética de aproximadamente 690 rpm e razão molar ácido oleico:metanol de 1:5. Após o término da reação, os produtos foram separados do catalisador por centrifugação (5000 rpm por 5 min) e o excesso de metanol foi evaporado sob pressão reduzida a 80 °C.

Em seguida, realizou-se a otimização dos parâmetros reacionais, sendo avaliados a influência da temperatura (1, 3, 5 e 7 h), porcentagem do catalisador (0; 2,5; 5; 7,5 e 10 %), temperatura (80, 100, 120 e 140 °C) e razão molar ácido:álcool (1:3, 1:5, 1:7 e 1:10) na esterificação do ácido oleico com metanol empregando o catalisador L-0 (Figura 13).

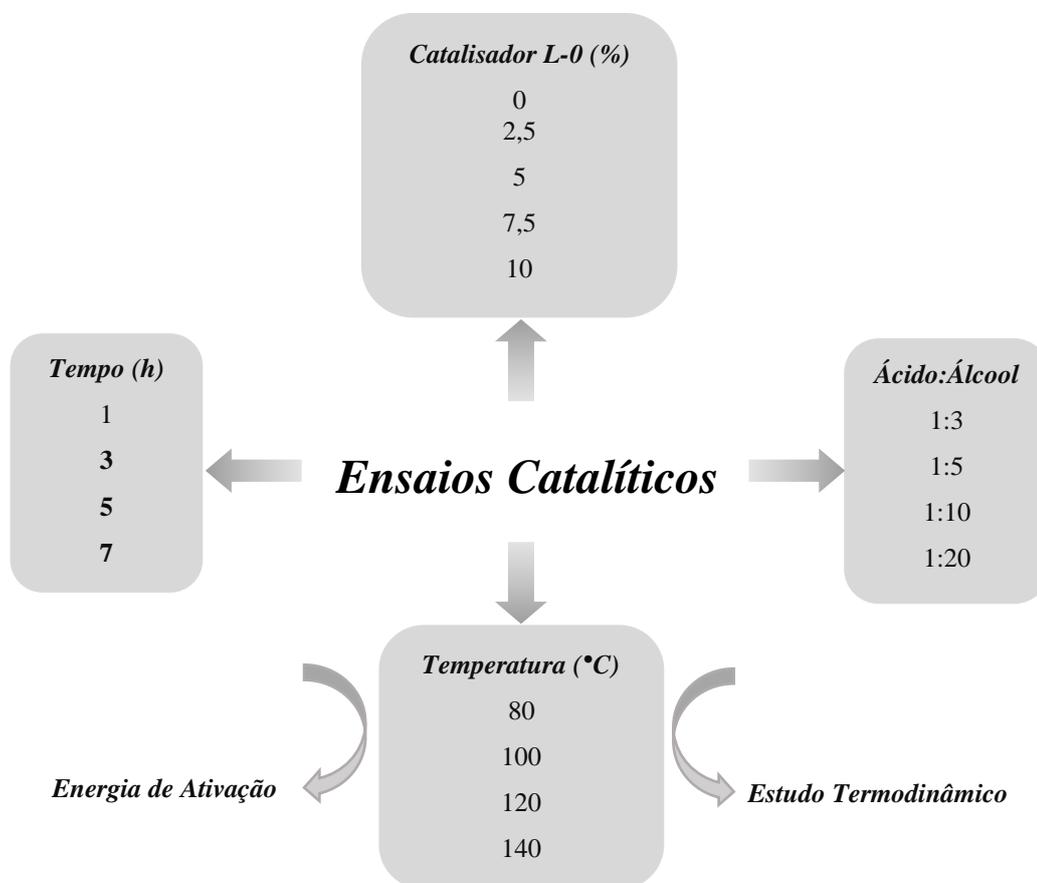


Figura 13. Delineamento experimental para reações de esterificação do ácido oleico com metanol empregando o catalisador L-0.

Na Tabela 11 são apresentadas as condições experimentais empregadas na otimização dos parâmetros reacionais de esterificação do ácido oleico com metanol empregando o catalisador L-0.

Tabela 11. Planejamento de experimentos utilizado na esterificação do ácido oleico com metanol empregando o catalisador L-0.

Experimento	% Catalisador	Temperatura/°C	Tempo/h	RM ácido:álcool
1	0	100	5	1:20
2	2,5	100	5	1:20
3	5	100	5	1:20
4	7,5	100	5	1:20
5	10	100	5	1:20
6	5	80	5	1:20
7	5	100	5	1:20
8	5	120	5	1:20
9	5	140	5	1:20
10	5	100	1	1:20
11	5	100	3	1:20
12	5	100	5	1:20
13	5	100	7	1:20
14	5	120	5	1:3
15	5	120	5	1:5
16	5	120	5	1:10
17	5	120	5	1:20

Legenda: RM - razão molar ácido oleico:metanol. % Catalisador - porcentagem em massa de catalisador/ácido oleico.

4.5.2. Energia de Ativação

Para o cálculo da energia de ativação das reações de esterificação não catalisadas e catalisadas pela amostra L-0, inicialmente é necessário determinar o valor da constante de velocidade a partir dos resultados obtidos no estudo da influência da temperatura. Uma vez que o tempo de reação encontra-se fixo em 5 h para as temperaturas de 80, 100, 120 e 140 °C, é possível determinar o valor da constante para cada temperatura (CARMO *et al.*, 2009).

De acordo com Carmo e colaboradores (2009), a esterificação do ácido oleico (C18:1) é um processo de primeira ordem, na qual a constante de velocidade é dada pela equação (7):

$$k = - \frac{\ln(1 - x)}{t} \quad (7)$$

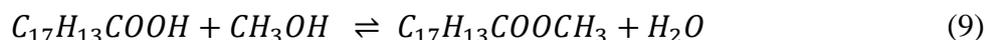
Nesta equação (7), o x corresponde à conversão do ácido oleico em oleato de metila dividida por 100 e t é o tempo de reação. Sabendo-se o valor da constante de velocidade, pode-se aplicá-lo na equação que apresenta o comportamento linear da lei de Arrhenius (Equação 8), obtendo-se os valores que compõem o gráfico de $\ln k_{ap}$ vs $\frac{1}{RT}$, conhecido como *Plot de Arrhenius* (CARMO *et al.*, 2009).

$$\ln k_{ap} = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (8)$$

Na Equação 8, k_{ap} corresponde à constante de velocidade aparente calculada para as reações catalisadas e não catalisadas em diferentes temperaturas (353, 373, 393 e 413 K) e A é o parâmetro pré-exponencial ou fator de frequência. A E_a corresponde ao valor do coeficiente angular da reta obtida a partir dos pontos do gráfico, dividido pelo valor da constante dos gases ideais, R igual a $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (CARMO *et al.*, 2009).

4.5.3. Estudo Termodinâmico

Para a obtenção dos parâmetros termodinâmicos de entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG), inicialmente define-se a equação da constante de equilíbrio para a reação de esterificação. Sabe-se que a esterificação do ácido oleico é dada pela equação (9):



Desse modo, os reagentes são constituídos pelo ácido oleico e metanol e os produtos são oleato de metila e água. Para simplificação, ácido oleico, metanol, oleato de metila e água receberão os códigos AO, Me, OM, respectivamente. De acordo com Atkins e Jones (2012), a constante de equilíbrio para a reação pode ser representada pela equação (10):

$$K_{eq} = \frac{[OM][H_2O]}{[AO][Me]} \quad (10)$$

Após a reação ter alcançado o equilíbrio químico após um tempo t , à temperatura constante, as concentrações aproximadas de reagentes e produtos podem ser dadas pelas equações (11,12,13):

$$[AO]_t = \frac{n_{AO,i}(1-f)}{V} \quad (11)$$

$$[Me]_t = \frac{n_{Me,i} - (f \times n_{AO,i})}{V} \quad (12)$$

$$[OM]_t = [H_2O]_t = \frac{f \times n_{AO,i}}{V} \quad (13)$$

Substituindo $[AO]_t$, $[Me]_t$, $[OM]_t$ e $[H_2O]_t$ na Equação 10, temos a equação (14):

$$K_{eq} = \frac{f^2 \times n_{AO,i}}{(1-f) \times [n_{Me,i} - (f \times n_{AO,i})]} \quad (14)$$

Na Equação 14, f corresponde à fração molar de ácido oleico que foi convertida à oleato de metila. Esta quantidade de ácido oleico convertida é equivalente à fração de conversão (FC). Na mesma equação, $n_{AO,i}$ é o número de mols inicial do ácido oleico e $n_{Me,i}$ é o número de mols inicial do metanol. Por fim, a equação da constante de equilíbrio pode ser dada pela equação (15):

$$K_{eq} = \frac{FC^2 \times n_{AO,i}}{(1 - FC) \times [n_{Me,i} - (FC \times n_{AO,i})]} \quad (15)$$

Em posse da constante de equilíbrio da esterificação do ácido oleico (K_{eq}), é possível calcular a variação da energia livre de Gibbs (ΔG) por meio da Equação (16) (ATKINS e JONES, 2012)

$$\Delta G = -RT \ln K_{eq} \quad (16)$$

em que R é a constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e T é a temperatura absoluta (em Kelvin, K). Segundo Atkins e Jones (2012), a definição de energia livre de Gibbs é dada pela equação (17):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (17)$$

Então, igualando-se as equações (16) e (17) pode-se escrever a seguinte relação linear:

$$-R \ln K_{eq} = \Delta H \left(\frac{1}{T} \right) - \Delta S \quad (18)$$

A equação (18) representa uma função de primeiro grau, tendo como coeficientes angular e linear a entalpia (ΔH) e entropia (ΔS) de reação, respectivamente.

4.6. Caracterização dos Produtos de Esterificação

4.6.1. Índice de Acidez

O índice de acidez dos produtos obtidos a partir da esterificação do ácido oleico foi determinado pelo método de titulometria de neutralização. Para isso, foram pesados aproximadamente 2,0 g de cada amostra em erlenmeyer de 250 mL e adicionou-se então 25 mL de álcool neutralizado (etanol + éter etílico) na proporção 1:2. Em seguida, foram

adicionadas 3 gotas de solução alcoólica a 0,2 % do indicador fenolftaleína. A titulação da mistura foi realizada utilizando-se solução padronizada de NaOH 0,1 mol L⁻¹ até alcançar o ponto de viragem, com mudança da coloração de incolor para rosa-claro.

A solução titulante de NaOH foi padronizada com o padrão primário biftalato de potássio (C₈H₅KO₄), conforme metodologia adaptada de Moretto e Fett (1998). A Equação (19) relaciona o volume de NaOH empregado até o ponto de viragem da titulação com o índice de acidez do produto obtido na reação de esterificação do ácido oleico.

$$IA_i = \frac{[NaOH] \times V_{NaOH} \times M_{NaOH} \times 1000}{m_i} \quad (19)$$

Onde IA_i corresponde ao índice de acidez da amostra i , $[NaOH]$ é a concentração molar de hidróxido de sódio na solução, V_{NaOH} é o volume de NaOH utilizado na titulação, M_{NaOH} é a massa fórmula do NaOH e m_i é a massa da amostra i medida em gramas.

A porcentagem de oleato de metila formado a partir da esterificação do ácido oleico com metanol foi calculada a partir do índice de acidez (CARMO *et al.*, 2009). Para isso, foram empregados os valores do índice de acidez inicial (ácido oleico puro, IA_0) e final (produto pós-esterificação, IA_t), conforme Equação (20).

$$\% \text{ Conversão} = \frac{IA_0 - IA_t}{IA_0} \times 100 \quad (20)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentadas as caracterizações do catalisador obtido por meio de síntese sonoquímica. Além disso, também serão discutidos os resultados da avaliação da performance catalítica desse material frente a reações de esterificação de ácido oleico com metanol em diferentes condições experimentais.

5.1. Caracterização do Catalizador L-0

5.1.1. Difração de Raios X e Refinamento Rietveld

Os padrões de difração da amostra L-0 são ilustrado na Figura 14a. Os planos cristalográficos indicados pelas reflexões de Bragg relativas aos picos de difração para a amostra L-0 apresentam concordância com os observados no cartão *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) nº 30946 (HAWTHORNE e EBY, 1985). As reflexões em $2\theta = 12,68, 20,48, 21,39, 25,42, 30,12$ e $33,51^\circ$, referentes respectivamente aos planos de reflexão (020), (021), (021), (130), (141) e $(14\bar{1})$, são características do $[\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2]$, com estrutura monoclinica e grupo espacial ($P2_1/n$) (BAO *et al.*, 2006). Além disso, a ocorrência de picos intensos e bem definidos sugere que o material sintetizado apresenta razoável grau de ordem estrutural a longo alcance, não havendo indícios da formação de fases secundárias ou da presença dos precursores ao final da síntese em L-0 (CARVALHO, 2018).

Bao e colaboradores (2006) e Xu e Xue (2007) descreveram a estrutura do $[\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2]$, em que cada íon Cu^{2+} encontram-se coordenado a duas unidades OH e quatro átomos de O em um arranjo octaédrico de $[\text{CuO}_4(\text{OH})_2]$. Estes grupos de coordenação octaédricos são conectados entre si por *clusters* tetraédricos $[\text{MoO}_4]$. Segundo Ismagilova e colaboradores (2019), a configuração d^9 do íon Cu^{2+} na lindgrenite resulta na ocorrência de distorções ao longo da ligação Cu–O nos *clusters* octaédricos (*efeito de Jahn-Teller*)

O refinamento estrutural dos dados de difração da amostra L-0 foi realizado pelo método de Rietveld. Para isso empregou-se o *software* de domínio público FULLPROF, versão julho/2017, utilizando a função “*Pseudo-Voigt*” para ajustar o perfil e a intensidade das reflexões. Para o ajuste de *background* usou-se a opção “*Linear interpolation between a set background points with refinable heights*”, para o qual foram selecionados 61 pontos no perfil de difração da amostra L-0 obtidos experimentalmente. O refinamento foi realizado nos

parâmetros de rede (a , b , c e ângulo β), coordenadas atômicas (x , y e z), parâmetro térmico anisotrópico (B) e fator ocupacional (O_{cc}).

A Figura 14(b) ilustra o perfil de difração refinado pelo método de Rietveld da amostra L-0. Para o ajuste estatístico do refinamento estrutural foram empregados dados cristalográficos presentes no cartão ICSD nº 30946. Tais dados constituem a base do arquivo de *input* a ser utilizada pelo *software*, significando que essas informações teóricas são utilizadas para a indexação e ajuste dos parâmetros a serem refinados.

O resultado final refinamento estrutural corrobora com a análise feita para o difratograma da amostra L-0, confirmando que esta é constituída pelo mineral lindgrenite, possuindo estrutura monoclinica e grupo espacial ($P2_1/n$). A linha residual ($Y_{Obs} - Y_{Calc}$) indica boa concordância entre o perfil obtido experimentalmente e o calculado. Apesar disso, verifica-se que as reflexões em $2\theta = 21,39$ e $25,42$ (referentes aos planos (021) e (130), respectivamente) exibem quantidade de resíduo mais expressiva em relação às demais reflexões.

