



UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE – UERN
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS NATURAIS- PPGCN
MESTRADO EM CIÊNCIAS NATURAIS – MCN



Antonia Larissa Santos do Nascimento

**OBTENÇÃO DE ESTRUTURAS DE NIÓBIO PELO MÉTODO
HIDROTÉRMICO E SUA APLICAÇÃO NA OBTENÇÃO DE
BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE GIRASSOL**

MOSSORÓ

2025

Antonia Larissa Santos do Nascimento

OBTENÇÃO DE ESTRUTURAS DE NIÓBIO PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO E SUA APLICAÇÃO NA OBTENÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE GIRASSOL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais, da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais. Área de concentração: Recursos Naturais. Linha de Pesquisa: Tecnologia Ambiental.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Anne Gabriella Dias Santos

Co-orientadora: Dr.^a Adriana Paula Batista dos Santos

Comissão Examinadora:

Anne Gabriella Dias
Santos
Caldeira:05004206457

Assinado de forma digital por
Anne Gabriella Dias Santos
Caldeira:05004206457
Dados: 2023.06.20 09:35:29
+03'00'

Prof.^a Dr.^a. Anne Gabriella Dias Santos (Orientadora -Presidente da banca- UERN)



Documento assinado digitalmente
ADRIANA PAULA BATISTA DOS SANTOS
Data: 20/08/2024 10:17:49-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Dr.^a. Adriana Paula Batista dos Santos (Coorientadora – UERN)



Documento assinado digitalmente
TAISA CRISTINE DE MOURA DANTAS
Data: 27/04/2023 15:27:02-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Dr.^a. Taisa Cristine de Moura Dantas (Examinadora Externa – CENTENE)



Documento assinado digitalmente
LEANDRO BEZERRA DE LIMA
Data: 25/05/2023 10:13:01-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. Leandro Bezerra de Lima (Examinador Interno – UERN)

MOSSORÓ

2025

Catálogo da Publicação na Fonte.
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.

N244o Nascimento, Antonia Larissa Santos do
Obtenção de estruturas de nióbio pelo método hidrotérmico e sua aplicação na obtenção de biodiesel a partir do óleo de girassol. / Antonia Larissa Santos do Nascimento. - Mossoró, 2025.
89p.

Orientador(a): Prof. Dr. Anne Gabriella Dias Santos.
Coorientador(a): Profa. Dra. Adriana Paula Batista dos Santos.

Dissertação (Mestrado em Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais). Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.

1. Método Hidrotérmico. 2. Fontes de Nb. 3. Estruturas de Nb. I. Dias Santos, Anne Gabriella. II. Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. III. Título.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que me sustentou e me deu forças em todos os momentos da minha vida.

Aos meus pais, Maria do Socorro e Francisco Eilson, que sempre me incentivaram e acreditaram em mim, dando-me todo apoio durante minha trajetória.

Ao meu esposo, Caio Henrique, que sempre me apoiou, acreditou em mim e compreendeu minhas ausências.

Aos meus amigos da UERN, principalmente, Beatriz, Joice, Thaiza, Mayara, Laura, Rafael, Lima, Danny e Gustavo, que contribuíram direta e indiretamente.

Aos meus amigos/irmãos, Ana Cláudia e Miguel, pela ajuda, pelo apoio em todos os momentos e pela valiosa amizade que temos.

Aos meus grandes professores Vinícius Patrício, Keurison Magalhães, Leandro Bezerra e Luiz Di Souza (in memoriam), que contribuíram nessa trajetória do mestrado.

À minha orientadora, Anne Gabriella, e à minha co-orientadora, Adriana Paula, por todo o apoio e ensinamentos, pelas incansáveis orientações e pela disponibilidade. Vocês são os meus melhores exemplos e motivação para seguir.

Aos meus irmãos da fé, Gabi, Fabiano, Ruthe, Samuel e Navegante, pelos conselhos e orações.

Aos meus grandes amigos Jardel Fernandes e João Victor, pelas palavras de incentivo e ajuda em todos os momentos.

À CAPES, pelo auxílio recebido. Esse suporte foi fundamental para o desenvolvimento da minha pesquisa.

A todos os professores e técnicos do Departamento de Química, que contribuíram, de forma direta e indireta, para com a minha vida.

RESUMO

A dependência do exacerbado consumo dos combustíveis fósseis, tem suscitado sérios danos ambientais. Além de ser uma fonte de energia não renovável, a queima desses combustíveis produz gases poluentes que intensificam o chamado efeito estufa. O uso de biocombustíveis alternativos e renováveis, como o biodiesel, surge como uma alternativa para essa problemática. A utilização óleo de girassol (*Helianthus annuus L*), como matéria-prima principal na produção de biodiesel permite a descarbonização. A reação para produção de biodiesel pode ser beneficiada pelo uso de catalisadores permitindo a formação de uma reação mais rápida em um menor tempo. O desenvolvimento de catalisadores heterogêneos nessas reações de transesterificação permite a fácil recuperação e reutilização após o processo experimental, tendo, assim, uma melhor reação de custo-benefício. A obtenção de diferentes tipos de catalisadores pode ser adquirida método hidrotérmico livre de *templates* modificando os precursores de síntese, permitindo ainda a obtenção de diferentes tipos de morfologias. Esses materiais em reações catalíticas podem possuir novas propriedades físico-químicas, alta relação superfície-volume e mais centros ativos em decorrência de morfologia. O emprego de catalisadores à base de Nióbio (Nb) é importante visto que é um metal abundante no Brasil, além de apresentar uma ampla gama de aplicações em processos catalíticos. Dessa forma, o objetivo deste trabalho, foi obter estruturas de Nb, utilizando diferentes tipos de precursores deste metal através da síntese hidrotérmica alcalina, livre de *templates* e impregnar essas estruturas com óxido de níquel a fim de melhorar as propriedades catalíticas para aplicação na síntese de biodiesel. Esses materiais foram caracterizados por MEV, DRX, FRX, TG/DTG e FTIR, a fim de determinar e comparar suas propriedades estruturais e morfológicas. Os resultados de MEV mostraram que foi possível obter a formação da morfologia tubular e cúbica. As análises de DRX, indicaram que as estruturas obtidas são constituídas por niobatos de sódio que apresentam diferentes fases cristalinas dependentes do uso do precursor utilizado. A inserção do óxido de Ni no catalisador de morfologia tubular foi eficiente de acordo com os resultados de FRX. A (TG/DTG), foi utilizada para avaliar a estabilidade térmica dos catalisadores obtidos e caracterizar o óleo e biodiesel. Esses resultados mostraram que as estruturas tubulares apresentaram uma atividade catalítica com conversão de 90 % de ácidos graxos em ésteres metílicos. Assim, foi visto que as estruturas tubulares de Nb são catalisadores eficientes para a reação de transesterificação do óleo de girassol.

Palavras-chaves: Método Hidrotérmico. Fontes de Nb. Estruturas de Nb. Biodiesel.

ABSTRACT

The dependence on the exacerbated consumption of fossil fuels has caused serious environmental damage. In addition to being a non-renewable source of energy, the burning of these fuels produces polluting gases that intensify the so-called greenhouse effect. The use of alternative and renewable biofuels, such as biodiesel, appears as an alternative to this problem. The use of sunflower oil (*Helianthus annuus* L) as the main raw material in biodiesel production allows decarbonization. The reaction for biodiesel production can benefit from the use of catalysts, allowing the formation of a faster reaction in a shorter time. The development of heterogeneous catalysts in these transesterification reactions allows easy recovery and reuse after the experimental process, thus having a better cost-benefit reaction. Obtaining different types of catalysts can be achieved using a template-free hydrothermal method by modifying the synthesis precursors, also allowing the obtaining of different types of morphologies. These materials in catalytic reactions may have new physicochemical properties, a high surface-to-volume ratio and more active centers due to their morphology. The use of Niobium (Nb)-based catalysts is important as it is an abundant metal in Brazil, in addition to presenting a wide range of applications in catalytic processes. Thus, the objective of this work was to obtain Nb structures, using different types of precursors of this metal through alkaline hydrothermal synthesis, free of templates and impregnate these structures with nickel oxide in order to improve the catalytic properties for application in the synthesis of biodiesel. These materials were characterized by SEM, XRD, FRX, TG/DTG and FTIR, in order to determine and compare their structural and morphological properties. The SEM results showed that it was possible to obtain the formation of tubular and cubic morphology. XRD analyzes indicated that the structures obtained are made up of sodium niobates that present different crystalline phases depending on the use of the precursor used. The insertion of Ni oxide into the tubular morphology catalyst was efficient according to the XRF results. A (TG/DTG) was used to evaluate the thermal stability of the obtained catalysts and characterize the oil and biodiesel. These results showed that the tubular structures presented catalytic activity with 90% conversion of fatty acids into methyl esters. Thus, it was seen that Nb tubular structures are efficient catalysts for the sunflower oil transesterification reaction.