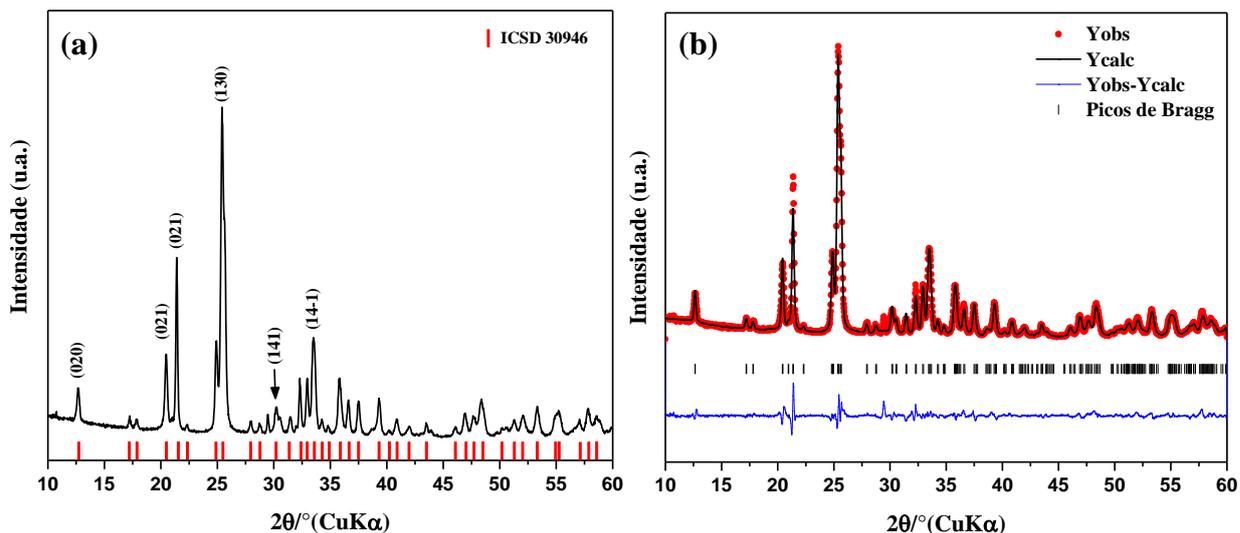


Figura 14. (a) Difração de raios X e (b) refinamento Rietveld da amostra L-0 sintetizada pelo método sonoquímico a 50 °C por 1 hora.

Na Tabela 12 são dispostos os parâmetros de rede e volume de célula unitária para a lindgrenite resultantes do refinamento estrutural. Os valores obtidos de $a = 5,3879$ Å, $b = 14,0078$ Å, $c = 5,6058$ Å, $\beta = 98,424^\circ$ e $V = 418,519$ Å³ exibem boa concordância com parâmetros reportados por Bao e colaboradores (2006) e Vilminot e colaboradores (2006). Carvalho (2018) estudando a influência do método de síntese nos parâmetros de rede da

lindgrenite encontrou o valor de volume de célula unitária de 418,96(2) Å³, para amostra sintetizada por combinação dos métodos sonoquímico e coprecipitação química. O valor encontrado pelo autor aproxima-se do encontrado neste trabalho para a amostra L-0, obtida pelo método sonoquímico. Além disso, os valores de qui-quadrado (χ^2) e *goodnes of fit* (*S*) observados indicam que, embora o refinamento Rietveld realizado possa ainda ser melhorado (com a utilização de função assimétrica para ajuste do perfil, por exemplo), este pode ser considerado de boa qualidade.

o

Tabela 12. Valores de parâmetros de rede (*a*, *b*, *c* e ângulo β), volume de célula unitária (*V*), qui-quadrado (χ^2) e *goodnes of fit* (*S*) obtidos no refinamento Rietveld da amostra L-0.

Parâmetros de rede/Å				<i>V</i> /Å ³	χ^2	<i>S</i>	Referência
<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β (°)				
5,387(9)	14,007(8)	5,605(8)	98,42(4)	418,51(9)	4,31	2,10	Este trabalho
5,394(1)	14,023(3)	5,608(1)	98,50(1)	419,53(1)	-	-	ICSD 30946
5,389(2)	14,020(9)	5,605(3)		418,96(2)	2,067	-	1
5,398(2)	14,023(4)	5,618(2)	98,49(2)	420,22(5)	-	2,04	2
5,386(10)	14,001(3)	5,601(11)	98,53(2)	417,73(2)	-	-	3

Legenda: 1 – Carvalho (2018). 2 – Vilminot e colaboradores (2006). 3 – Bao e colaboradores (2006).

Na Tabela 13 são apresentados os resultados do refinamento Rietveld obtidos para fator ocupacional, parâmetro térmico anisotrópico, posições atômicas (*x*, *y* e *z*) e parâmetros *R* de concordância (*R*_{wp}, *R*_{Bragg}, e *R*_p) da amostra L-0.

Tabela 13. Fator ocupacional, parâmetro térmico anisotrópico e posições atômicas (*x*, *y* e *z*) e parâmetros *R* (*R*_{wp}, *R*_{Bragg} e *R*_p) resultantes do refinamento estrutural da amostra L-0.

Átomo	<i>Occ</i>	<i>B</i> *	Coordenadas atômicas		
			<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Mo	0,99434	1,21126	0,04772	0,65372	0,62446
Cu1	0,50000	0,98524	0,50000	0,50000	0,50000
Cu2	0,99353	3,54094	0,13616	0,90784	0,51556
O1	0,98736	4,00451	0,36080	0,62027	0,59152
O2	1,01366	2,48703	0,03742	0,78583	0,57293
O3	1,00779	0,07235	0,14062	0,39268	0,61159
O4	1,00822	0,64962	0,03511	0,37550	0,07739
O-H5	1,01688	0,21749	0,14322	0,03371	0,34132

Parâmetros *R*_{wp} = 14,5; *R*_{Bragg} = 4,14; *R*_p = 11,6%, *Occ* = Fator ocupacional e *B** = Parâmetro térmico anisotrópico

A partir dos valores obtidos para posições atômicas, foi possível determinar os comprimentos de ligações presentes nos *clusters* com o auxílio da opção “Bond Str”, disponível no *software* FULLPROF. Na Figura 15 são mostrados a célula unitária e os comprimentos de ligação presentes no *cluster* octaédrico $[\text{CuO}_4(\text{OH})_2]$, gerados a partir das informações cristalográficas constantes no CIF (*Crystallographic Information File*) resultante do refinamento estrutural da amostra L-0. Observando os comprimentos de ligação, verifica-se que os octaedros apresentam ligações mais alongadas em um dos eixos que passam pelo metal cobre, o que é um bom indicio da ocorrência do efeito de Jahn-Teller nesse *cluster*. Fenômeno semelhante foi reportado por Xu e Xue (2007) para o $[\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2]$.

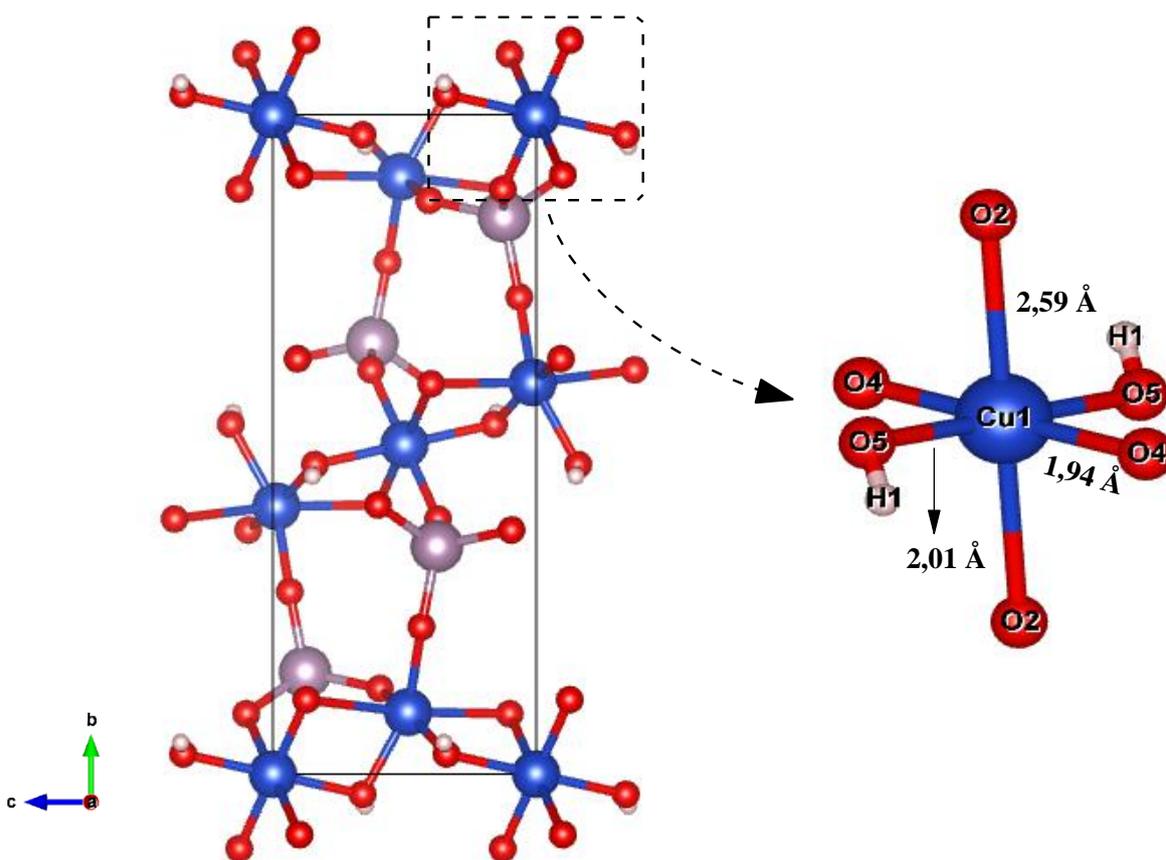


Figura 15. Célula unitária e *cluster* octaédrico de $[\text{CuO}_4(\text{OH})_2]$ gerados a partir do arquivo CIF obtido no refinamento Rietveld da amostra L-0.

O diâmetro médio de cristalito (\bar{D}_{hkl}) da amostra L-0 foi calculado empregando o método de Debye-Scherrer (Equação 21), na qual β corresponde à largura da reflexão de difração medida na metade da intensidade máxima (SCHERRER, 1918). Na Tabela 14 são dispostos os valores de (\bar{D}_{hkl}) e outros parâmetros pertinentes à amostra L-0 observados neste trabalho comparando-os com valores previamente descritos por Carvalho (2018), o qual obteve a lindgrenite por diferentes rotas de síntese.

$$\bar{D}_{hkl} = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (21)$$

O diâmetro médio de cristalito calculado para a amostra L-0 foi de 17,80 nm. Este valor encontra-se próximo do \bar{D}_{hkl} observado por Carvalho (2018) para a lindgrenite, o que representa um indicativo a mais da ocorrência desse hidroximolibdato como constituinte da amostra L-0.

Tabela 14. Diâmetro médio de cristalito e condições de síntese da amostra L-0 em comparação com a literatura.

Método de síntese	$D_{hkl}/$ nm	Tempo/ min	Temperatura/ °C	Referência
Sonoquímico	17,80	60	50	Este trabalho
CP+SQ	12,27	90	25	Carvalho (2018)
Coprecipitação	13,55	90	25	Carvalho (2018)

Legenda: CP+SQ = Coprecipitação (60 minutos) + Sonoquímico (30 minutos)

5.1.2. Área Superficial Específica (BET) e Diâmetro de Poro (BJH)

A área superficial das microestruturas da lindgrenite foram avaliadas a partir da isoterma de adsorção de nitrogênio apresentada na Figura 16. A comparação dos dados observados com a classificação de isotermas disponibilizada pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), permitiu inferir que esse material apresenta isoterma de adsorção/dessorção do tipo III, indicando que na amostra L-0 ocorre fraca interação entre adsorvente e adsorbato. A histerese observada relaciona-se à presença de aglomerados de partículas no formato de placas paralelas, originando poros semelhantes a fendas (THOMES *et al.*, 2015).

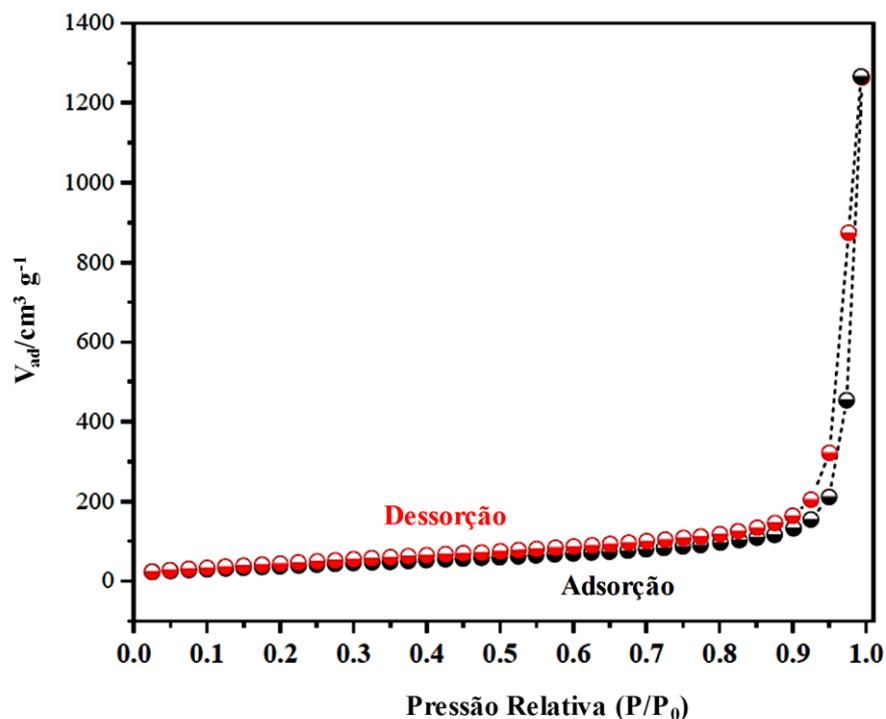


Figura 16. Isoterma de adsorção de N₂ para a amostra L-0 sintetizada pelo método sonoquímico a 50 °C por 1 h.

De acordo com Thomes e colaboradores (2015), os materiais que apresentam isoterma do tipo III não exibem formação de monocamada, devido à fraca interação entre as moléculas de adsorbato e adsorvente. Conseqüentemente, a aglomeração de moléculas de adsorbato dá-se nos sítios ativos presentes nos nanoporos do sólido.

A área superficial determinada pelo método Brunauer – Emmett – Teller (BET) foi de 77,77(1) m² g⁻¹. Esse valor é bastante expressivo quando comparado à lindgrenite sintetizada por outras metodologias, como pode ser observado na Tabela 15. O diâmetro de poro, por sua vez, foi obtido pela metodologia de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) e indicou a presença de poros com diâmetros que variam entre 2 e 6 nm.

Tabela 15. Resultados das medidas de BET da amostra L-0 comparativamente aos da literatura.

Catalisador	Área superficial/m ² g ⁻¹	Diâmetro de poro/nm	Referência
[Cu ₃ (MoO ₄) ₂ (OH) ₂]	77,77(1)	2-6	Este trabalho
Cu ₃ (MoO ₄) ₂ (OH) ₂	21,36	-	Swain <i>et al.</i> (2017)
Cu ₃ MoO ₂ O ₉	4,2	17	Xia <i>et al.</i> (2015)
Cu ₃ Mo ₂ O ₉ @NF	22,4	10	Liu <i>et al.</i> (2016)

5.1.3. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

A Figura 17 exibe o espectro de infravermelho com transformada de Fourier da amostra L-0. As bandas em 1610 e 3343 cm^{-1} , de baixa intensidade, referem-se às vibrações ao longo das ligações O–H e H–OH, respectivamente (XU e XUE, 2007). Segundo Swain e colaboradores (2017), a banda localizada em 957 cm^{-1} corresponde ao modo vibracional $\nu_1\text{MoO}_4^{2-}$ (Mo=O) e as bandas em 912 e 868 cm^{-1} são atribuídas ao modo $\nu_3\text{MoO}_4^{2-}$.

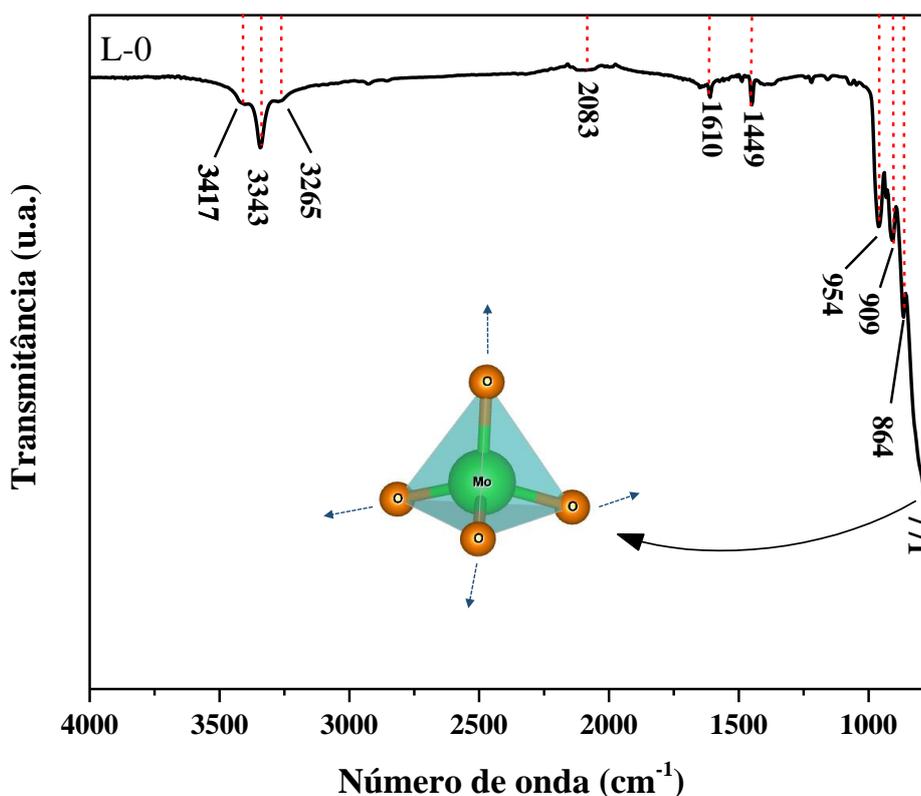


Figura 17. Espectro de infravermelho da amostra L-0 sintetizada pelo método sonoquímico a 50 °C por 1 hora.

A banda de maior intensidade observada em 771 cm^{-1} corresponde à vibração das ligações no *cluster* tetraédrico de $[\text{MoO}_4]$ (SWAIN *et al.*, 2017). Na Tabela 16 são listadas as bandas observadas no espectro de infravermelho da mostra L-0 em comparação às bandas relativas ao $[\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2]$ na literatura.

Tabela 16. Bandas observadas no espectro de infravermelho da amostra L-0 comparativamente às correspondentes para a lindgrenite em diferentes trabalhos.

Banda	Número de onda/cm ⁻¹			
	L-0	Carvalho (2018)	Swain <i>et al.</i> (2017)	Xu e Xue (2007)
1	3417	3413		3418
2	3343	3343	3340	3346
3	1610	1634	1632	1635
4	954	961	958	968
5	909	915	916	919
6	864	865	865	868
7	771	773	810	817

Na Figura 18, são apresentados os espectros de infravermelho do $[\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2]$ antes e após a realização de teste de adsorção de piridina. No gráfico é possível verificar a intensificação de duas bandas de baixa intensidade em 1375 e 1636 cm^{-1} no comparativo entre os espectros do $[\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2]$ puro e aquela obtida após o teste com a piridina. Essa observação representa um indício da interação do íon piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) com sítios de Brønsted presentes na superfície do catalisador L-0, em concordância com estudos realizados por Barzetti e colaboradores (1996) e Yazici e Bilgiç (2010).

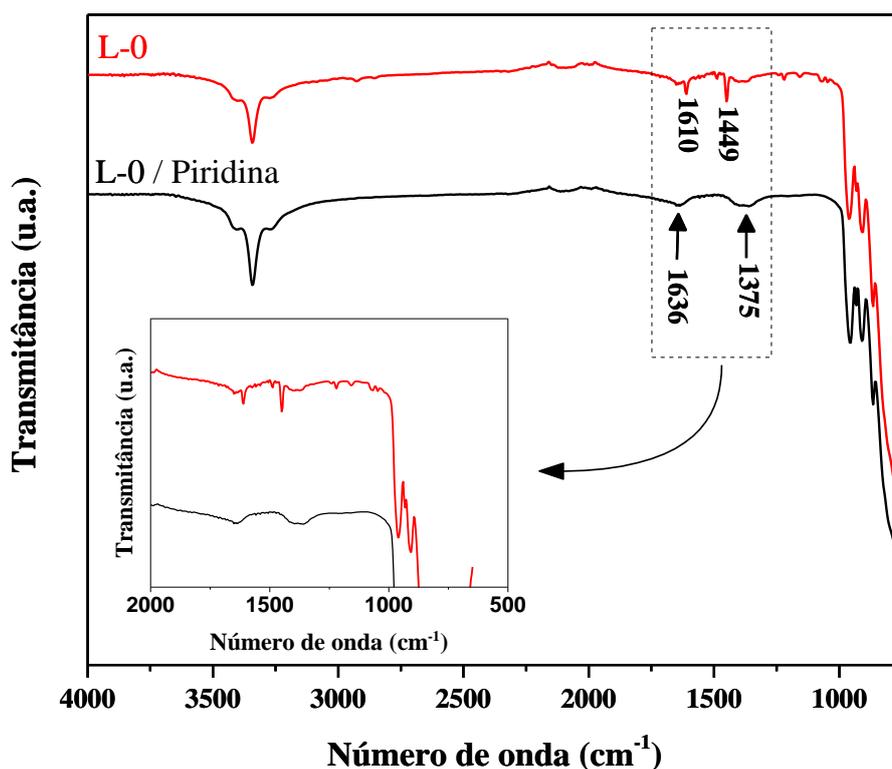


Figura 18. Espectros de infravermelho da amostra L-0 pura e após de teste de adsorção de piridina.

Resultado semelhante foi reportado nos trabalhos de Yazici e Bilgiç (2010) e Barzetti e colaboradores (1996), ao investigarem a presença de sítios de Brønsted e Lewis na superfície de diferentes tipos de zeólitas (Tabela 17).

Tabela 17. Bandas observadas no espectro de infravermelho da amostra L-0 após teste com piridina comparativamente às bandas reportadas na literatura.

Sítio ácido	Número de onda/cm ⁻¹			
	L-0	1	2	3
Brønsted	1636	1645	1635	1640
Lewis			1621	1623
Lewis			1576	
Brønsted		1530		1547
Lewis e Brønsted				1490
Lewis		1445		1455
Brønsted	1375		1397	

Legenda: 1 – Yazici e Bilgiç (2010). 2 – Barzetti e colaboradores (1996). 3 – Wu e Weitz (2014).

5.1.4. Espectroscopia Raman

Para complementar as informações obtidas da análise estrutural pela difração de raios X, foi realizada a análise das propriedades vibracionais dos catalisadores obtidos por espectroscopia Raman.

Na Figura 19 é apresentado o espectro Raman da amostra L-0, obtida pelo método sonoquímico a 50 °C por 1 h, no intervalo de 150 a 1100 cm⁻¹. Os modos ativos em espectroscopia Raman são classificados como *modos internos* e *modos externos* (também chamados *fônons da rede*). No caso da lindgrenite, os modos internos são gerados por vibrações presentes no interior do grupo iônico tetraédrico [MoO₄²⁻]. Os modos externos relacionam-se às vibrações da rede, resultando da movimentação de clusters do tipo [CuO₄(OH)₂] e dos grupos tetraédrico [MoO₄²⁻] que apresentam simetria *T_d* (FROST *et al.*, 2004).

Segundo Martins e colaboradores (2018), a análise da teoria de grupos para o mineral lindgrenite indica que os modos vibracionais presentes são dados pelas equações (22-25):

$$\Gamma_{Total} = 21A_g + 21B_g + 24A_u + 24B_u \quad (22)$$

$$\Gamma_{Infravermelho} = 23A_u + 22B_u \quad (23)$$

$$\Gamma_{Raman} = 21A_g + 21B_g \quad (24)$$

$$\Gamma_{Acústico} = A_u + 2B_u \quad (25)$$

onde $23A_u + 22B_u$ são modos ativos no infravermelho, $21A_g + 21B_g$ são ativos na espectroscopia Raman e $A_u + 2B_u$ são modos acústicos (MARTINS, 2018). A banda intensa presente em 931 cm^{-1} corresponde ao modo ν_1 , referente ao estiramento simétrico ao longo das ligações $[\leftarrow\text{O}-\text{Mo}-\text{O}\rightarrow]$ nos *clusters* $[\text{MoO}_4]$ tetraédricos. Já a banda em 887 cm^{-1} , pouco intensa, corresponde à vibração $\nu_1(B_u)$. Tal banda não deveria ser ativa no espectro Raman, porém a tensão no cristal pode ter resultado na sua ativação (MARTINS *et al.*, 2018; FROST *et al.*, 2004).

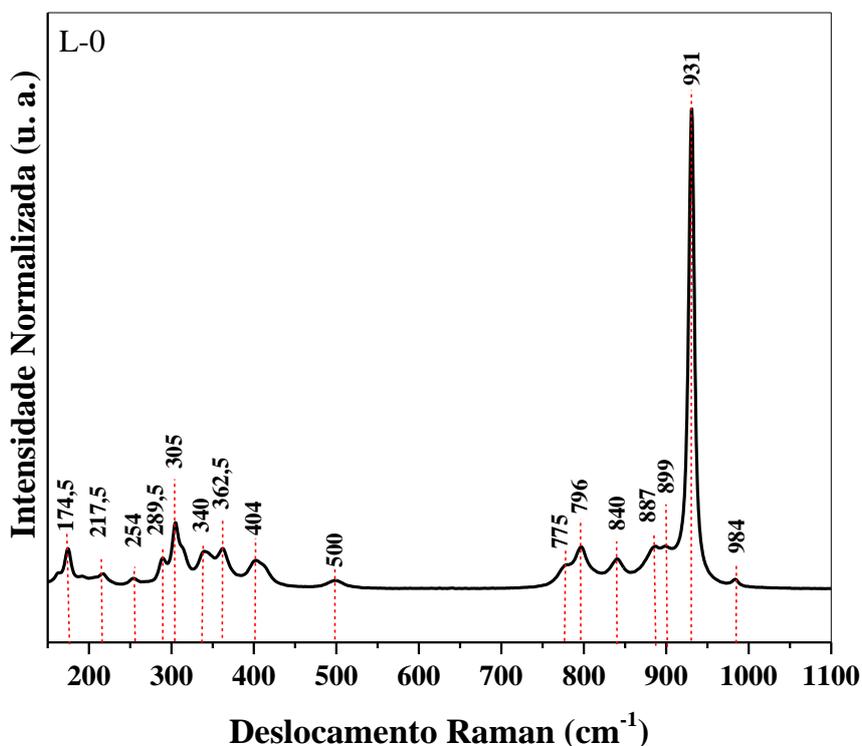


Figura 19. Espectro Raman das amostras L-0 sintetizada pelo método sonoquímico a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora.

As modos Raman ativos em 340 e 362,5 cm^{-1} observadas nos espectros de L-0 e L-200 são atribuídas aos modos ν_2 , em 340 cm^{-1} ao modo A_g e em 362,5 cm^{-1} ao modo B_g (FROST *et al.*, 2004).

A Tabela 18 relaciona os números de onda das bandas no espectro Raman observadas para a amostra L-0 em comparação aos trabalhos de Forst e colaboradores (2014) e Martins e colaboradores (2018). A partir dos dados constantes na tabela, é possível observar a boa concordância entre os modos identificados neste trabalho com os reportados na literatura.

Tabela 18. Posições dos picos ou modos Raman ativos da amostra L-0 comparativamente aos da lindgrenite $[\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2]$ na literatura.

Banda	Atribuição	Número de onda/ cm^{-1}		
		L-0	1	2
1	B_g	174,5	172,0	176,7
2	B_g	217,5	215,0	219,0
3	B_g	254,0	253,0	255,8
4	B_g	289,5	287,0	291,6
5	B_g	305,0	303,0	306,2
6	A_g	340,0	339,0	343,1
7	B_g	362,5	361,0	363,4
8	A_g	404,0	400,0	403,7
9	B_g	500,0	500,0	501,6
10	B_g	775,0	772,0	778,4
11	A_g	796,0	798,0	799,9
12	A_g	840,0	839,0	843,2
13	A_g	887,0	886,0	888,4
14	A_g	899,0	902,0	902,3
15	B_g	931,0	933,0	932,6
16	B_g	984,0	987,0	987,0

Legenda: 1 - Frost e colaboradores (2014). 2 - Martins e colaboradores (2018).

5.1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo

Na Figura 20 (a–d) são apresentadas as micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo das microestruturas da amostra L-0 obtida pelo método sonoquímico a 50 °C por 1 h. A partir dessas imagens pode-se verificar que o produto da síntese é constituído por estruturas do tipo “ouriço-do-mar”, resultantes da aglomeração de nanoplacas. Essa observação está concordante com o que foi verificado

anteriormente pela análise de adsorção de nitrogênio pelo método BET, a qual indicou a presença de placas paralelas na superfície do material.

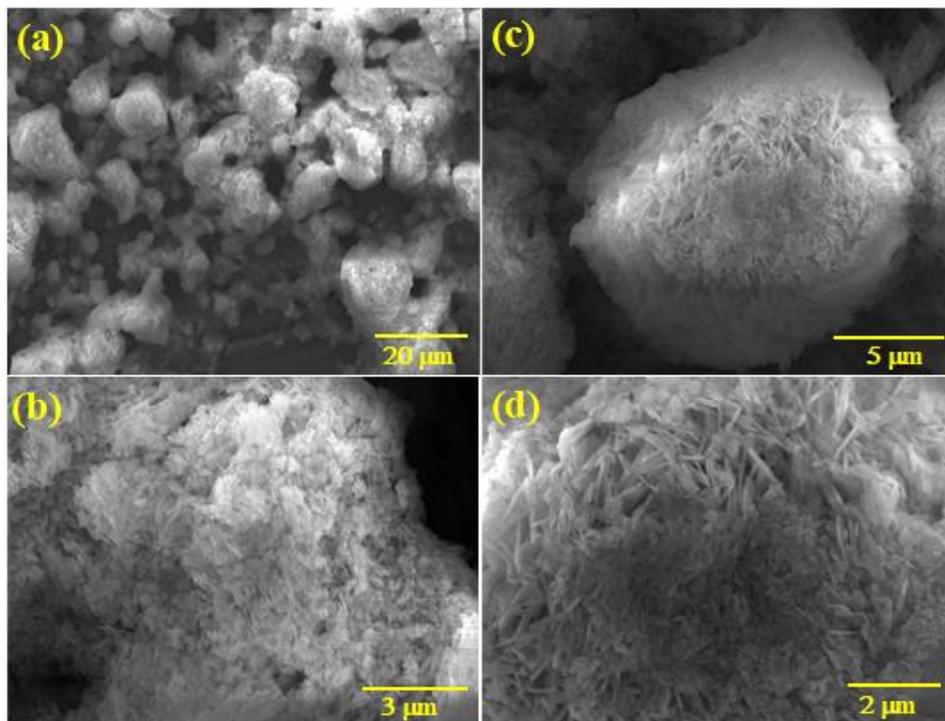


Figura 20. Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo do catalisador L-0 sintetizado pelo método sonoquímico a 50 °C por 1 h.