Keywords: Hydrothermal Method. Nb sources. Nb structures. Biodies

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Consumo mundial das energias.	24
Figura 2- Modelo de reação de Transesterificação.....	29
Figura 3- A reação de transesterificação ocorre em três etapas consecutivas, que podem ser visualizadas na Figura 3.	29
Figura 4- Reação de esterificação.....	31
Figura 5- Estrutura dos principais ácidos graxos presente em óleos vegetais.....	34
Figura 6 - Planta <i>Helianthus annuus</i> L.	36
Figura 7- Classificação dos materiais com base em suas dimensões.	43
Figura 8- Estrutura cúbica cristalina do metal nióbio.	47
Figura 9- Poliformismo do Nb_2O_5	48
Figura 10- Fluxograma do procedimento para a obtenção NbOTs.	51
Figura 11- Fluxograma do procedimento de síntese NbO e NbO-500.....	52
Figura 12- Fluxograma da síntese de biodiesel a partir do óleo de girassol utilizando o NbOTs como catalisador.	56
Figura 13- Difratograma de Raios x do precursor oxalato de nióbio amoniacal e das estruturas de oxalato de Nb.....	57
Figura 14- Difratogramas de Raios x do pentóxido de Nb sendo (A), O precursor pentóxido de Nb e (B) O precursor pentóxido de Nb calcinado 500 °C. Onde os símbolos	59
Figura 15- Difratogramas de Raios x dos materiais sintetizados com o precursor de pentóxido de nióbio não calcinado (NbO) e o calcinado (NbO-500).....	60
Figura 16- Imagens de MEV dos NbOTs.	62
Figura 17- Proposta de mecanismo de formação para as estruturas tubulares de niobatos de sódio.	62

Figura 18 -Micrografias dos NbO.	63
Figura 19 -Micrografias dos NbO-500 - com precursor calcinado.	64
Figura 20 -Proposta de mecanismo de formação da estrutura cúbica do niobatos de sódio. ...	65
Figura 21 -Espectro de transmitância na região do infravermelho com transformada de Fourier do NbOTs.....	66
Figura 22 -Curva TG/DTG do NbOTs.	67
Figura 23 -Difratograma de Raios x da estrutura impregnado com níquel.	69
Figura 24 -Infravermelho dos NbOTs-Ni.	71
Figura 25 -Curvas TG/DTG do NbOTs -Ni.....	72
Figura 26 -Imagens de MEV dos NbOTs- Ni.....	73
Figura 27 -Curvas de TG (A) e DTG (B) do óleo de girassol e biodiesel com o catalisador NbOTs.....	74

TABELAS

Tabela 1 -Evolução dos teores de biodiesel ao diesel.	34
Tabela 2 -Composição do teor de óleo em sementes das principais oleaginosas utilizadas para a produção do biodiesel.	35
Tabela 3 -Ácidos graxos do óleo de girassol.	37
Tabela 4 -Quantificação das perdas de massa ocorridas nos eventos térmicos para a amostra NbOTs.....	68
Tabela 5 -Concentração de Ni em catalisadores determinadas por fluorescência de raios x....	70
Tabela 6 -Quantificação das etapas de perda de massa do óleo e do biodiesel.	75

QUADRO

Quadro 1 -Publicações que apresentam a conversão dos biodieseis por meio de diferentes métodos de aquecimento.	39
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis;

CO₂ - Dióxido de Carbono;

NbOTs - Estruturas Tubulares de Nióbio;

Nb₂O₅ -Pentóxido de Nióbio;

NH₄NbO(C₂O₄)₂(H₂O) - Complexo de Oxalato de Nióbio Amoniacal;

TG/DTG - Análise Termogravimétrica;

FTIR - Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier;

DRX -Difração de Raios x;

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura;

FRX- Fluorescência de Raio x.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS	20
2.1 Geral:	20
2.2 Específicos:.....	20
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
3.1 Energia não renovável	21
3.1.1 Carvão Mineral	21
3.1.2 Gás Natural	22
3.1.3 Petróleo e seus derivados.....	22
3.1.3.1 Óleo diesel	23
3.2 Consumo mundial das energias	23
3.2.1 Problemas ambientais causado pelo consumo mundial das energias	24
3.3 Uso de energias Renováveis	25
3.3.1 Energia eólica:	25
3.3.2 Energia Solar	26
3.3.3 Usina hidrelétrica:.....	26
3.4 Biocombustíveis	27
3.4.1 Biodiesel.....	28
3.4.1.2 Reação de transesterificação.....	28
3.4.1.3 Reação de esterificação	30
3.5 Vantagens da produção do biodiesel	31
3.6 Catálise	32
3.6.1 Catálise homogênea.....	32
3.6.2 Catálise heterogênea	33
3.7 Uso atual do biodiesel no Brasil	33

3.8 Matérias-primas para produção de biodiesel	34
3.8.1 Girassol.....	36
3.9 Métodos de aquecimento para a produção de biodiesel.....	38
3.9.1 Aquecimento Convencionalx.....	38
3.9.2 Aquecimento por micro-ondas.....	38
4.0 Utilização da termogravimetria no estudo da estabilidade térmica e na taxa de conversão na produção de biodiesel.....	41
4.1 Materiais estruturados.....	43
4.1.2 Características da morfologia dos materiais estruturados	44
4.2 Métodos de síntese para materiais estruturados	44
4.2.1 Rota hidrotérmica sem uso de templates	45
4.2.2 Rota hidrotérmica com o uso de templates.....	45
4.2.3 Efeito do percussor	46
4.2.4 Pentóxido de Nb	46
4.2.5 Oxalato de Nb.....	46
4.3 Nióbio.....	47
4.3.1 Vantagens e aplicações de materiais a base de Nióbio	49
4.5 O uso do óxido de Níquel	50
5. METODOLOGIA.....	51
5.3 Impregnação com o óxido de níquel no NbOTs	53
5.3.1 Calcinação dos NbOTs impregnados com Ni.....	53
5.4 CARACTERIZAÇÕES	53
5.4.1 Difração de Raios X	53
5.4.2 Análise Termogravimétrica (TG/DTG).....	54
5.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	54
5.4.4 Análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	

5.5 Obtenção do biodiesel a partir do óleo de Girassol	55
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
6.1. Difração de Raios x do NbOTs	57
6.1.2 Difração de Raios x dos precursores de Nb.....	59
6.1.2.1 Difração de Raios x do NbO e NbO-500.....	60
6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura dos NbOTs.....	62
6.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura dos NbO e NbO-500	63
6.3 Análise de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	66
6.3.1 - Análises Térmicas (TG/DTG) dos NbOTs.....	67
6.3.5 Difração de Raios X do NbOTs- Ni	69
6.3.4 Infravermelho com Transformada de Fourier -FTIR.....	71
6.3.6 TG/DTG dos NbOTs-Ni.	72
6.4. Análise Termogravimétrica da matéria-prima e do biodiesel.	74
CONCLUSÕES.....	76

1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional, acompanhado a industrialização, trouxe consigo a grande demanda pelo uso constante dos recursos energéticos. Em decorrência do suprimento para atender às demandas cotidianas da população, a energia não renovável, proveniente dos combustíveis fósseis, é responsável por grande parte da nossa demanda energética a nível global. Representando aproximadamente 88 % da energia utilizada, provém de fonte não renovável (BAHADOR et al., 2021; THANGARAJ et al., 2019). O uso contínuo dos combustíveis fósseis, tem causado sérios problemas ambientais como acidentes em plataformas petrolíferas contaminando toda a parte flora aquática, causando um desequilíbrio oceanos são alguns dos seus agravamentos (BHATTARAI et al., 2011). Além disso, as emissões dos gases durante a queima dos combustíveis fósseis, em sua grande parte, geram o agravamento do efeito estufa Além da diminuição desses recursos tem levando ao aumento dos preços (HÖÖK; TANG, 2013; BHATTARAI et al., 2011).