De posse das imagens obtidas por MEV, sugere-se um mecanismo de formação das microestruturas (superestruturas) ou microcristais formados por agregados de várias nanopartículas ou cristais do catalisador L-0. Na Figura 21, propõe-se que os precursores Cu^{2+} e MoO_4^{2-} interagem no meio reacional para dar origem às unidades formadoras básicas compostas por nanopartículas de $[\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2]$. Estas unidades sofrem coalescência, produzindo nanoplacas que, por sua vez, aglomeram-se em um centro comum formando estruturas do tipo “ouriço-do-mar” com tamanhos variados. Baseando-se em estudo publicado por Song e colaboradores (2014), sugere-se que a auto-organização das unidades menores em estruturas de maiores tamanhos ao longo da síntese é favorecida pela redução da energia superficial e consequente estabilização das microestruturas resultantes.

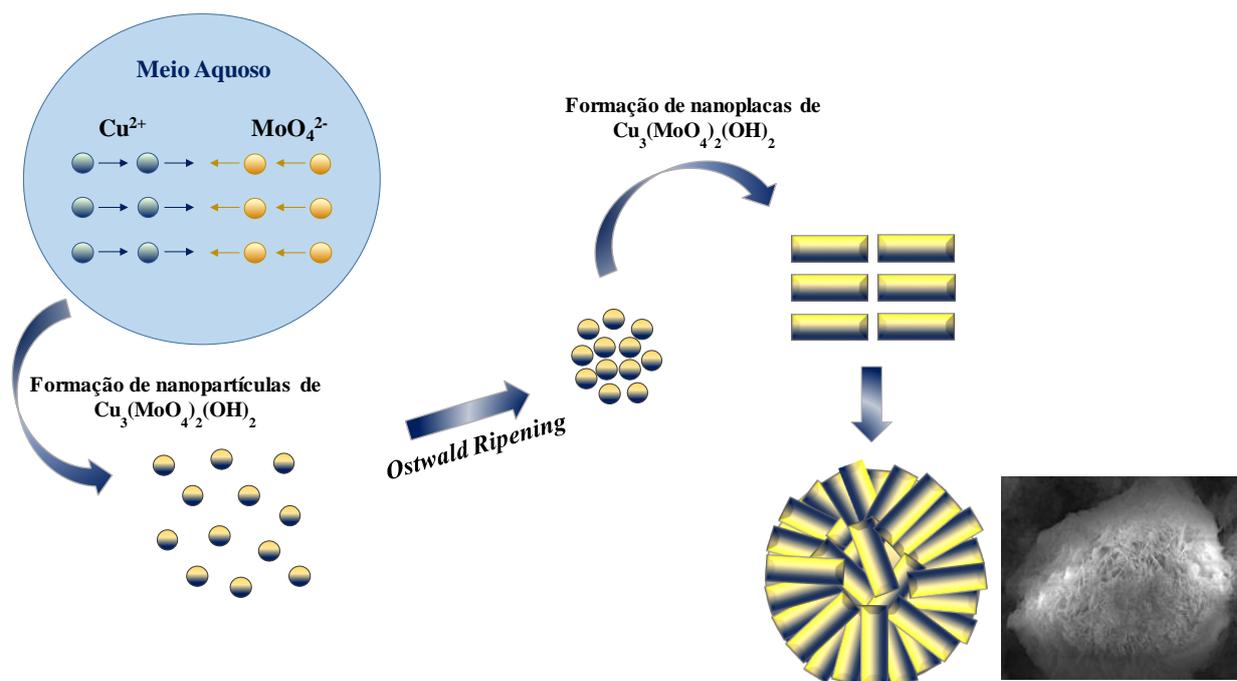
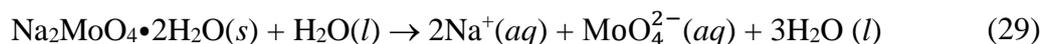
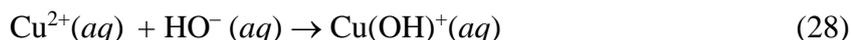
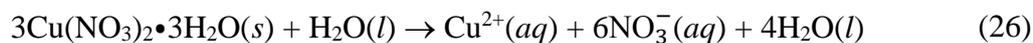


Figura 21. Esquema de formação das microestruturas do catalisador $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$.

Com base em estudo realizado por Swain e colaboradores (2017), propõe-se as possíveis etapas de reação para a formação das nanoestruturas do catalisador L-0. Desse modo, sugere-se que a solubilização dos íons MoO_4^{2-} e Cu^{2+} a partir dos precursores molibdato de sódio dihidratado ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e nitrato de cobre trihidratado [$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] em água destilada seja dada por:

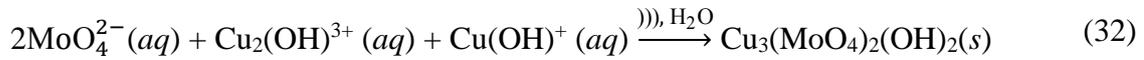


A reação das espécies iônicas contendo cobre (Equações 27 e 28) com íons molibdatos, à temperatura ambiente e sob irradiação ultrassônica () , pode ser expressada por:

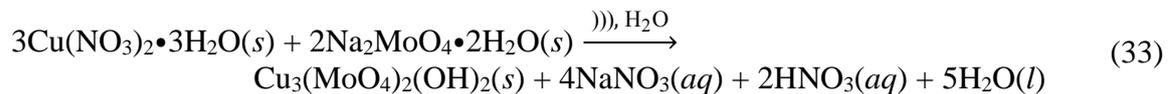




Finalmente, a formação das nanoestruturas de $[\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2]$ produzidas por meio da combinação das reações das Equações (30) e (31) pode ser expressa como:



A reação global pode então ser escrita como:



5.2. Ensaios Catalíticos Empregando o Catalisador L-0

5.2.1. Influência da Porcentagem de Catalisador e do Tempo de Reação

Na Figura 22 (a,b) são apresentados os dados obtidos para a conversão do ácido oleico em oleato de metila via esterificação, empregando como catalisador a amostra L-0, para a avaliação da influência da porcentagem de catalisador (0; 2,5; 5 e 7,5 %) e do tempo de reação (1, 3, 5 e 7 h).

No estudo da influência da porcentagem de catalisador foram mantidos constantes os parâmetros: temperatura de 100 °C, tempo de 5 h e razão molar ácido:metanol de 1:20. Para a influência do tempo, mantiveram-se fixos a temperatura em 100 °C, porcentagem de catalisador em 5% e razão molar ácido:metanol de 1:20.

Normalmente, a eficiência das reações de esterificação é significativamente influenciada pelo tempo e temperatura empregados (SANI *et al.*, 2014). Nesse sentido, a utilização de catalisadores heterogêneos assume papel de grande importância para a minimização do consumo de tempo e da temperatura utilizados na reação, reduzindo, conseqüentemente, os custos do processo. Na Figura 22(a), verifica-se que tempos mais longos de reação resultam em maiores taxas de conversão, mas entre os valores obtidos para 5 horas [93,31(72)%] e 7 h [95,11(57)%] há uma variação de apenas 1,8%. Por essa razão, estabeleceu-se o tempo de 5 h como condição ótima para posteriores reações de esterificação

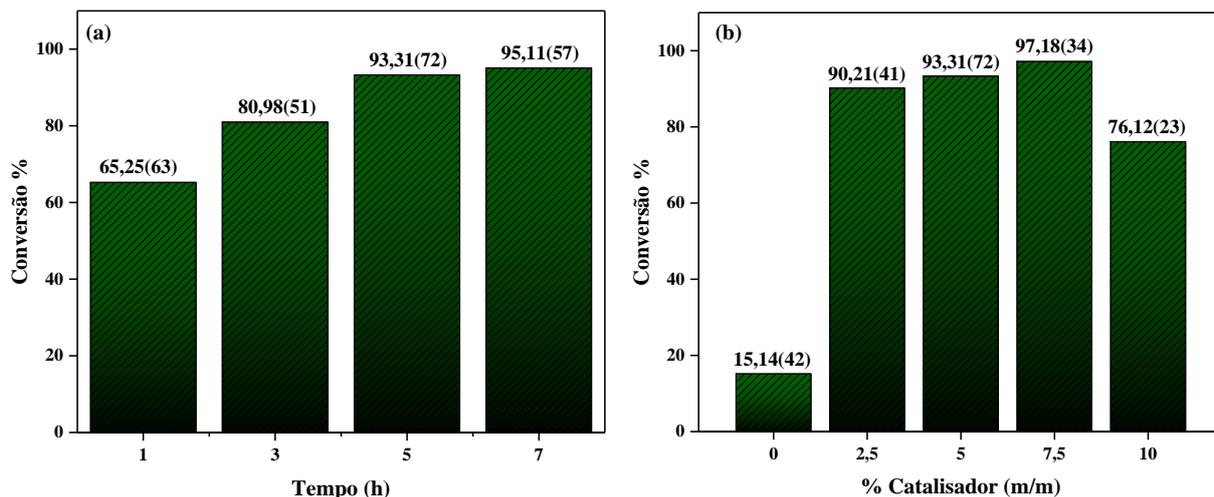


Figura 22(a) Efeito do tempo na esterificação do ácido oleico com metanol empregando o catalisador L-0. Condições experimentais: temperatura de 100 °C, porcentagem de catalisador de 5% e razão molar ácido:metanol de 1:20. **(b)** Efeito da porcentagem de catalisador nas condições experimentais: temperatura de 100 °C, razão molar ácido:metanol de 1:20 e tempo de 5 horas.

A influência do percentual de massa de catalisador em relação à de ácido oleico apresentado na Figura 22(b) mostra que a conversão observada na ausência de catalisador foi de 15,14(42) %, resultando do efeito da temperatura na esterificação (o valor entre parênteses corresponde ao desvio-padrão da amostra). Utilizando apenas 2,5 % de catalisador observou-se aumento substancial na conversão, cujo valor foi de 90,21(41) %, mostrando que a lindgrenite apresentou boa atividade catalítica na esterificação. Após cuidadosa consulta na literatura, constatou-se que esses resultados são inéditos e, portanto, de relevante contribuição para o campo de pesquisa de catálise heterogênea aplicada à esterificação de ácidos graxos.

Empregando-se 5% de catalisador verificou-se a conversão de 93,33(72) %, próximo da obtida para 7,5% de catalisador, que foi de 97,18(34) %. Para a esterificação conduzida na presença de 10% de catalisador observou-se uma diminuição de 21,06 % de conversão, em comparação à registrada para 7,5%. Sugere-se que a redução da conversão para a maior quantidade de catalisador pode ter resultado da baixa difusão do catalisador no sistema ácido oleico/metanol e aumento da viscosidade, resultando em baixa taxa de transferência dos reagentes (ABREU *et al.*, 2017). Desse modo, de forma a minimizar a quantidade de catalisador sem prejudicar significativamente a eficiência da reação, considerou-se que a porcentagem de catalisador mais adequada a ser utilizada foi a de 5%.

Em estudo realizado por Nakagaki e colaboradores (2008), empregou-se o molibdato de sódio anidro (Na_2MoO_4) como catalisador heterogêneo para a produção de biodiesel a

partir do óleo de soja. No trabalho, os autores demonstraram que a espécie MoO_4^{2-} apresenta característica de ácido de Lewis, o qual atua polarizando os grupos O-H do metanol, favorecendo a ocorrência da esterificação.

5.2.2. Influência da Temperatura

A temperatura é um parâmetro de grande importância em reações químicas, de modo especial da esterificação, uma vez que a elevação da temperatura promove o aumento na entropia do sistema. Como consequência, há um maior número de colisões das moléculas do ácido graxo com a superfície de catalisador, favorecendo a ocorrência da etapa inicial do mecanismo de reação (ATKINS e JONES, 2012). Na Figura 23 pode-se verificar a influência da temperatura na conversão do ácido oleico em biodiesel e na energia de ativação da esterificação na ausência e na presença dos nanocristais do catalisador L-0.

A temperatura é proporcional à velocidade da reação de esterificação, promovendo o aumento da taxa de conversão nas reações em que se utilizou o catalisador L-0, cujo valor máximo obtido foi de 98,35(0,33) % para a temperatura de 140 °C. Comportamento semelhante foi observado para as reações conduzidas na ausência de L-0, embora a conversão máxima obtida em 140 °C tenha sido de 43,69(25) %. A diferença substancial de conversão observada mesmo para a maior temperatura usada, de aproximadamente 55%, demonstra a grande diferença de eficiência que o catalisador L-0 apresenta para a esterificação do ácido oleico com metanol. Tal diferença fica ainda mais clara para as menores temperaturas. Para as temperaturas de 120 e 140 °C verificou-se que a taxa de conversão sofre pequena variação, o que permite concluir que 120 °C pode ser definida a temperatura mais adequada a ser utilizada, ou seja, a temperatura ótima para esse processo.

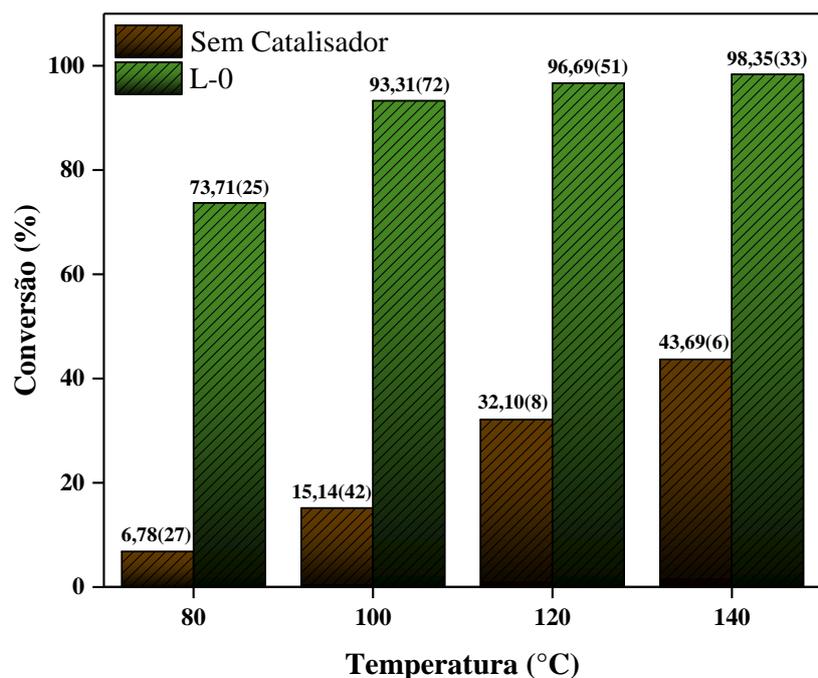


Figura 23. Efeito da temperatura na esterificação do ácido oleico na presença e ausência do catalisador L-0. Condições experimentais: razão molar ácido:metanol de 1:20, 5% de catalisador (m/m) e tempo de 5 horas.

Esses resultados indicam que há uma dependência significativa da temperatura na esterificação do ácido oleico com metanol. Além disso, a diferença de conversão promovida pela utilização de L-0 em relação à observada na ausência do catalisador para cada temperatura demonstra que é vantajoso empregar o catalisador L-0 na esterificação. Na Tabela 19 são apresentados comparativamente os resultados publicados em alguns trabalhos no tema de esterificação com catálise ácida empregando temperaturas iguais ou superiores às deste estudo. Em alguns desses trabalhos foram inclusive utilizadas razões ácido:álcool e porcentagem mássica de catalisador maiores.

Tabela 19. Catalisadores, tipos de substratos (ácido/óleo), razão molar ácido ou óleo:álcool, temperatura (°C) e conversão a metil ésteres no presente estudo e na literatura.

Catalisador	Ácido/óleo	Ácido/Álcool (mol/mol)	T (°C)	Conversão (%)	Referência
Cu ₃ (MoO ₄) ₂ (OH) ₂	Oleico	1/20	80	73,71(25)	Este trabalho
Cu ₃ (MoO ₄) ₂ (OH) ₂	Oleico	1/20	100	93,31(72)	Este trabalho
Cu ₃ (MoO ₄) ₂ (OH) ₂	Oleico	1/20	120	96,69(51)	Este trabalho
[Cu ₃ (MoO ₄) ₂ (OH) ₂]	Oleico	1/20	140	98,35(33)	Este trabalho
Metacaulim*	Oleico	1/60	130	84,2	1
Metacaulim*	Oleico	1/60	160	98,9	1
30 % SiW ₁₂ /Hβ [†]	Oleico	20/60	60	86	2
Na ₂ MoO ₄	Óleo de soja	1/48	120	72,6	3
CuAl ₂ O ₄	Oleico	1/10	120	40,54	4

* Obtido da calcinação do caulim a 950 °C e ativado com solução de ácido sulfúrico. † Ácido 12-tungstosilícico ancorado em zeólita Hβ na porcentagem de 30 % (m/m).

Legenda: 1 – Nascimento e colaboradores (2011b). 2 – Narkhede e Patel (2013). 3 – Jitputti e colaboradores (2006). 4 – Hashemzahi e colaboradores (2017).

5.2.3. Energia de Ativação

A utilização dos valores de conversão obtidos no estudo da influência da temperatura de esterificação (com $t = 300$ min) em conjunto com a Equação 7, apresentada anteriormente:

$$k = - \frac{\ln(1 - x)}{t}$$

possibilitou a obtenção dos valores das constantes de velocidade dos experimentos realizados na ausência e presença do catalisador L-0 (Tabela 20).

Tabela 20. Constantes de velocidade (k) para reações de esterificação não catalisadas e catalisadas com L-0 em diferentes temperaturas.

Temperatura/°C	Constantes de velocidade/10 ⁻³ min ⁻¹	
	Catalisador L-0	Sem catalisador
80	4,453	0,235
100	9,015	0,547
120	11,361	1,290
140	13,681	1,914

Para as reações realizadas na presença e ausência do catalisador foram obtidos os valores de energia de ativação de 22,1 e 43,6 kJ mol⁻¹, respectivamente (Figura 24). Dessa

forma, torna-se clara a diferença entre as esterificações não catalisadas e catalisadas por L-0, uma vez que a energia de ativação do processo empregando o catalisador é quase duas vezes menor do que a observada para as reações feitas sem catalisador.

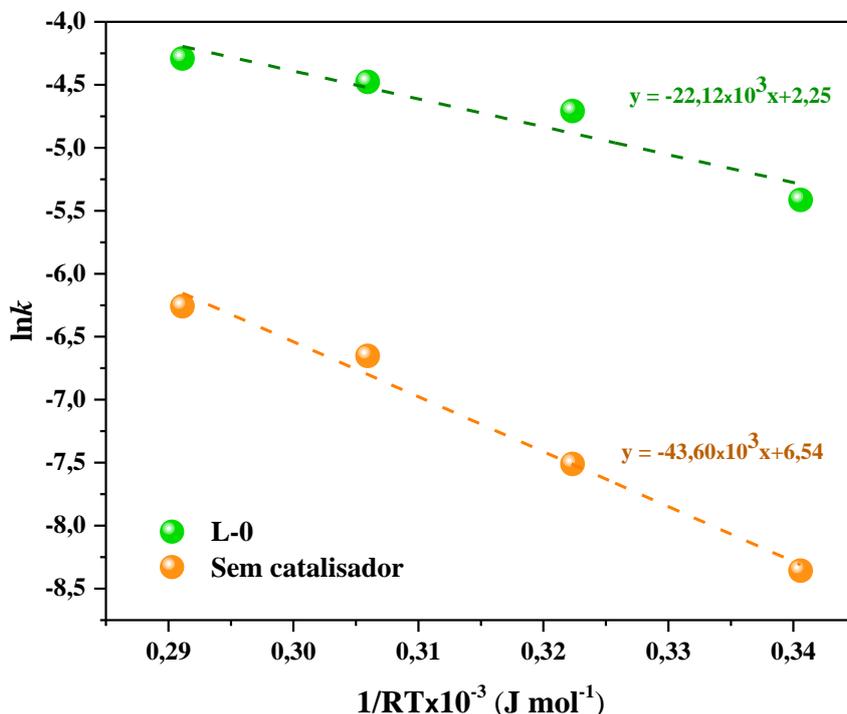


Figura 24. Plot de Arrhenius ($\ln k_{ap}$ vs $1/RT$) para as esterificações na presença e ausência do catalisador L-0.

Além disso, a comparação entre os valores de E_a observados para a esterificação catalisada com L-0 e com outros catalisadores, revela que para o catalisador L-0 a energia de ativação é significativamente menor. Dessa forma, sugere-se que o catalisador L-0 é bastante promissor nesse processo (Tabela 21).

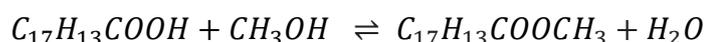
Tabela 21. Comparativo da energia de ativação para reações de esterificação do ácido oleico empregando como catalisador a lindgrenite e outros catalisadores.

Catalisador	$E_a/\text{kJ mol}^{-1}$	Referência
L-0	22,1(2)	Este trabalho
30%SiW ₁₂ /H β	49,8	Narkhede e Patel (2013)
H ₂ SO ₄	42,0	Aranda e colaboradores (2008)
TPA3/SBA-15*	44,6	Brahmkhatri e Patel (2011)
SnCl ₂	46,69	Cardoso e colaboradores (2008)
PW(20)MFS [†]	44,7	Lacerda e colaboradores (2013)
Mo/SiO ₂	62,9	Bail e colaboradores (2013)
Amberlyst 15 [‡]	74,4	Satyarthi e colaboradores (2010)

* Ácido 12-tungstofosfórico dopado com sílica SBA-15. [†] Ácido 12-tungstofosfórico suportado em metacaulim na porcentagem 20 % (m/m). [‡] Resina de troca iônica de fórmula química CH₃CH(OH)CH₂OH.

5.2.4. Estudo Termodinâmico

A partir dos dados obtidos nos ensaios para influência da temperatura, também foi realizado o estudo termodinâmico da esterificação do ácido oleico empregando o catalisador L-0. Para isso, os parâmetros termodinâmicos de entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG) foram determinados partindo-se da equação química:



O cálculo das constantes de equilíbrio para as reações catalisadas pela amostra L-0 foi realizado por meio da equação:

$$K_{eq} = \frac{FC^2 \times n_{AO,i}}{(1 - FC) \times [n_{Me,i} - (FC \times n_{AO,i})]}$$

Em posse dos valores de fração de conversão (FC), $n_{AO,i}$ e $n_{Me,i}$ obtidos experimentalmente, foi possível determinar a constante de equilíbrio K_{eq} . Na Tabela 22 são exibidos os valores de K_{eq} para os ensaios conduzidos com o catalisador L-0 nas temperaturas de 80, 100, 120 e 140 °C.

Tabela 22. Constantes de equilíbrio (K_{eq}) das reações de esterificação em diferentes temperaturas empregando o catalisador L-0.

K_{eq}			
80 °C	100 °C	120 °C	140 °C
$3,82 \times 10^{-2}$	0,24	0,52	1,09

Na Figura 25 é exibido o gráfico de $-R\ln K_{eq}$ versus $(1/T)$, plotado com base nos dados obtidos nos experimentos conduzidos com o catalisador L-0 em diferentes temperaturas. A equação da reta foi obtida pelo método dos mínimos quadrados, apresentando valores de R^2 igual a 0,96. A inclinação da reta fornece a variação de entalpia (ΔH) e a intersecção no eixo $-R\ln K_{eq}$ corresponde à variação de entropia (ΔS). A variação de entalpia (ΔH) calculada foi de $67,05 \text{ kJ mol}^{-1}$, indicando que a esterificação é endotérmica e requer energia para ocorrer. Essa propriedade relativa à esterificação do ácido oleico também foi observada por Baroi e Dalai (2014).

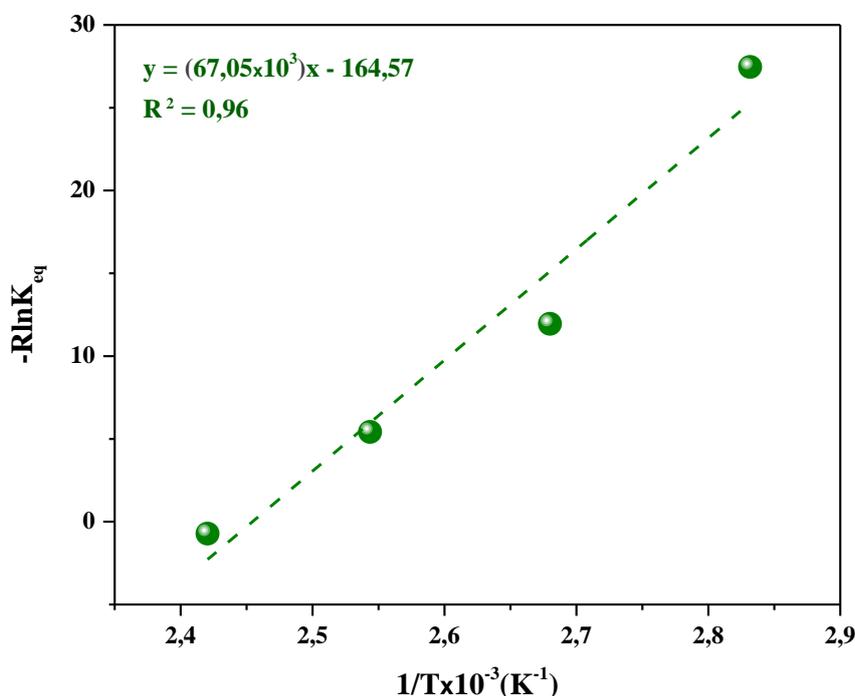


Figura 25. Gráfico de $1/T$ versus $-R\ln K_{eq}$ para a esterificação do ácido oleico realizadas com o catalisador L-0.

A variação de entropia (ΔS) observada foi de $0,165 \text{ kJ K}^{-1}\text{mol}^{-1}$. De acordo com Baroi e Dalai (2014), o complexo ativado formado pelos reagentes no estado de transição possui estrutura menos ordenada que os mesmos precursores no estado fundamental, justificando o valor positivo de ΔS obtido.

De acordo com os dados dispostos na Tabela 23, verifica-se que a variação de energia livre de Gibbs (ΔG) diminui com o aumento da temperatura, levando à maior conversão do ácido oleico em oleato de metila. Além disso, é possível observar que com a utilização do catalisador L-0 a esterificação passa a ser espontânea em temperaturas superiores a 140 °C. Esse fato indica que a utilização desse catalisador é vantajosa em relação a outros materiais descritos na literatura para a esterificação do ácido oleico. Nos trabalhos de Ketzer e Castilhos (2021) e Baroi e Dalai (2014), por exemplo, os experimentos reportados apresentam-se como processos não espontâneos em todas as temperaturas analisadas.

Tabela 23. Parâmetros termodinâmicos deste trabalho comparativamente aos reportados na literatura.

Catalisador	Reagentes	$\Delta H/$ kJmol^{-1}	$\Delta S/$ $\text{kJ K}^{-1}\text{mol}^{-1}$	$\Delta G/$ kJmol^{-1}	Temperatura/ °C	Ref.
L-0	Ácido oleico/ metanol	67,05	0,165	9,58	80	Este trabalho
				4,41	100	
				2,11	120	
				-0,29	140	
Zeólita USY	Ácido oleico/ acetato de metila	59,83	-0,130	118,66	180	1
				121,26	200	
				123,85	220	
				126,45	240	
CaO	Óleo de algodão/ metanol	10,4	-0,220	80,36	45	2
				81,46	50	
				82,56	55	
KOH	Óleo de algodão/ metanol	26,3	-0,170	80,36	45	2
				81,21	50	
				82,06	55	
Zeólita Y- TPA ^(†)	Ácido oleico/ metanol	63,2	0,082	40,5	120	3

^(†) Impregnada com ácido 12-tungstosfórico

Legenda: 1 – Ketzer e Castilhos (2021). 2 – Sharma *et al* (2019). 3 – Baroi e Dalai (2014).

5.2.5. Influência da Razão Molar Ácido:Metanol

Dada a reversibilidade da reação de esterificação, é importante avaliar a influência da quantidade de álcool empregado no processo (BORGES e DÍAZ, 2012). Nesse sentido, variou-se a razão molar ácido oleico:metanol pra investigar o efeito desse parâmetro na reação de esterificação empregando o catalisador L-0 (Figura 26). Nessa etapa do estudo verificou-se que há um aumento da conversão com o aumento da razão ácido:metanol, o qual mostrou ser de 90,58(50)% para a razão 1:3 e 96,79(25) % em 1:5. Entretanto, para razões molares

maiores não se observou aumento na conversão apreciável em comparação à razão ácido:metanol 1:5.

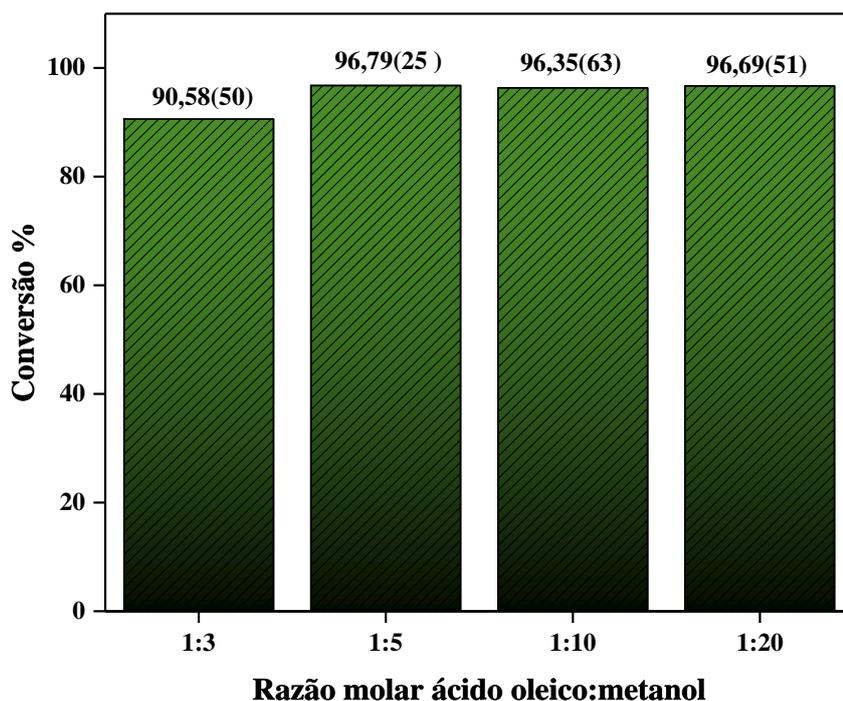


Figura 26. Efeito da razão molar ácido oleico:metanol na esterificação do ácido oleico com metanol empregando o catalisador L-0. Condições experimentais: temperatura de 120 °C, porcentagem de catalisador de 5% e tempo de 5 horas.

A razão molar de ácido oleico:metanol de 1:5 apresentou a maior taxa de conversão de ácido oleico em oleato de metila [96,79(25)%] e, por isso, foi considerada a razão molar ótima na esterificação utilizando o catalisador L-0. Além disso, essa condição experimental otimizada pode ser considerada mais economicamente viável em comparação com estudos similares, para os quais mesmo em razões molares maiores a conversão relatada foi inferior à observada para o catalisador L-0 (Tabela 19). Desse modo, a amostra L-0 (lindgrenite) apresenta-se como um catalisador promissor, uma vez que sua utilização permite a redução da razão molar ácido:metanol, reduzindo custos relativos à obtenção de biodiesel por esterificação do ácido oleico.