Diante disso, o uso de energias renováveis de menores impactos ambientais precisa ser maior exploradas. Dentre esses, uso de biocombustíveis um combustível renovável surge como uma alternativa para o suprimento total o parcial por parte dos combustíveis fósseis. que possui cadeias semelhantes aos combustíveis fósseis (OLIVEIRA; COELHO, 2017; RAMANJANEYULU; REDDY, 2019). O desenvolvimento de biocombustível alternativos proporciona uma descarbonização causando um menor dano ambiental contribuindo para a diminuição do efeito estufa.

O desenvolvimento de biocombustíveis constituídos de matéria-prima oleaginosa, permitem a redução na emissão de gases poluentes através do ciclo do carbono. permite que os gases poluentes gerados durante a queima dos combustíveis fósseis sejam interceptados no processo de fotossíntese pelas plantas cultivadas para o desenvolvimento da matéria-prima principal para a produção do biodiesel (SIDIBÉ et al., 2010; VIGNESH; BARIK, 2019).

Dentre os métodos para a obtenção do biodiesel, as principais reações para a obtenção são: as reações de esterificação/transesterificação. Na esterificação a reação química entre os triglicerídeos na presença de um álcool com o uso de um catalisador com propriedades ácidas, formam os produtos de éster e água, em quanto na reação de transesterificação, essa mesma reação com um catalisador ácido ou básico forma o produto ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos e o subproduto glicerol (MANDARI; DEVARAI, 2022).

O uso de catalisadores em reações de esterificação/transesterificação permite a diminuição da energia de ativação do material para que a reação ocorra, acarretando um aumento na velocidade da reação, proporcionando uma diminuição tempo do processo reacional (BOHLOULI; MAHDAVIAN 2021). Diante disso, o desenvolvimento de catalisadores em escala nano e micro escala permite que novas e atraentes propriedades físicas e químicas sejam adquiridas por esses materiais (LOU et al., 2006).

Os materiais a base de nióbio, esses por sua vez, apresentam atividade, seletividade e estabilidade em reações catalíticas (ZIOLEK, 2003). Esses, são caracterizados mediante a sua versatilidade de aplicações em área industrial, em setores eletroeletrônicos, na área de microcapacitores, em dispositivos fotocrômicos além de serem supercondutores. Além disso, é importante ressaltar que o nióbio é um elemento abundante no Brasil, que detém as maiores reservas desse mineral, com cerca de 90 % das jazidas exploráveis (LOPES et al., 2015).

Materiais com diferentes morfologias podem ser adquiridos alterando os precursores de sínteses (TRUONG et al., 2012; ZHU et al., 2006). As estruturas tubulares, tem se destacado mediante suas aplicabilidades e particularidades estruturais. Pois novas propriedades são adquiridas quando o material possui essa morfologia. Essas estruturas possuem três regiões de contato, sendo essas a superfície interna, caracterizado pela presença de um oco em suas estruturas, bem como sua superfície externa e suas extremidades (BARRIGÓN et al., 2019; WANG et al., 2020). Enquanto as estruturas cúbicas são materiais que possuem morfologia em forma de cubos tridimensionais, formando um hexaedro regular com uma alta relação de superfície em suas estruturas (PARK et al., 2020; WANG et al., 2018).

Os métodos de aquecimento em processo reacional implicam diretamente em sua duração e eficiência. Diante disso, a escolha do método que proporcione uma melhor conversão em um menor período de tempo precisa ser viabilizada (RAZZAQ; KAPPE, 2008). Diretamente na reação e conversão para a obtenção de biocombustíveis existem o convencional, conhecido como banho-maria e o por micro-ondas, que são os mais empregados (GUPTA; RATHOD, 2018; HSIAO et al., 2020; TEMUR ERGAN; YILMAZER; BAYRAMOĞLU, 2022).

Entretanto, o uso do método de aquecimento por micro-ondas para a produção desse biocombustível tem sido mais reportados na literatura mediante a obtenção em um menor tempo e maiores conversões de ácidos graxos livre em comparação com o método convencional (ALLAMI et al., 2019; GOUDA et al., 2022; YANG et al., 2023). Esse fato é explicado pelo modo de propagação de calor desse método.

O uso do micro-ondas permite que a propagação de calor seja dissipada a nível molecular, tornando o processo de aquecimento mais homogêneo. Outro fator importante no uso do aquecimento por micro-ondas é que nesse processo ocorrem perdas mínimas de calor para o sistema ocasionando assim variações e perdas mínimas durante o processo reacional. Com isso, uma melhor conversão é adquirida no processo reacional (NAYAK; BHASIN; NAYAK, 2019).

Diante do exposto, o presente trabalho visa sintetizar estruturas de nióbio pelo método hidrotérmico, livre de *templates*, sob diferentes tipos de precursores de nióbio, a fim de observar a influência nas propriedades morfológicas e estruturais nos materiais obtidos. O material com as melhores propriedades foi impregnado com óxido de níquel, a fim de melhorar as propriedades catalíticas desse material, aplicá-lo em reações de transesterificação utilizando óleo de girassol. E sob essa perspectiva contribuir para a produção de biocombustíveis.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral:

Analisar a influência de diferentes precursores na formação morfológica e estrutural de estruturas de nióbio, bem como avaliar sua atividade catalítica na produção de biodiesel a partir do óleo vegetal de girassol.

2.2 Específicos:

- Sintetizar estruturas à base de nióbio pelo método hidrotérmico, livre de templates, utilizando diferentes precursores de Nb em condições de 150 °C por 36 horas com uma concentração de 10M;
- Analisar a influência dos precursores de Nb na obtenção de diferentes tipos de morfologias;
- Impregnar o óxido de níquel no material com as melhores propriedades estruturais;
- Caracterizar os materiais por meio das técnicas de Difração de Raio X (DRX), Fluorescência de Raio-X (FRX), Análise Termogravimétrica (TG/DTG), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com o objetivo de determinar e comparar suas propriedades estruturais, térmicas e morfológicas;
- Aplicar o catalisador com as propriedades morfológicas favoráveis em reações de transesterificação utilizando a rota metílica para a produção de biodiesel a partir do óleo de girassol no micro-ondas.
- Avaliar a conversão do óleo em biodiesel pela técnica de termogravimetria.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Energia não renovável

A energia é fundamental para o desenvolvimento humano, visto que está em todos os lugares. Atividades essenciais como transporte, aquecimento, cozimento de alimentos, iluminação depende deste tipo de energia que podem ser obtidas através do uso fontes renováveis e não renováveis (MORENO-CAMACHO et al., 2019). O desenvolvimento de energias, em sua maior parte, é constituído de energia de origem de fontes não renováveis. Estes por sua vez são provenientes dos combustíveis fósseis, como o gás natural, carvão, petróleo e seus derivados. Essa matriz representa aproximadamente 88 % da demanda energética dos combustíveis não renováveis (GAETE-MORALES et al., 2019; THANGARAJ et al., 2019). Uma breve descrição desses tipos de energia será detalhada a seguir.

3.1.1 Carvão Mineral

O carvão mineral é um combustível fóssil que vem sendo usado desde a antiguidade. A evolução da civilização humana desencadeou a utilização desse material nas indústrias, ocupando lugar de destaque como maior componente na matriz energética nos anos de 1780. Esse combustível fóssil ficou conhecido mundialmente por volta dos anos de 1875 no desenvolvimento das usinas elétricas que funcionam a base de carvão criados pelos povos franceses (PUDASAINEE; KURIAN; GUPTA, 2020; ZOU et al., 2016). Grande parte do uso desse recurso é voltado para processos industriais nas usinas de mineração. Por ser uma energia não renovável, os processos para a obtenção dessa energia por sua vez acabam causando danos ao meio ambiente pela liberação de alguns gases poluentes e resíduos de águas de mineração (BURCHART-KOROL et al., 2016; FARJANA et al., 2019).

3.1.2 Gás Natural

Dados históricos afirmam que o gás natural era bastante usado no Irã por volta dos 2.000 a.C. Entretanto, esse combustível ficou popularmente conhecido, no Brasil, nos anos de 1940 (FIOREZE et al., 2013).

O gás natural é formado pela decomposição de animais e plantas durante vários anos sob condições de sob níveis baixos de oxigênio. O produto formado dessa decomposição forma gases, mais conhecido como gás natural formado por uma mistura de componentes a base de hidrocarbonetos, sendo estes metanos, etanos, propanos, butanos, pentanos, entre outros. Constituído em grande parte pelo gás metano (SIMON, 1975; VISWANATHAN, 2017).

É um gás incolor de origem fóssil que desempenha papel fundamental na matriz energética. Essa fonte de energia é responsável por gerar grande parte da eletricidade, usada principalmente para aquecer, cozinhar e fornecer eletricidade aos automóveis. Esse gás de origem fóssil, entretanto, constitui um combustível inflamável que acaba se tornando um poluente em meio ambiente (ECONOMIDES; WOOD, 2009; FEI et al., 2014; VISWANATHAN, 2017).

3.1.3 Petróleo e seus derivados

No tocando do desenvolvimento econômico e industrial grande atenção tem se dado para a crescente exploração para o petróleo bruto, atuando tanto na participação como em fabricação de insumos de produtos utilizados cotidianamente, como em produção de combustíveis (BELLO et al., 2021; VOZKA et al., 2017; ZOCCALI; TRANCHIDA; MONDELLO, 2019).

O petróleo é formado por compostos orgânicos, constituídos de cadeias carbônicas de hidrogênio formando compostos de alto peso molecular, sendo esses distribuídos em uma em sua maior parte por compostos de grande cadeia, tendo também componentes aromáticos, aromáticos policíclicos, alcanos, resinas, asfaltenos entre outros componentes. Essa composição depende diretamente da localidade de tipo de poço, podendo muitas vezes variar sua composição (AMEEN; AL-HOMAIDAN, 2024; SALEH, 2020; STEPANOVA et al., 2022).

Segundo o anuário da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o consumo mundial de barris de petróleo, por dia, chegou a 94,1 milhões em 2021. O Brasil ocupa o oitavo lugar no ranking de maiores consumidores desse combustível por dia, chegando à marca de aproximadamente 2,3 milhões barris petrolíferos diários (ANUÁRIO DA ANP, 2022).

3.1.3.1 Óleo diesel

O óleo diesel é um combustível derivado do petróleo constituído por uma mistura complexa, formado por moléculas de hidrocarbonetos de cadeia saturada e insaturadas. É categorizado como um combustível que possui um elevado número de carbono presente em suas estruturas, variando de 12 a 20, contendo esses anéis aromáticos, compostos alifáticos, olefinas, enxofre, entre outros componentes presentes (ORTIZ SÁNCHEZ, 2017; VAISHNAVI et al., 2021; GUIMARÃES, 2004).

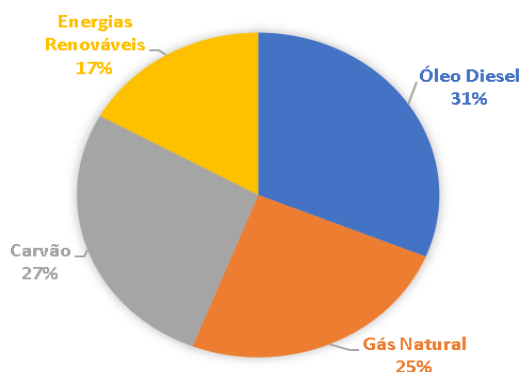
A queima, portanto, do óleo diesel, ocasiona a liberação de vários componentes em partes de carbono e hidrogênio (OMIDVARBORNA; KUMAR; KIM, 2015). A queima desse produto gera a fuligem, material escuro particulado formado em sua maior parte por compostos de carbono e hidrocarbonetos aromáticos (GUIMARÃES, 2004). Esse material particulado em contato com os seres vivos, pode causar efeitos adversos em seres vivos como enjoo, dor de cabeça, tonturas, entre outros (VAISHNAVI et al., 2021).

3.2 Consumo mundial das energias

As fontes de energéticas comumente mais utilizadas desde a antiguidade são oriundas dos combustíveis fósseis.

Como evidencia a Figura 1, o óleo diesel é considerado o combustível mais consumido no mundo, ocupando o primeiro lugar de destaque, com 31%, no ranking mundial. O uso do carvão, com 27%, assume o segundo lugar, enquanto o terceiro e quarto lugares são ocupados, respectivamente, pelo gás natural, com 25%, e pelas energias de fontes renováveis, com 17% (HOLECHEK et al., 2022).

Figura 1- Consumo mundial das energias.



Fonte: Adaptado HOLECHEK *et al.*, 2022.

A grande procura pelos meios locomotivos dos ônibus e caminhões juntamente com o desenvolvimento por parte dos maquinários em área industrial, aumentaram gradativamente o consumo do diesel, combustível utilizado nesses veículos (HU *et al.*, 2022; ZHU *et al.*, 2013).

O crescente consumo desse combustível para atende as demandas cotidianas, além de um recurso não renovável, o uso contínuo poderá ocasionar a escassez dessa matéria-prima (AMERIT *et al.*, 2023). Além disso, a queima desses combustíveis de origem fóssil causa sérios danos ao meio ambiente, como a liberação de gases poluentes no ar, alterações climáticas e malefícios à saúde humana (MANDARI; DEVARAI, 2022; SUBRAMANIAM; MASRON, 2021; VAISHNAVI *et al.*, 2021).

3.2.1 Problemas ambientais causado pelo consumo mundial das energias

O chamado efeito estufa é um fenômeno físico que ocorre naturalmente no meio em que vivemos. Esse fenômeno é crucial para manutenção e desenvolvimento das espécies vivas, necessária para manter a temperatura na terra e para a manutenção da vida, tanto animal como vegetal. Contudo, o crescente consumo das energias não renováveis tem intensificado aumento das emissões de gases poluentes que contribuem para o aumento da temperatura do planeta (HOPWOOD; COHEN, 2008; JONES; HENDERSON-SELLERS, 1990; NANDA *et al.*, 2016).

O aquecimento global ocorre quando o sol, ao emitir calor para a superfície, que, por sua vez, é refletido e sua maior parte convertida em radiação infravermelho, grande parte dessa radiação é interceptada pela terra.

Apesar da existência de outros gases nessa retenção, o dióxido de carbono é o principal contribuinte para esse processo, fazendo com que o calor fique retido na terra, deixando-a, conseqüentemente, mais quente. Tal fenômeno pode causar o aumento da temperatura global. Além disso, o dióxido de carbono é um gás acumulativo que tem um tempo médio de vida de cerca de 100 anos na atmosfera (AHOVE; BANKOLE, 2018; REICHLE, 2020).

O crescente lançamento de vapores de gases tóxicos, como o dióxido de carbono, no meio ambiente, intensifica, ainda mais, o chamado efeito estufa, fenômeno que acarreta o aumento da temperatura da atmosfera, causando efeitos climáticos (USMANI, 2023). Em decorrência desse fato, o alto teor de concentração desses gases também pode alterar significativamente os oceanos, causando a sua acidificação (PIRES, 2017). Conjecturas retratam que cerca de aproximadamente 21,3 bilhões de toneladas de dióxido de carbono são emitidas anualmente no espaço pela queima dos combustíveis fósseis no planeta (AHOVE; BANKOLE, 2018).