5.2.6. Ciclos de Reuso

A estabilidade do catalisador L-0 foi estudada em sete esterificações consecutivas conduzidas nas condições experimentais otimizadas: 120 °C, 5 % em massa de catalisador em relação ao ácido oleico, razão molar ácido oleico:metanol de 1:5 e 5 horas de reação.

A Figura 27 apresenta os resultados dos ensaios e das conversões observadas com o reuso do catalisador L-0. A partir dos resultados obtidos, verificou-se que não houve mudança significativa na conversão nos primeiros cinco ciclos de reuso, para os quais observaram-se valores em torno de 96% com redução de 3 e 11% para o sexto e sétimo reusos, respectivamente. Ressalta-se que o único tratamento dado ao catalisador entre os ciclos consistiu em lavagem com hexano e secagem para posterior utilização.

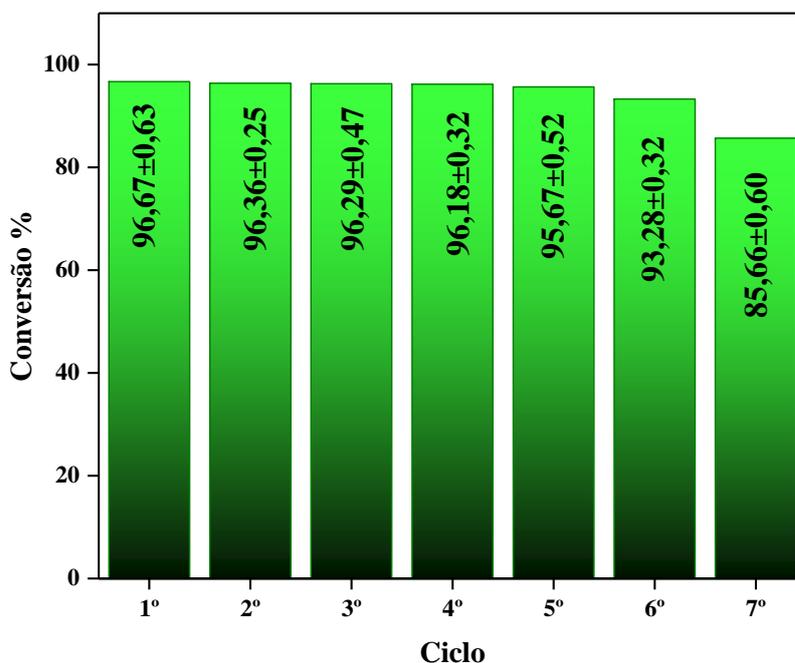


Figura 27. Reutilização do catalisador L-0 na esterificação do ácido oleico com metanol nas condições experimentais otimizadas: temperatura de 120 °C, razão molar ácido oleico:metanol de 1:5, porcentagem de catalisador de 5 % (m/m) e tempo de reação de 5 horas.

Desse modo, os resultados apresentados sugerem que o catalisador L-0 apresenta elevada estabilidade, característica de grande importância em catalisadores de alta eficiência. Pinto e colaboradores (2019) realizaram a transesterificação do óleo de soja empregando como catalisador o trióxido de molibdênio (MoO_3), o qual também apresentou elevada estabilidade, porém sob diferentes condições experimentais.

5.2.7. Mecanismo Catalítico Proposto

A investigação do mecanismo de esterificação do ácido oleico na presença do catalisador L-0 foi realizada a partir da avaliação da presença de sítios ácidos de Brønsted e Lewis na superfície desse material. A partir dos resultados observados no teste de adsorção de piridina, somados à caracterização estrutural, vibracional e morfológica do catalisador L-0,

sugere-se que a performance desse material na esterificação do ácido oleico com metanol baseia-se majoritariamente na atuação dos sítios de Brønsted.

Na Figura 28 é disposto o mecanismo proposto para a reação de esterificação do ácido oleico com metanol na presença do catalisador L-0, a qual demonstrou-se anteriormente ser constituída por lindgrenite.⁸ Nesse sentido, a interação das moléculas do ácido oleico dá-se com as ligações de Cu-OH presentes nos sítios de Brønsted localizados na superfície do catalisador, corroborando a ocorrência da isoterma do tipo III na análise de BET desse material. A interação por meio de sítios de Brønsted já foi reportada em estudos empregando kaolim (NASCIMENTO *et al.*, 2011a), sílica (BAIL *et al.*, 2013) e zeólitas (SATYARTHI *et al.*, 2010).

⁸ Algumas etapas de rearranjo estrutural não foram mostradas neste mecanismo, para fins de simplificação. Estas podem ser consultadas na Figura 6.

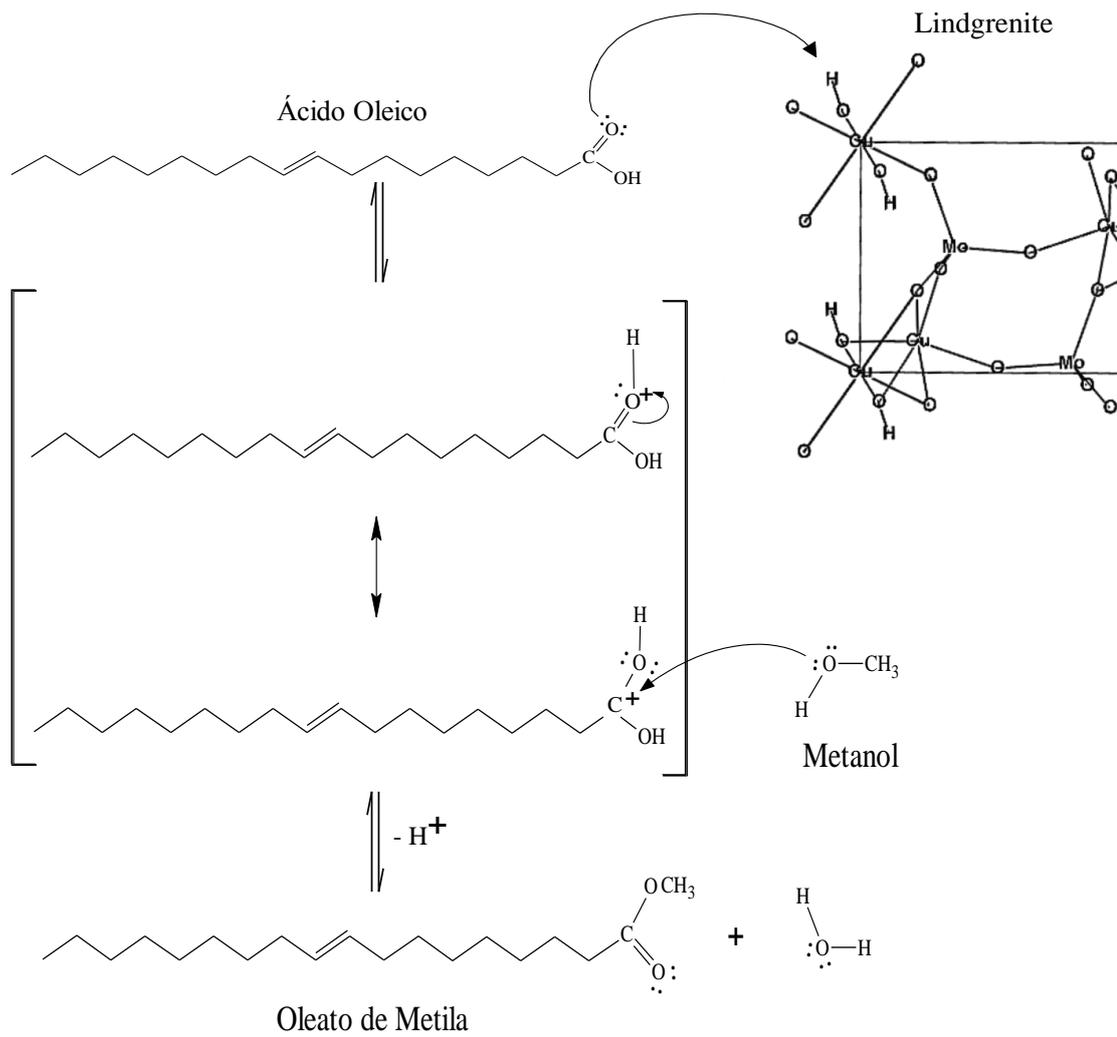


Figura 28. Mecanismo proposto para reação de esterificação do ácido oleico com metanol catalisada pelo $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$.

6. CONCLUSÃO

O catalisador de $[\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2]$ foi sintetizado via sonoquímica à temperatura de 50 °C por 1 hora. A caracterização estrutural por difração de raios X indicou a presença estrutura monoclínica e grupo espacial ($P2_1/n$). O refinamento Rietveld dos dados de difração desse material revelou os parâmetros de célula $a = 5,3879 \text{ \AA}$, $b = 14,0078 \text{ \AA}$, $c = 5,6058 \text{ \AA}$, $\beta = 98,424^\circ$ e $V = 418,519 \text{ \AA}^3$. Os valores de qui-quadrado (χ^2) e *goodnes of fit* (S) verificados ao final do refinamento estrutural foram de 4,31 e 2,10, respectivamente.

Os modos vibracionais ativos no Infravermelho e os modos vibracionais ativos identificados por espectroscopia Raman corroboram com os resultados obtidos na caracterização estrutural. A análise de adsorção de nitrogênio de pelos métodos BET e BJH mostraram que o $[\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2]$ sintetizada apresentou área superficial de $77,77(1) \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e diâmetro de poro de aproximadamente 4 nm. A mesma análise indicou a presença de estruturas compostas por placas na superfície da amostra.

As imagens de MEV confirmaram o resultado sugerido pela análise de adsorção de nitrogênio, as quais revelaram a presença de estruturas do tipo “ouriço-do-mar”, compostas por placas nanométricas do $[\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2]$.

A performance catalítica do $[\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2]$ investigado na esterificação do ácido oleico com metanol resultou em conversões superiores a 96% sob as condições experimentais otimizadas: razão molar ácido oleico:metanol de 1:5, temperatura de 120 °C, porcentagem de catalisador de 5%.

Faltou colocar mais informações termodinâmicas ()

O mecanismo de esterificação foi proposto de ser constituído a partir da atuação dos sítios de Brønsted e de Lewis presentes no catalisador lindgrenite, dos quais o primeiro exerce maior influência no processo. Além disso, o $[\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2]$ apresentou-se como catalisador heterogêneo estável em 5 ciclos de reuso.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, W. C.; MOURA, C. V. R.; COSTA, J. C. S.; MOURA, E. M. Strontium and nickel heterogeneous catalysts for biodiesel production from macaw oil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 28, n. 2, p. 319–327, 2017.

ACHINAS, S.; ACHINAS, V.; EUVERINK, G. J. W. A technological overview of biogas production from biowaste. *Engineering*, v. 3, n. 3, p. 299–307, 2017.

ANGUEBES-FRANSESCHI, F.; BASSAM, A.; ABATAL, M.; MAY TZUC, O.; AGUILAR-UCÁN, C.; WAKIDA-KUSUNOKI, A. T.; DIAZ-MENDEZ, S. E.; SAN PEDRO, L. C. Physical and chemical properties of biodiesel obtained from amazon sailfin catfish (*Pterygoplichthys pardalis*) biomass oil. *Journal of Chemistry*, v. 2019, p. 7829630, 2019.

ANSARI, A. A.; PARCHUR, A. K.; ALAM, M.; AZZEER, A. Structural and photoluminescence properties of Tb-doped CaMoO₄ nanoparticles with sequential surface coatings. *Materials Chemistry and Physics*, v. 147, n. 3, p. 715–721, 2014.

ARANDA, D. A. G.; SANTOS, R.T. P.; TAPANES, N. C. O.; RAMOS, A. L. D.; ANTUNES, O. A. C. Acid-catalyzed homogeneous esterification reaction for biodiesel production from palm fatty acids. *Catalysis Letters*, v. 122, n. 1, p. 20–25, 2008.

ASHRAF, P. M.; SASIKALA, K. G.; THOMAS, S. N.; EDWIN, L. Biofouling resistant polyethylene cage aquaculture nettings: a new approach using polyaniline and nano copper oxide. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 13, n. 1, p. 875–882, 2020.

ATABANI, A. E.; SILITONGA, A. S.; ONG, H. C.; MAHLIA, T. M. I.; MASJUKI, H. H.; BADRUDDIN, I. A.; FAYAZ, H. Non-edible vegetable oils: a critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 18, p. 211–245, 2013.

ATKINS, P.; JONES, L. Termodinâmica: a segunda e a terceira leis. In: _____. *Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*, 5^a ed., Porto Alegre: Bookman, 2012. cap. 3, p. 287- 322.

BAEK, J.; SEFAT, A. S.; MANDRUS, D.; HALASYAMANI, P. S. A new magnetically ordered polymorph of CuMoO_4 : synthesis and characterization of $\epsilon\text{-CuMoO}_4$. *Chemistry of Materials*, v. 20, n. 12, p. 3785–3787, 2008.

BAIL, A.; SANTOS, V. C.; FREITAS, M. R.; RAMOS, L. P.; SCHREINER, W. H.; RICCI, G. P.; CIUFFI, K. J.; NAKAGAKI, S. Investigation of a molybdenum-containing silica catalyst synthesized by the sol–gel process in heterogeneous catalytic esterification reactions using methanol and ethanol. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 130–131, p. 314–324, 2013.

BAO, R.; KONG, Z.; GU, M.; YUE, B.; WENG, L.; HE, H. Hydrothermal synthesis and thermal stability of natural mineral lindgrenite. *Chemical Research in Chinese Universities*, v. 22, n. 6, p. 679–683, 2006.

BARBOZA, J. C. S.; SERRA, A. A. Ultra-som (I): influência do ultra-som na química. *Química Nova*, v. 15, p. 302-315, 1992.

BARNWAL, B. K.; SHARMA, M. P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 9, n. 4, p. 363–378, 2005.

BAROI, C.; DALAI, A. K. Esterification of free fatty acids (FFA) of Green Seed Canola (GSC) oil using H-Y zeolite supported 12-tungstophosphoric acid (TPA). *Applied Catalysis A: General*, v. 485, p. 99-107, 2014.

BARZETTI, T.; SELLI, E.; MOSCOTTI, D.; FORNI, F. Pyridine and ammonia as probes for FTIR analysis of solid acid catalysts. *Journal of the Chemical Society*, v. 92, p. 1401-1407.

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.

BRAHMKHATRI, V.; PATEL, A. 12-Tungstophosphoric acid anchored to SBA-15: an efficient, environmentally benign reusable catalysts for biodiesel production by esterification of free fatty acids. *Applied Catalysis A: General*, v. 403, n. 1, p. 161–172, 2011.

BURNS, P. C. The crystal structure of szenicsite, $\text{Cu}_3\text{MoO}_4(\text{OH})_4$. *Mineralogical Magazine*, v. 62, n. 4, p. 461–469, 1998.

CARDOSO, A. A.; MACHADO, C. M. D.; PEREIRA, E. A. Biocombustível, o mito do combustível limpo. *Química Nova na Escola*, n. 28, p. 9–14, 2008.

CARDOSO, A. L.; NEVES, S. C.; SILVA, M. J. Esterification of oleic acid for biodiesel production catalyzed by SnCl_2 : a kinetic investigation. *Energies*, v. 1, n. 2, p. 79-92, 2008.

CARMO, A. C. SOUZA, L. K. C.; COSTA, C. E. F.; LONGO, E.; ZAMIAN, J. R.; ROCHA FILHO, G. N. Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicate A ℓ -MCM-41. *Fuel*, v. 88, n. 3, p. 461–468, 2009.