3.3 Uso de energias Renováveis

A energia renovável pode ser presumida como um processo sustentável que permite que as fontes de energia naturais ilimitadas supram as necessidades energéticas mundiais sem causar danos severos ao meio ambiente (ELLABBAN; ABU-RUB; BLAABJERG, 2014).

O uso dos recursos renováveis energéticos permite um modelo de energia no qual seus ciclos podem ser renovados em um curto período de tempo em comparação com recursos fósseis. Esse tipo de energia renovável é produzido por processos naturais que podem suprir total ou parcialmente as demandas da matriz energética em vez dos combustíveis fósseis. Exemplos incluem a energia solar, eólica, hídrica, biocombustíveis, entre outros (GAREIOU; DRIMILI; ZERVAS, 2021; HARJANNE; KORHONEN, 2019). Uma breve descrição desses recursos energéticos será fornecida a seguir.

3.3.1 Energía eólica:

A transformação da energia cinética em energia mecânica, através do vento, é um método que vem sendo utilizado desde a antiguidade.

Nesse período, eram usados aparatos artesanais eram utilizados para a construção de moinhos, que se moviam mediante a passagem do vento, fazendo com que esse processo chegasse a bombear a água e, em outros artefatos, moer os grãos; para gerar movimentações em embarcações entre outros (MARTINS; GUARNIERI; PEREIRA, 2008; ZAHEDI; ZAHEDI; AHMADI, 2022).

Anos mais tarde, o processo de captação do vento para a geração de energia foi aperfeiçoando-se. As torres eólicas, por exemplo, foram desenvolvidas para um melhor aproveitamento desse recurso. A energia eólica é considerada um recurso energético renovável, limpo e isento de gases poluentes. Segundo a Agência Nacional de Energias (IEA), a produção de eletricidade, através das torres eólicas, tem crescido nos últimos anos, sendo que, em 2021, o seu aumento foi de 55%, superando o ano de 2020 (ARGOU et al., 2019; LI, 2023; MARTINS; GUARNIERI; PEREIRA, 2008).

3.3.2 Energia Solar

A energia solar, como o próprio nome remete, a energia solar tem como fonte o sol, considerado a maior fonte de energia existente no planeta. O uso dessa energia era bastante adotado pelos povos antigos. Os gregos, por exemplo, utilizavam essa ferramenta como forma de aquecimento de seus lares em períodos chuvosos. Outra invenção, no ano de 1890, realizada pelos norte-americanos e comercialmente vendida, foram os aquecedores de água que utilizavam o calor do sol (HAQUE, 2016; PERLIN, 2004).

Com a evolução da tecnologia, a energia solar, hoje, é interceptada através de células fotovoltaicas que convertem os raios eletromagnéticos em forma de energia. A energia solar considerada um recurso renovável, uma vez que é interceptada mediante um processo natural do planeta e não emite gases poluentes para o efeito estufa, se tornando assim uma das alternativas bastante viáveis (BULUT; APERGIS, 2021; KUMAR SAHU, 2015).

3.3.3 Usina hidrelétrica:

Outra fonte de energia é a hidrelétrica, considerada também mais explorada. Esse tipo de energia é desenvolvido ocasionado pelo fluxo da correnteza da água.

A captação desse recurso energético é adquirida pela queda da água, na qual ao geral movimento a energia potencial é captada pelas turbinas hidráulicas em energia elétrica (KAMRAN; FAZAL, 2021; KILLINGTVEIT, 2020).

3.4 Biocombustíveis

O uso dos biocombustíveis por sua vez, tem se tornando uma alternativa viável ocasionada pelo seu menor grau de impacto no meio ambiente. Essa fonte de energética, pode ser classificado em três categorias sendo essas: primeira geração, segunda geração e terceira geração (ISLER-KAYA; KARAOSMANOGLU, 2022). Uma breve descrição será detalhada a seguir:

Os de primeira geração podem ser definidos como biocombustíveis provenientes matérias-primas derivados da área alimentícia, como os óleos vegetais, a cana de açúcar, o amido, entre outros. Essas fontes, por meio de alguns processos, formam os produtos de bióleo, biodiesel e bioetanol (NAIK et al., 2010; SAHA et al., 2019). Enquanto os de segunda geração são produzidos por matérias-primas do ramo não alimentar, como bagaços agrícolas e de biomassa florestal, resíduos de palha de cereal e de cana-de-açúcar, por exemplo (DRAGOJLOVIC; EINSIEDEL, 2015; SIMS et al., 2010). E os de terceira geração, são produzidos por algas ou microalgas que possuem, em sua composição, espécies lipídicas. As microalgas, por sua vez, possuem um maior teor de espécies lipídicas em comparação com as algas. As principais espécies de algas são a Ulva, a Laminaria, a Alária, a Monostroma e a Enteromorpha (ALASWAD et al., 2015; CHOWDHURY; LOGANATHAN, 2019).

O uso dos biocombustíveis torna-se necessário, uma vez a queima desses recursos, apesar de também emitir CO₂, é considerada uma energia verde, por ser um processo proveniente de uma fonte energética renovável e em virtude de o gás emitido ser consumido pelo ciclo do carbono (AMERIT et al., 2023; SUBRAMANIAM; MASRON, 2021).

A utilização de plantas para a produção de biocombustíveis é uma alternativa crucial. O cultivo dessa matéria-prima realiza uma reação chamada fotossíntese, na qual, nesse processo de reação, ocorre a captura do CO₂, presente no meio ambiente mediante algumas reações químicas entre as plantas. Com isso, esse mecanismo de cultivo contribui para a diminuição do principal poluente, causando, assim, menos danos ao meio ambiente (BHARGAVA; MITRA, 2021; PRASAD et al., 2024).

3.4.1 Biodiesel

O biodiesel é um combustível de fonte renovável, obtido por matéria-prima detentoras de teor de óleos ou gorduras (RAMANJANEYULU; REDDY, 2019). O biodiesel é o nome comercial dado ao combustível diesel produzido por recursos de origem renovável. Quimicamente, o biodiesel consiste na obtenção de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos (NISA, 2023; PAPA VINASAM, 2014).

Diante disso, aprimoramento em desenvolvimento do combustível renovável em aplicação em motores de ignição por compressão, torna-se necessário no tocante que esse combustível visa a substituição total ou parcial do diesel do petróleo (ANP, 2022).

Diante disso, o biodiesel pode ser sintetizado por diferentes rotas, sendo essas o craqueamento térmico, microemulsões, esterificação e transesterificação. Contudo, esses dois últimos processos são os mais utilizados para a produção de combustível a nível industrial. (RODRIGUES; RODINA, 2013; AHMED; HUDDERSMAN, 2022). Detalharemos a esterificação e transesterificação a seguir.

3.4.1.2 Reação de transesterificação

Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), denomina-se biodiesel o produto obtido pela reação química chamada transesterificação.

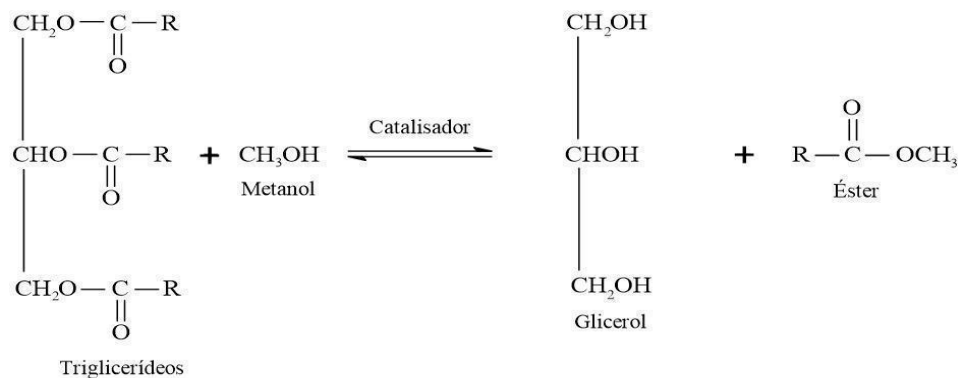
Como evidenciado na Figura 2, a reação de transesterificação na presença de substratos de triglicerídeos reagem com o álcool de cadeia curta, formando os produtos constituídos de ésteres de ácidos graxos, de nomes comerciais são o biodiesel e seu subproduto, a glicerina (ANP, 2022).