CARVALHO, T. A. F. Investigação das propriedades ópticas e estruturais da lindgrenita obtida pelos métodos de coprecipitação convencional e coprecipitação assistida pelo tratamento ultrassônico. 2018. 73 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal do Piauí, Teresina - PI, 2018.

CASAS-GODOY, L.; BARRERA-MARTÍNEZ, I.; AYALA-MENDIVIL, N.; AGUILAR-JUÁREZ, O.; ARELLANO-GARCÍA, L.; REYES, A. L.; MÉNDEZ-ZAMORA, A.; SANDOVAL, G. Biofuels. In: _____. GALANAKIS, C. M. *Biobased products and industries*: Elsevier, 2020. cap. 4, p. 125–170.

CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J. C.; TRANQUILIN, R. L.; JOYA, M. R.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. BaMoO_4 powders processed in domestic microwave-hydrothermal: synthesis, characterization and photoluminescence at room temperature. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 69, n. 11, p. 2674–2680, 2008.

CAVALCANTE, L. S.; LONGO, V. L.; SCZANCOSKI, J. C.; ALMEIDA, M. A. P.; BATISTA, A. A.; VARELA, J. A.; ORLANDI, M. O.; LONGO, E.; LI, M. S. Electronic structure, growth mechanism and photoluminescence of CaWO_4 crystals. *Crystal Engineering Communication*, v. 14, p. 853-868, 2012.

CHANG, T.-H.; SU, H.-M. The substitutive effect of biofuels on fossil fuels in the lower and higher crude oil price periods. *Energy*, v. 35, n. 7, p. 2807–2813, 2010.

CHEN, D.; TANG, K.; LI, F.; ZHENG, H. A simple aqueous mineralization process to synthesize tetragonal molybdate microcrystallites. *Crystal Growth and Design*, v. 6, n. 1, p. 247–252, 2006.

CHEN, Y.; TRUONG, V. N. T.; BU, X.; XIE, G. A review of effects and applications of ultrasound in mineral flotation. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 60, p. 104–739, 2019.

CHOUHAN, A. P. S.; SARMA, A. K. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: a comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, n. 9, p. 4378–4399, 2011.

COSTA, B. E. B.; RANGEL, F. C.; CRUZ, R. S. Esterificação do ácido oleico utilizando aluminossilicato mesoporoso modificado com óxido de zircônio. *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 24, n. 1, 2019.

CZAJKA, J. PISKUŁA, Z.; SZCZESZAK, A.; LIS, S. Structural, morphology and luminescence properties of mixed calcium molybdate-tungstate microcrystals doped with Eu^{3+} ions and changes of the color emission chromaticity. *Optical Materials*, v. 84, p. 422–426, 2018.

D'AGOSTO, M. A.; SILVA, M. A. V.; OLIVEIRA, C. M.; FRANCA, L. S.; MARQUES, L. G. C.; MURTA, A. L. S.; FREITAS, M. A. V. Evaluating the potential of the use of biodiesel for power generation in Brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 43, p. 807–817, 2015.

DANDU, M. S. R.; NANTHAGOPAL, K. Tribological aspects of biofuels – a review. *Fuel*, v. 258, p. 116–166, 2019.

DARDA, S.; PAPALAS, T.; ZABANIOTOU, A. Biofuels journey in Europe: currently the way to low carbon economy sustainability is still a challenge. *Journal of Cleaner Production*, v. 208, p. 575–588, 2019.

DHANASEKAR, M.; RATHA, S.; ROUT, C. S.; BHAT, S. V. Efficient sono-photocatalytic degradation of methylene blue using nickel molybdate nanosheets under diffused sunlight. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 5, n. 3, p. 2997–3004, 2017.

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, n. 11–12, p. 811–819, 2010.

DIAS, A. N.; KURZ, M. H. S.; FAGUNDES, C. AL. M.; CALDAS, S. S.; CLEMENTIN, R. M.; D'OCA, M. G. M.; PRIMEL, E. G. Evaluation of ASTM D6584 Method for biodiesel ethyl esters from sunflower oil and soybean/tallow mixture and for biodiesel methyl esters from tung oil and soybean/tung mixture. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 25, n. 7, p. 1161–1165, 2014.

DING, Y.; WAN, Y.; MIN, Y.; ZHANG, W.; YU, S. General synthesis and phase control of metal molybdate hydrates $\text{MMoO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, n = 0, 3/4, 1$) nano/microcrystals by a hydrothermal approach: magnetic, photocatalytic, and electrochemical properties. *Inorganic Chemistry*, v. 47, n. 17, p. 7813–7823, 2008.

EBY, R. K.; HAWTHORNE, F. C. Structural relations in copper oxysalt minerals: structural hierarchy. *Acta Crystallographica*, v. 49, n. 1, p. 28–56, 1993.

EHRENBERG, H.; THEISSMANN, R.; GASSENBAUER, Y.; KNAPP, M.; WLTSCHKE, G.; WEITZEL, H.; FUESS, H.; HERRMANNSD, T.; SHEPTYAKOV, D. The crystal and magnetic structure relationship in $\text{Cu}(\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x)\text{O}_4$ compounds with wolframite-type structure. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 14, n. 36, p. 8573–8581, 2002.

ERRANDONEA, D.; RUIZ-FUERTES, J. A brief review of the effects of pressure on wolframite-type oxides. *Crystals*, v. 8, n. 2, p. 1–19, 2018.

FROST, R. L.; DUONG, L.; WEIER, M. Raman microscopy of the molybdate minerals koechlinite, iriginite and lindgrenite. *Neues Jahrbuch für Mineralogie - Abhandlungen*, v. 180, n. 3, p. 245–260, 2004.

GEDANKEN, A. Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 11, n. 2, p. 47–55, 2004.

GHAED-AMINI, M.; BAZARGANIPOUR, M.; SALAVATI-NIASARI, M. Calcium molybdate octahedral nanostructures, hierarchical self-assemblies controllable synthesis by

coprecipitation method: characterization and optical properties. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 21, p. 1089–1097, 2015.

GHOREISHIAN, S. M.; RAJU, G. S. R.; PAVITRA, E.; KWAK, C. H.; HAN, Y.; HUH, Y. S. Controlled synthesis of hierarchical α -nickel molybdate with enhanced solar-light-responsive photocatalytic activity: a comprehensive study on the kinetics and effect of operational factors. *Ceramics International*, v. 45, n. 9, p. 12041–12052, 2019.

GLAUDE, P.-A.; FOURNET, R.; BOUNACEUR, R.; MOLIÈRE, M. Adiabatic flame temperature from biofuels and fossil fuels and derived effect on NO_x emissions. *Fuel Processing Technology*, v. 91, n. 2, p. 229–235, 2010.

GUO, X.; SONG, S.; WANG, X.; JIANG, X.; LV, W.; YU, X.; HAN, Y.; WANG, L. Dual-functional fluorescent sensors based on $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ for detection of iron(III) and dichromate ions in aqueous. *Optical Materials*, v. 96, p. 109–342, 2019.

HARRIS, D. C.; HEWSTON, T. A. Determination of $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ ratio in the superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-x}$. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 69, n. 1, p. 182–185, 1987.

HASHEMZEHI, M.; SAGHATOLESLAMI, N.; NAYEBZADEH, H. Microwave-assisted solution combustion synthesis of spinel-type mixed oxides for esterification reaction. *Chemical Engineering Communications*, v. 204, n. 4, p. 415–423, 2017.

HAWTHORNE, F.C.; EBY, R.K. Refinement of the crystal structure of lindgrenite. *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie, Monatshefte*, p. 234–240, 1985.

HOEKMAN, S. K.; ROBBINS, C. Review of the effects of biodiesel on NO_x emissions. *Fuel Processing Technology*, v. 96, p. 237–249, 2012.

ISMAGILOVA, R. M. ZHITOVA, E. S.; ZOLOTAREV, A. A.; KRIVOVICHEV, S. V. Jahn–Teller distortion and thermal expansion anisotropy: temperature-dependent behavior of lindgrenite, $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$, szenicsite, $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)(\text{OH})_4$, and cupromolybdite, $\text{Cu}_3\text{O}(\text{MoO}_4)_2$. *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 46, n. 5, p. 437–447, 2019.

JAIN, A.; CHI, K.; KODAS, T. T.; FARR, J. D.; PAFFETT, M. F. Chemical vapor deposition of copper from copper (I) complexes via disproportionation. *Chemistry of Materials*, v.3, n. 6, p. 995–997, 1991.

JITPUTTI, J.; KITIYANAN, B.; RANGSUNVIGIT, P.; BUNYAKIAT, K.; ATTANATHO, L.; JENVANITPANJAKUL, P. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. *Chemical Engineering Journal*, v. 116, n. 1, p. 61–66, 2006.

JONANE, I.; ANSPOKS, A.; AQUILANTI, G.; KUZMIN, A. High-temperature X-ray absorption spectroscopy study of thermochromic copper molybdate. *Acta Materialia*, v. 179, p. 26–35, 2019.

JOSEPH, N.; VARGHESE, J.; TEIRIKANGAS, M.; JANTUNEN, H. A temperature-responsive copper molybdate polymorph mixture near to water boiling point by a simple cryogenic quenching route. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 12, n. 1, p. 1046–1053, 2020.

KETZER, F.; CASTILHOS, F. An assessment on kinetic modeling of esterification reaction from oleic acid and methyl acetate over USY zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 314, p. 1-11, 2021.

KHAN, N.; RATHOD, V. Enzyme catalyzed synthesis of cosmetic esters and its intensification: a review. *Process Biochemistry*, v. 50, 2015.

KOKULNATHAN, T.; CHEN, T.-W.; CHEN, S.-M.; KUMAR, J. V.; SAKTHINATHAN, S.; NAGARAJAN, E. R. Hydrothermal synthesis of silver molybdate/reduced graphene oxide hybrid composite: an efficient electrode material for the electrochemical detection of tryptophan in food and biological samples. *Composites Part B: Engineering*, v. 169, p. 249–257, 2019.

KUSUMA, M.; CHANDRAPPA, G. T. Effect of calcination temperature on characteristic properties of CaMoO₄ nanoparticles. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, v. 4, n. 1, p. 150–157, 2019.

LACERDA, O. S.; CAVALCANTI, R. M.; MATOS, T. M.; ANGÉLICA, R. S.; ROCHA FILHO, G. N.; BARROS, I. C. L. Esterification of oleic acid using 12-tungstophosphoric supported in flint kaolin of the Amazonia. *Fuel*, v. 108, p. 604–611, 2013.

LEE, J. D. Grupo II: o grupo do cobre. In: _____. *Química Inorgânica não tão concisa*. 5ª ed, São Paulo: Edgard Blucher, 1999. cap. 27, p. 415-424.

LEITE, R. C. C.; LEAL, M. R. L. V. O biocombustível no Brasil. *Novos Estudos - CEBRAP*, n. 78, p. 15–21, 2007.

LEVENSPIEL, O. Reações catalisadas por sólidos. In: _____. *Engenharia das Reações Químicas*. 3 ed. (edição americana).: São Paulo: Edgard Blüncher LTDA, 2000. v. 3, cap. 18, p. 319-321.

LI, Y.; ZHANG, S.; MA, M.; MU, X.; ZHANG, Y.; DU, J.; HU, Q.; HUANG, B.; HUA, X.; LIU, G.; XIE, E.; ZHANG, Z. Manganese-doped nickel molybdate nanostructures for high-performance asymmetric supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, v. 372, p. 452–461, 2019.

LIU, P.; LIANG, Y.; LIN, X.; WANG, C.; YANG, G. A general strategy to fabricate simple polyoxometalate nanostructures: electrochemistry-assisted laser ablation in liquid. *ACS Nano*, v. 5, n. 6, p. 4748–4755, 2011.

LIU, X.; GAO, Q.; ZHANG, Y.; LI, F.; ZHANG, Y. Facile synthesis of $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9@ \text{Ni}$ foam nano-structures for high-performance supercapacitors. *Advanced Performance Materials*, v. 31, n. 11, p; 653-657, 2016.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*, v. 32, n. 6, p. 1596–1608, 2009.

LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN, J. G. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, n. 14, p. 5353–5363, 2005.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. *Biosource Technology*, v. 70, p. 1–15, 1999.

MAHLIA, T. M. I.; SYAZMI, Z. A. H. S.; MOFIJUR, M.; ABAS, A. E. P.; BILAD, M. R.; ONG, H. C.; SILITONGA, A. S. Patent landscape review on biodiesel production: technology updates. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 118, p. 109-526, 2020.

MANSFELD, F.; LITTLE, B. Microbiologically influenced corrosion of copper-based materials exposed to natural seawater. *Electrochimica Acta*, v. 37, n. 12, p. 2291–2297, 1992.

MARTINES, M. A. U.; DAVOLOS, M. R.; JAFELICCI JÚNIOR, M. O efeito do ultra-som em reações químicas. *Química Nova*, v. 23, n. 2, p. 251–256, 2000.

MARTÍNEZ, G.; SÁNCHEZ, N.; ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F. Fuel properties of biodiesel from vegetable oils and oil mixtures. Influence of methyl esters distribution. *Biomass and Bioenergy*, v. 63, p. 22–32, 2014.

MARTINS, G. M.; COELHO, P. O.; MOREIRA, R. L.; DIAS, A. Hydrothermal synthesis and polarized micro-Raman spectroscopy of copper molybdates. *Ceramics International*, v. 44, n. 11, p. 12426–12434, 2018.

MAT, R.; SAMSUDIN, R.; MOHAMED, M.; JOHARI, A. Solid catalysts and their application in biodiesel production. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, v. 7, 2012.

MEDEIROS, E. F.; VIEIRA, B. M.; PEREIRA, C. M. P.; NADALETI, W. C.; QUADRO, M. S.; ANDREAZZA, R. Production of biodiesel using oil obtained from fish processing residue by conventional methods assisted by ultrasonic waves: heating and stirring. *Renewable Energy*, v. 143, p. 1357–1365, 2019.

MICHLER, G. H. Scanning electron microscopy (SEM). In: ____ *Electron microscopy of polymers*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2008, cap. 4, p. 87–120.

MINAKSHI, M.; MITCHELL, D. R. G.; BAUR, C.; CHABLE, J.; BARLOW, A. J.; FICHTNER, M.; BANERJEE, A.; CHAKRABORTY, S.; AHUJA, R. Phase evolution in calcium molybdate nanoparticles as a function of synthesis temperature and its electrochemical effect on energy storage. *Nanoscale Advances*, v. 1, n. 2, p. 565–580, 2019.

- MIRHASHEMI, F. S.; SADRNIA, H. NO_x emissions of compression ignition engines fueled with various biodiesel blends: a review. *Journal of the Energy Institute*, v. 93, n. 1, p. 129–151, 2020.
- MITRA, D.; KANG, E.-T.; NEOH, K. G. Antimicrobial copper-based materials and coatings: potential multifaceted biomedical applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 12, n. 19, p. 21159-21182, 2019.
- MOFIJUR, M.; ATABANI, A. E.; MASJUKI, H. H.; KALAM, M. A.; MASUM, B. M. A study on the effects of promising edible and non-edible biodiesel feedstocks on engine performance and emissions production: a comparative evaluation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 23, p. 391–404, 2013.
- MORETTO, E.; FETT, R. *Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos*. São Paulo: Varela, 1998, 150p.
- MUHLY, J. D. The copper oxide ingots and the bronze age metals trade. *Iraq*, v. 39, n. 1, p. 73–82, 1977.
- MUSTAFA, S. K.; ALSHARIF, M. A. Copper (Cu) an essential redox-active transition metal in living system — a review article. *American Journal of Analytical Chemistry*, v. 09, n. 01, p. 15–26, 2018.
- NAKAGAKI, S.; BAIL, A.; SANTOS, V. C.; SOUZA, V. H. R.; VRUBEL, H.; NUNES, F.; RAMOS, L. P. Use of anhydrous sodium molybdate as an efficient heterogeneous catalyst for soybean oil methanolysis. *Applied Catalysis A: General*, v. 351, n. 2, p. 267–274, 2008.
- NARKHEDE, N.; PATEL, A. Biodiesel production by esterification of oleic acid and transesterification of soybean oil using a new solid acid catalyst comprising 12-tungstosilicic acid and zeolite H β . *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, n. 38, p. 13637–13644, 2013.
- 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, 2011a.