A reação de transesterificação pode ocorrer na presença ou na ausência do uso de catalisadores, os quais se classificam em homogêneos e heterogêneos. É possível, ainda, que esses catalisadores se apresentem com propriedades ácidas ou básicas (KHODADADI et al., 2020; NOMANBHAY; ONG, 2017).

Após o processo reacional, a separação desses produtos ocorre por decantação. A fase mais densa se deposita no fundo, no caso a glicerina, enquanto a menos densa fica na parte superior, no caso dos ésteres de ácidos graxos. Após isso, a glicerina é separada, restando apenas o biodiesel (RODRIGUES; RONDINA, 2013).

A reação de transesterificação, na presença de um catalisador, pode ser visualizada na Figura 2.

Figura 2- Modelo de reação de Transesterificação.

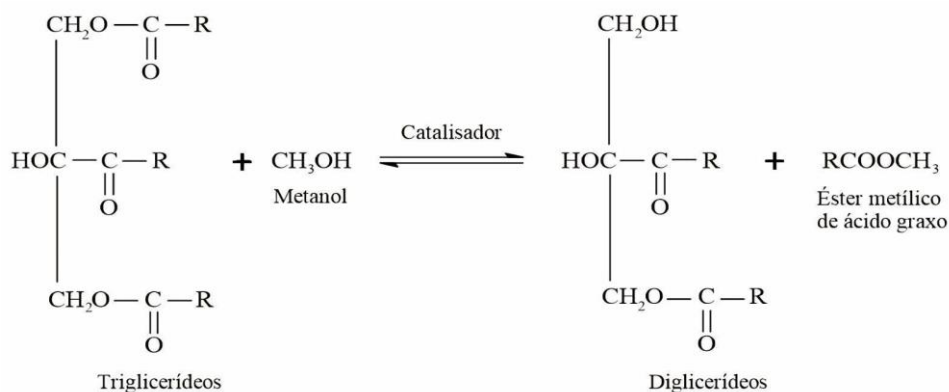


Fonte: Adaptado (QUADER; AHMED, 2017).

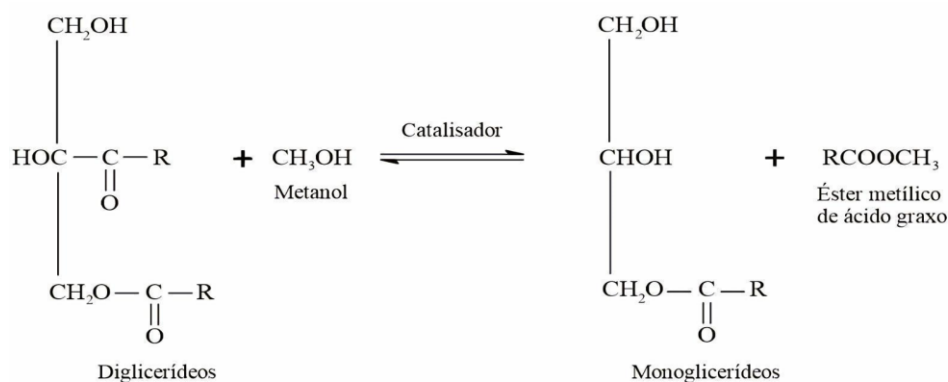
Em reações de transesterificação, o uso de alguns reagentes é de extrema importância. Dentre esses, o solvente; quando utilizado em reações de transesterificação implica, muitas vezes, no seu rendimento e tempo de processo em meio reacional. Os álcoois de cadeia curta mais utilizados são o metanol e o etanol. O uso do metanol é mais atrativo por ter um menor ponto de ebulição e ser mais reativo, contribuindo para o custo-benefício do processo reacional. Para favorecer a reação, esse procedimento é comumente realizado em proporção estequiométrica em excesso de álcool (PURWANTO; BUCHORI; ISTADI, 2020; THANGARASU; ANAND, 2019).

Na primeira etapa:

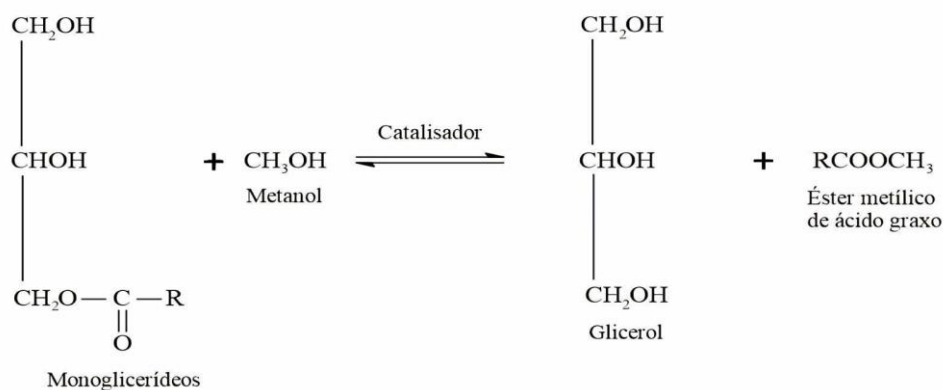
Figura 3- A reação de transesterificação ocorre em três etapas consecutivas, que podem ser visualizadas na Figura 3.



Segunda etapa:



Terceira etapa:



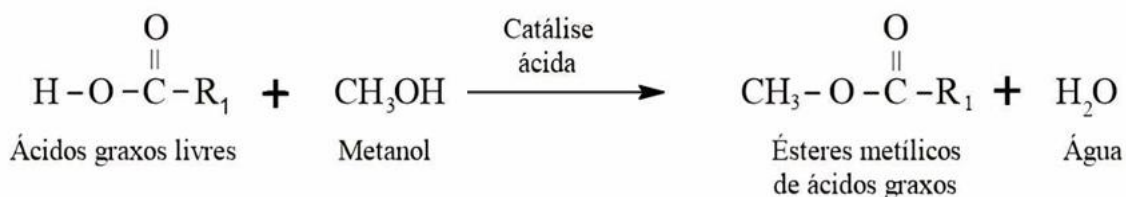
Fonte: Adaptado de (THANGARASU; ANAND, 2019).

Como visto na Figura 3, primeiramente, os triglicerídeos, na presença do álcool, com a ação do catalisador, ocorrem a formação do produto diglicerídeo e do éster de ácidos graxos. Estes, por sua vez, participam da segunda etapa de reação, transformando-a em um diglicerídeo que, na presença do álcool e do catalisador, tem como subproduto o monoglicerídeo. Assim, na presença desses reagentes, ocorrem a formação dos produtos à base de ésteres, tendo o glicerol como subproduto são formados (THANGARAJ et al., 2019).

3.4.1.3 Reação de esterificação

A reação de esterificação foi proposta inicialmente pelos autores Emil Fischer e Arthur Speier, por volta do ano de 1855, mediante uma reação entre um ácido orgânico e o uso de catalisadores de ácidos (FISCHER; SPEIER, 1924). Essa reação pode ser visualizada na Figura 4.

Figura 4- Reação de esterificação.



Fonte: Adaptado de (AMELIA et al., 2023).

A esterificação pode ser definida como um método de reação química no qual a matéria prima, proveniente de um ácido graxo, reage com o álcool de cadeia curta. Na presença de um catalisador ácido, ela permite a formação de ésteres e do subproduto água. Tal procedimento reacional é viabilizado pela maior reatividade, ocasionada em decorrência do efeito do menor impedimento esotérico com o uso de um álcool de cadeia curta. Além disso, esse método de reação é mais alavancado quando se utiliza o solvente álcool em excesso no meio reacional, permitindo deslocar o equilíbrio, o que facilita a conversão (AMELIA et al., 2023; KHAN et al., 2021).

3.5 Vantagens da produção do biodiesel

O uso do óleo bruto como fonte de combustível diretamente em automóveis torna-se inviável, pelas suas características físico-química. Os óleos virgens possuem uma alta viscosidade, a qual pode ser de 10 a 15 vezes maior do que o óleo diesel. Além disso, o uso desses óleos não se torna viável, visto que eles possuem baixa volatilidade, pois seu grau de inflamação é muito alto e sua alta densidade cerca de 10% maior, o que causa o entupimento dos automóveis. Assim, a reação de transesterificação é um método que permite a diminuição da viscosidade dos óleos virgens puros, deixando-os mais próximos dos usados nos motores à diesel (SIDIBÉ et al., 2010; SINGH; SINGH, 2010).

O desenvolvimento do combustível biodiesel admite que a mistura com o diesel melhor a viscosidade e o desempenho do funcionamento, não necessitando de quaisquer mudanças no motor de ignição por compressão de partida dos automóveis, o que torna esse método viável (THANGARASU; ANAND, 2019).

Outro fator importante é que apesar produção de biodiesel não ser totalmente isenta em emissão de gases poluentes, esse biocombustível é considerado o mais limpo em comparação com os de origem fóssil.

Esse tipo de energia permite que a emissão dos gases poluentes seja consumida pelo processo de produção agrícola na fotossíntese, formando, assim, um ciclo, o que acarreta na diminuição da poluição atmosférica (OLIVEIRA; COELHO, 2017; VIGNESH; BARIK, 2019). Diante disso, além da diminuição da emissão de gases poluentes e material particulado durante a combustão, esse combustível é praticamente isento de enxofre. Tornando-se um biocombustível que causa um menor impacto ambiental, contribuindo para o uso de energia renovável como também na descarbonização do meio (POUDEL et al., 2017).

3.6 Catálise

A catálise pode ser definida como o aumento da taxa de velocidade de uma reação causada pela inserção de uma substância sem que seja consumida no meio reacional. O desenvolvimento de catalisadores permite que o uso desses materiais ocasiona a diminuição da energia de ativação da reação e aumente a sua velocidade, ocasionando em muitos processos a redução do tempo de reação (AVCI; ÖNSAN, 2018; BOHLOULI; MAHDAVIAN, 2021).

Os catalisadores podem ser apresentados em dois estados físicos, sendo esses, homogêneos ou heterogêneos em meio reacional. Uma breve descrição desses catalisadores será detalhada a seguir:

3.6.1 Catálise homogênea

O processo de catálise homogênea, o catalisador se encontra na mesma fase/estado em que os reagentes no meio reacional estão formando assim uma só fase, sendo assim miscíveis (KAKAEI; ESRAFILI; EHSANI, 2019).

O uso desses catalisadores é comumente mais prático permitindo que as reações ocorram com uma menor duração de tempo (LAM; LEE, 2012). A principal desvantagem do uso dos catalisadores homogêneos é a separação desse catalisador após o processo reacional, onde requer complexos processos para a separação e consequentemente a reutilização. Permitindo um elevado custo benefício e inviabilizando a produção destes a nível em grande escala (LEE et al., 2015; PINAULT; BRUCE, 2003).

3.6.2 Catálise heterogênea

Na catálise heterogênea, o catalisador se encontra em fase diferente dos reagentes no meio reacional (BOHLOULI; MAHDAVIAN, 2021).

Esse tipo de catálise apresenta um grande leque de fatores viáveis na área industrial. Um deles, é o principal é permitir a separação do catalisador através do método de filtração. A recuperação do o material e reutilização em novos processos, o que consequentemente diminui a contaminação do produto e facilita a lavagem do produto final. Outra vantagem dos catalisadores heterogêneos é de possuir uma maior seletividade e de fácil aplicação em meio reacional (BORGES; DÍAZ, 2012; LAM; LEE, 2012).

Os catalisadores heterogêneos por sua vez, devido a sua fácil recuperação, permitem uma diminuição do descarte de novos efluentes no meio devido a sua capacidade de reutilização em processos industriais. Isso gera, consequentemente, a diminuição da poluição. Diante disso, o uso da catálise heterogênea por sua vez é a mais viável mediante a área de aplicação industrial, pois permite maiores seletividades e reutilização em meio reacional (BORGES; DÍAZ, 2012; MICELI et al., 2021).

3.7 Uso atual do biodiesel no Brasil

O desenvolvimento do programa nacional de produção e uso do biodiesel (PNPB), foi realizado pelo governo federal por volta de 2004, com o intuito de estabelecer regulamentações do uso do biodiesel com o diesel nos automóveis (ANP, 2020).

Com a aquisição da Lei nº 11.097 13 de janeiro do ano de 2005, tornou-se oficial a implementação do uso do biodiesel. Essa lei, impõe a obrigatoriedade da inclusão do biocombustível biodiesel, em motores aptos ao uso do óleo diesel, sem a necessidade de quaisquer mudanças mecânicas. Essa implementação propõe a sucessão em partes ou completa do uso dos combustíveis de origem fóssil (BRASIL, 2005).

Durante alguns anos, essas misturas de 2 % eram opcionais, contudo, com o incremento da Lei nº 11.097/2005 em seu artigo 2, causou a obrigatoriedade do uso de 2 % do biodiesel denominado (B2) no início do ano de 2008. Após isso, a porcentagem da adição do biodiesel foi aumentando com o passar dos anos (ANP, 2020).

A Tabela 1, mostra essa evolução da porcentagem de adição de mistura do biodiesel ao óleo diesel.

Tabela 1-Evolução dos teores de biodiesel ao diesel.

Janeiro 2008	Julho 2008	Julho 2009	Janeiro 2010	Agosto 2014	Novembro 2014	Março 2017	Março 2018	Março 2019	Março 2020	Março 2021
2%	3%	4%	5%	6%	7%	8%	10%	11%	12%	13%

Fonte: ANP, 2022.

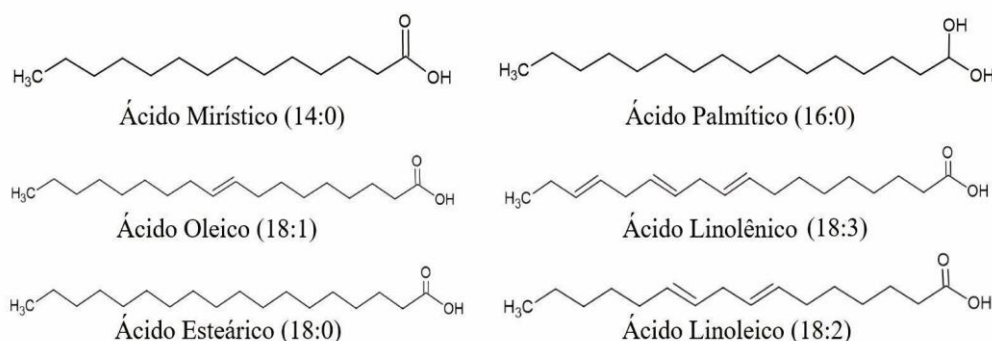
3.8 Matérias-primas para produção de biodiesel

As reações para a produção de biodiesel ocorrem em matérias-primas que possuem em sua composição triglicerídeos.

Os triglicerídeos podem ser definidos como moléculas constituídas de tri-ésteres, compostos por carbonilas ligados a gliceróis, ligados em cadeias de hidrocarbonetos. Esses hidrocarbonetos, são constituídos de cadeias longas, formados por 10 a 20 átomos de carbono, sendo esses, sem ou com algumas instaurações alguns graus de insaturações em sua cadeia (CHEAH et al., 2022; GUNDEKARI; MITRA; VARKOLU, 2020; OI et al., 2019; TADA; TAKAMURA; KAWASHIRI, 2020; VIECILI et al., 2017).