NASCIMENTO, L. A. S.; ANGÉLICA, R. S.; COSTA, C. E. F.; ZAMIAN, J. R.; ROCHA FILHO, G. N. Comparative study between catalysts for esterification prepared from kaolins. *Applied Clay Science*, v. 51, n. 3, p. 267–273, 2011b.

NIGAM, P. S.; SINGH, A. Production of liquid biofuels from renewable resources. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 37, n. 1, p. 52–68, 2011.

NOBRE, F. X.; MUNIZ, R.; MARTINS, F.; SILVA, B. O.; MATOS, J. M. E.; SILVA, E. R.; COUCEIRO, P. R. C.; BRITO, W. R.; LEYET, Y. Calcium molybdate: toxicity and genotoxicity assay in *drosophila melanogaster* by SMART test. *Journal of Molecular Structure*, v. 1200, p. 127096, 2019.

OSAKI, M.; BATALHA, M. O. Produção de biodiesel e óleo vegetal no Brasil: realidade e desafio. *Organizações Rurais & Agroindustriais*, v. 13, p. 227–242, 2011.

PACHAURI, N.; LAKSHMI, G. B. V. S.; SRI, S.; GUPTA, P. K.; SOLANKI, P. R. Silver molybdate nanoparticles based immunosensor for the non-invasive detection of interleukin-8 biomarker. *Materials Science and Engineering: C*, v. 113, p. 1-11, 2020.

PALACHE, C. Lindgrenite, a new mineral. *American Mineralogist*, v. 20, n. 7, p. 484–491, 1935.

PAVANI, K.; RAMANAN, A. Influence of 2-aminopyridine on the formation of molybdates under hydrothermal conditions. *European Journal of Inorganic Chemistry*, n. 15, p. 3080–3087, 2005.

PINTO, B. F.; GARCIA, M. A. S.; COSTA, J. C. S.; MOURA, C. V. R.; ABREU, W. C.; MOURA, E. M. Effect of calcination temperature on the application of molybdenum trioxide acid catalyst: screening of substrates for biodiesel production. *Fuel*, v. 239, p. 290–296, 2019.

POKHREL, N.; VABBINA, P. K.; PALA, N. Sonochemistry: science and engineering. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 29, p. 104–128, 2016.

PUSHCHAROVSKY, D. Y.; RASTSVETAeva, R. K.; SARP, H. Crystal structure of deloryite, $\text{Cu}_4(\text{UO}_2)(\text{Mo}_2\text{O}_8)(\text{OH})_6$. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 239, n. 1, p. 23–26, 1996.

RAHIMI-NASRABADI, M.; POURMORTAZAVI, S. M.; KHALILIAN-SHALAMZARI, M. Facile chemical synthesis and structure characterization of copper molybdate nanoparticles. *Journal of Molecular Structure*, v. 1083, p. 229–235, 2015.

RAMKUMAR, S.; KIRUBAKARAN, V. Biodiesel from vegetable oil as alternate fuel for C.I. engine and feasibility study of thermal cracking: a critical review. *Energy Conversion and Management*, v. 118, p. 155–169, 2016.

RAMOS, L. P. KOTHE, V.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A.F.; MUNIZ-WYPYCH, A. S.; NAKAGAKI, S.; KRIEGER, N.; WYPYCH, F.; CORDEIRO, C. S. Biodiesel: matérias-primas, tecnologias de produção e propriedades combustíveis. *Revista Virtual de Química*, v. 9, n. 1, p. 317–369, 2017.

RAUN, K. V.; JOHANNESSEN, J.; MCCORMACK, K.; APPEL, C. C.; BAIER, S.; THORHAUGE, M.; HØJ, M.; JENSEN, A. D. Modeling of the molybdenum loss in iron molybdate catalyst pellets for selective oxidation of methanol to formaldehyde. *Chemical Engineering Journal*, v. 361, p. 1285–1295, 2019.

REIS, M. C.; FREITAS, F. A.; LACHTER, E. R.; GIL, R. A. S. S.; NASCIMENTO, R. S. V.; POUBEL, R. L.; BORRÉ, L. B. Biodiesel production from fatty acids of refined vegetable oils by heterogeneous acid catalysis and microwave irradiation. *Química Nova*, v. 38, n. 10, p. 1307–1312, 2015.

RICHARDS, W. T.; LOOMIS, A. L. The chemical effects of high frequency sound waves: a preliminary survey. *Journal of the American Chemical Society*, v. 49, n. 12, p. 3086–3100, 1927.

RODRIGUES, M. A.; SILVA, P. P.; GUERRA, W. Cobre. *Química Nova na Escola*, v. 34, n. 3, p. 161-162, 2012.

RUTHERFORD, A. P. Regulatory framework for biofuels in Brazil: history and challenges under the law of the WTO. *Journal of Energy & Natural Resources Law*, v. 34, n. 2, p. 213–238, 2016.

SANI, Y. M.; DAUD, W. M. A. W.; AZIZ, A. R. A. Activity of solid acid catalysts for biodiesel production: a critical review. *Applied Catalysis A: General*, v. 470, p. 140–161, 2014.

SANTOS, B. A. Recursos minerais da Amazônia. *Estudos Avançados*, v. 16, n. 45, p. 123–152, 2002.

SATO, T.; AOKI, K.; KINO, R.; KUROE, H.; SEKINE, T.; HASE, M.; OKA, K.; ITO, T.; EISAKI, H. Raman scattering in $(\text{Cu,Zn})_3(\text{Mo,W})_2\text{O}_9$. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 3, n. 14035, p. 1-6, 2014.

SATYARTHI, J. K.; SRINIVAS, D.; RATNASAMY, P. Influence of surface hydrophobicity on the esterification of fatty acids over solid catalysts. *Energy & Fuels*, v. 24, n. 3, p. 2154–2161, 2010.

SEN, A.; PRAMANIK, P. A chemical synthetic route for the preparation of fine-grained metal molybdate powders. *Materials Letters*, v. 52, n. 1–2, p. 140–146, 2002.

SENTHILKUMAR, B.; SELVAN, R. K.; BARPANDA, P. Potassium-ion intercalation in anti-NASICON-type iron molybdate $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. *Electrochemistry Communications*, v. 110, p. 106-617, 2020.

SCHERRER, P. Bestimmung der grosse und der inneren struktur von kolloidteilchen mittels rontgenstrahlen. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften, Gottingen. Mathematisch-Physikalische Klasse*, v. 2, p. 98-100, 1918.

SHARMA, A.; KODGIREA, P.; KACHHWAHA, S. S. Biodiesel production from waste cotton-seed cooking oil using microwaveassisted transesterification: Optimization and kinetic modeling. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 116, p. 1-17, 2019.

SILVA, C.; OLIVEIRA, J. V. Biodiesel production through non-catalytic supercritical transesterification: current state and perspectives. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 31, n. 2, p. 271–285, 2014.

SILVA, P. R. F.; FREITAS, T. F. S. Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível. *Ciência Rural*, v. 38, n. 3, p. 843–851, 2008.

SINGH, D.; SHARMA, D.; SONI, S. L.; SHARMA, S.; KUMARI, D. Chemical compositions, properties, and standards for different generation biodiesels: a review. *Fuel*, v. 253, p. 60–71, 2019.

SONG, J.; XU, L.; LI, H.; WANG, Y.; HE, D.; JIAO, H. Morphology-controlled synthesis of Eu^{3+} -doped calcium molybdate red phosphors via a facile room temperature precipitation route. *Powder Technology*, v. 254, p. 527–537, 2014.

SOUSA, R. B.; NASCIMENTO, V. A.; MATOS, J. M. E.; LIMA, C. L.; SANTOS, C. M.; SANTOS, M. R. M. C. Síntese, caracterização e propriedade fotoluminescente de tungstato de bário puro e dopado com hólmio. *Cerâmica*, v. 61, n. 358, p. 224–235, 2015.

SOUSA, G. S.; NOBRE, F. X.; ARAÚJO JÚNIOR, E. A.; SAMBRANO, J. R.; ALBUQUERQUE, A. R.; BINDÁ, R. S.; COUCEIRO, P. R. C.; BRITO, W. R.; CAVALCANTE, L. S.; SANTOS, M. R. M. C.; MATOS, J. M. E. Hydrothermal synthesis, structural characterization and photocatalytic properties of $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ microcrystals: correlation between experimental and theoretical data. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 13, n. 1, p. 2806-2825, 2020.

STEEVES, B. B.; OURIQUES, H. R.. Energy security: China and the United States and the divergence in renewable energy. *Contexto Internacional*, v. 38, n. 2, p. 643–662, 2016.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. 70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. *Química Nova*, v. 30, n. 8, p. 2068–2071, 2007.

SUDARSHAN, K.; GUPTA, S. K.; SONAWANE, K.; KADAM, R. M. Room temperature synthesis, concentration quenching study and defect formation in $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4\text{:Dy}^{3+}$ - photoluminescence and positron annihilation spectroscopy. *Journal of Luminescence*, v. 212, p. 293–299, 2019.

SWAIN, B.; LEE, D.-H.; PARK, J. R.; LEE, C.-G.; LEE, K.-J.; KIM, D.-W.; PARK, K.-S. Synthesis of $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$ nanostructures by simple aqueous precipitation: understanding the fundamental chemistry and growth mechanism. *CrystEngComm*, v. 19, n. 1, p. 154–165, 2017.

THOMES, M.; KANEKO, K.; NEIRMARK, A. V.; OLIVER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v.87, n.9-10, p. 1051-1069, 2015.

ÜNLÜ, B. S.; ATIK, E. Evaluation of effect of alloy elements in copper based CuSn₁₀ and CuZn₃₀ bearings on tribological and mechanical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 489, n. 1, p. 262–268, 2010.

VERMA, A.; SHARMA, S. K. Dual-mode luminescence: a new perspective in calcium molybdate phosphor for solar cell application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 30, n. 12, p. 11778–11789, 2019.

VIGNOLA, P.; ROTIROTI, N.; GATTA, G. D.; RISPLENDETE, A.; HATERT, F.; BERSANI, D.; MATTIOLI, V. Huenite, Cu₄Mo₃O₁₂(OH)₂, a new copper-molybdenum oxy-hydroxide mineral from the San Samuel mine, Carrera Pinto, Cachiyuyo De Llampos District, Copiapó Province, Atacama Region, Chile. *The Canadian Mineralogist*, v. 57, n. 4, p. 467–474, 2019.

VILMINOT, S.; ANDRÉ, G.; RICHARD-PLOUET, M.; BOURÉE-VIGNERON, F.; KURMOO, M. Magnetic structure and magnetic properties of synthetic lindgrenite, Cu₃(OH)₂(MoO₄)₂. *Inorganic Chemistry*, v. 45, n. 26, p. 10938–10946, 2006.

WACHS, I. E. Recent conceptual advances in the catalysis science of mixed metal oxide catalytic materials. *Catalysis Today*, v. 100, n. 1–2, p. 79–94, 2005.

WANG, L.; SONG, Q.; GUO, X.; WANG, N.; WANG, X.; HAN, Y.; XIE, J. Synthesis of hollow spindle-like CaMoO₄:Ln³⁺(Tb,Eu) phosphors for detection of iron(III) ions. *Optik*, v. 185, p. 957–964, 2019.

WANG, M.; CHEN, W.; LI, X. Substance flow analysis of copper in production stage in the U.S. from 1974 to 2012. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 105, p. 36–48, 2015.

WOOD, R. J.; LEE, J.; BUSSEMAKER, M. J. A parametric review of sonochemistry: control and augmentation of sonochemical activity in aqueous solutions. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 38, p. 351–370, 2017.

WOODFIELD, H. K.; HARWOOD, J. L. Oilseed crops: linseed, rapeseed, soybean, and sunflower. In: THOMAS, B.; MURRAY, B. G.; MURPHY, D. J. Encyclopedia of Applied Plant Sciences, 2^a ed., Oxford: Academic Press, 2017. p. 34–38.

WU, W.; WEITZ, E. Modification of acid sites in ZSM-5 by ion-exchange: an in-situ FTIR study. Applied Surface Science, v. 316, p. 405-415, 2014.

XIA, J.; SONG, L. X.; LIU, W.; TENG, Y.; WANG, Q. S.; ZHAO, L.; RUAN, M. M. Highly monodisperse $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ micropompons with excellent performance in photocatalysis, photocurrent response and lithium storage. RSC Advances, v. 5, n. 16, p. 12015–12024, 2015.

XU, J.; XUE, D. Hydrothermal synthesis of lindgrenite with a hollow and prickly sphere-like architecture. Journal of Solid State Chemistry, v. 180, n. 1, p. 119–126, 2007.

YAN, C.; ZOU, L.; XUE, D.; XU, J.; LIU, M. Chemical tuning polymorphology of functional materials by hydrothermal and solvothermal reactions. Journal of Materials Science, v. 43, n. 7, p. 2263–2269, 2008.

YANG, H.; JENKINS, R. A.; THOMPSON, R. M.; DOWNS, R. T.; EVANS, S. H.; BLOCH, E. M. Markascherite, $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)(\text{OH})_4$, a new mineral species polymorphic with szenicsite, from Copper Creek, Pinal County, Arizona, U.S.A. American Mineralogist, v. 97, n. 1, p. 197–202, 2012.

YAZICI, D. T.; BILGIÇ, C. Determining the surface acidic properties of solid catalysts by amine titration using Hammett indicators and FTIR-pyridine adsorption methods. Surface and Interface Analysis, v. 42, p. 959-962, 2010.

YOUSEFIPOUR, K.; SARRAF-MAMOORY, R.; YOURDKHANI, A. Iron-doping as an effective strategy to enhance supercapacitive properties of nickel molybdate. Electrochimica Acta, v. 296, p. 608–616, 2019.

YUSUF, N. N. A. N.; KAMARUDIN, S. K.; YAAKUB, Z. Overview on the current trends in biodiesel production. Energy Conversion and Management, v. 52, n. 7, p. 2741–2751, 2011.

ZABETI, M.; WAN DAUD, W. M. A.; AROUA, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review. Fuel Processing Technology, v. 90, n. 6, p. 770–777, 2009.

ZANATA, E. R.; POZZO, D. M. D.; ARROYO, P. A. Caracterização da acidez de sólido catalítico Al-SBA-15 por método alternativo de adsorção de molécula prova em fase líquida. *Acta Iguaçú*, v. 6, n.5, p. 35-46, 2017.

ZELENSKI, M. E.; ZUBKOVA, N. V.; PEKOV, I. V.; POLEKHOVSKY, Y. S.; PUSHCHAROVSKY, D. Y. Cupromolybdate, $\text{Cu}_3\text{O}(\text{MoO}_4)_2$, a new fumarolic mineral from the Tolbachik volcano, Kamchatka Peninsula, Russia. *European Journal of Mineralogy*, v. 24, n. 4, p. 749–757, 2012.

ZHANG, Y.; CHANG, C.-R.; JIA, X.-D.; HUO, Q.-Y.; GAO, H.-L.; YAN, J.; ZHANG, A.-Q.; RU, Y.; MEI, H.-X.; GAO, K.-Z.; WANG, L.-Z. Morphology-dependent NiMoO_4 /carbon composites for high performance supercapacitors. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 111, p. 107631, 2020.