Exemplos dos principais ácidos graxos, como o ácido mirístico, palmítico, oleicos constituintes dos óleos vegetais podem ser visualizados na Figura 5.

Figura 5-Estrutura dos principais ácidos graxos presente em óleos vegetais.



Fonte: Adaptado (GUNDEKARI; MITRA; VARKOLU, 2020).

As principais matérias-primas que possuem em sua composição os triglicerídeos, são comumente encontrados em leque de substratos que possuem um alto teor de óleo ou gorduras. São exemplos disso, os óleos de origem vegetal, gorduras provenientes de animais, óleos de frituras usados em cozinhas, óleos de origem microbiana como algas, fungos filamentosos, leveduras oleaginosas entre outras (BARDHAN et al., 2022; RAJEBI et al., 2023). Essas matérias-primas podem ser divididas em, sendo esses os óleos vegetais, os óleos não comestíveis e os de outras espécies como origem animal e microalgas (NOMANBHAY; ONG, 2017).

São exemplos de óleos vegetais comestíveis, o óleo de canola, soja, girassol, algodão, colza, castor e coco. Enquanto os óleos não comestíveis são: pinhão manso, neem, eucalipto e pongamia. Estão entre os óleos de origem animal o óleo de peixe, gordura de aves, sebo e banha. Outras matérias-primas como microalgas, bactérias e fungos também são fontes de gorduras (NOMANBHAY; ONG, 2017; VERMA; SHARMA; DWIVEDI, 2015).

As principais matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel são as oleaginosas dos óleos de girassol, colza, soja e palma (VIGNESH; BARIK, 2019).

Dentre oleaginosas do ramo alimentício e não alimentício destacam-se algumas que são usadas mais comumente para a produção de biodiesel por possuir um elevado teor de óleo. Os teores de óleos de algumas sementes de oleaginosas mais utilizados na literatura podem ser visualizados na Tabela 2.

Tabela 2-Composição do teor de óleo em sementes das principais oleaginosas utilizadas para a produção do biodiesel.

Oleaginosas	Teor de óleo
Soja	19%
Pinhão manso	40 %
Girassol	48%
Algodão	18%
Neem	30%

Fonte: Adaptado (OLIVEIRA; COELHO, 2017; RODRIGUES; RONDINA, 2013; SIDIBÉ et al., 2010; THANGARASU; ANAND, 2019).

O uso de óleos virgens, permite que os processos de sínteses utilizem métodos menos complexos de purificação, enquanto por exemplo os óleos de fritura, acarretam sucessivos processos para purificação e limpeza do material para se tornar uma matéria-prima ideal no processo reacional.

Outro importante fator é que o uso dos óleos de fritura permite conversões de ésteres de ácidos graxos inferiores em comparação com o uso dos óleos virgens (BRITO CRUZ; SOUZA; BARBOSA CORTEZ, 2014; DIAS; ALVIM-FERRAZ; ALMEIDA, 2008).

Além disso, o cultivo de matérias-primas de origem oleaginosas, para a produção de biodiesel, ajuda na contribuição para a diminuição da emissão dos gases poluentes como o dióxido de carbono (SIDIBÉ et al., 2010).

3.8.1 Girassol

O girassol, popularmente conhecido por esse nome, pertence à família Asteraceae (CHARLES DORNI et al., 2017). Seu nome científico *Helianthus annuus L.* originado do termo grego “*helios*,” que significa sol, e da expressão “*anthos*”, que se refere à flor. De acordo com alguns relatos, a planta girassol foi cultivada pela primeira vez pelas tribos americanas por volta do ano de 4625 a.c (GULYA et al., 2018; JOCIC’; MILADINOVIC’; KAYA, 2015).

Segundo alguns colaboradores a espécie girassol é fácil de se adaptação em solos de condições edáficas diferentes, tendo resistência a climas áridos e semiáridos, o que tem despertado interesse mediante suas condições de adaptações (SADRAS; CALDERINI, 2021).

A planta girassol é uma oleaginosa, que é bastante cultivada mediante sua caracterização de teor de óleo, chegando em 30 a 50 % (MCVETTY et al., 2016). Uma semente bastante cultivada, categorizada em terceiro lugar de maior produtora a nível mundial. Suas principais regiões de sua produção estão nas regiões da Ucrânia, China, Argentina, Rússia, Turquia e Estados Unidos (PILOGÉ, 2020).

Figura 6 - Planta *Helianthus annuus L.*



Fonte: (CHARLES DORNI et al., 2017; YANG et al., 2022).

A composição e percentual dos ácidos graxos presentes nas sementes de girassol pode ser visualizado na Tabela 3.

Tabela 3-Ácidos graxos do óleo de girassol.

Estrutura	Ácidos graxos	Porcentagem (%)
C14:0	Mirístico	≤ 1
C16:0	Palmítico	$\geq 4,0$
C16:1	Palmitoléico	$\leq 0,05$
C18:0	Estearico	$\geq 2,1$
C18:1	Oléico	48,6- 71,2
C18:2	Linoléico	19,2 - 41,9
C18:3	Linolênico	$\leq 0,5$

Outros

Fonte: Normativa nº 49, de 22 de dezembro de 2006

A planta girassol é comumente cultivada mediante suas características e aplicações em várias áreas. Em forma de óleo, possui aplicação para fins comestíveis, bastante empregado como óleo medicinal, como princípio ativo diurético e um agente anti-inflamatórios na cicatrização de feridas. O óleo essencial também é usado na área de cosméticos para hidratar os cabelos, e em alguns casos a planta é bastante empregado no ramo de decorações para enfeites de espaços (JOCIC'; MILADINOVIC'; KAYA, 2015).

O uso do óleo de girassol também tem aplicações na área de biocombustíveis. O seu elevado percentual do ácido oleio, como ilustrado na tabela acima, mostra que o girassol se tornar tem material propriedade para a produção alcoólica através de reações de transesterificação na produção de biodiesel (LIMA et al., 2022; MARVEY, 2008).

3.9 Métodos de aquecimento para a produção de biodiesel

3.9.1 Aquecimento Convencional

O método de convencional, também denominado de banho maria, é uma técnica de aquecimento bastante empregado em reações químicas (YANG et al., 2023).

O método de convecção permite que a transferência ocorra entre a superfície e os fluidos do material, formando assim uma corrente entre os seus fluidos (TOMAC; GUTIERREZ, 2015)

Enquanto, o método de condução, permite que a transferência ocorra por meio da interação entre as partículas em seu meio através sem que haja a transferência de massa. A superfície de maior temperatura através da energia cinética passara a transferência de calor para superfície de menor temperatura (MISHRA 2016; SHAHIDIAN *et al.*, 2020; SERT; LESTINA, 2014).

O método de aquecimento em qual o calor se propaga por condução ou convecção acabam tendo algumas desvantagens. A perda/dissipação de calor para fora do sistema, ocasiona variações e perdas de temperatura durante o processo reacional (NAYAK; BHASIN; NAYAK, 2019). Outro fator de desvantagem em operações químicas é a necessidade de maiores tempo reacional por se tratar de um método que demora mais para aquecer em comparação com os mais tecnológicos (NOMANBHAY; ONG, 2017; RANI; KESHU; SHANKER, 2022).

3.9.2 Aquecimento por micro-ondas

O aquecimento em micro-ondas é propagado em meio ao um campo eletromagnético. Esse tipo de energia permite que os fótons se dissipam em forma de ondas em alta velocidade, como por exemplo a velocidade da luz, acarretando assim uma maior uniformidade de distribuição em calor (CAI et al., 2019; FUNK; STOCKHAM; LAACK, 2016; POURHAKKAK et al., 2021).

O método de aquecimento pelo uso do micro-ondas se dissipa pela emissão do feixe da radiação, em comprimento de ondas que variam entre 1 mm a 1 m de até frequência de 300 MHz. Esse equipamento permite que o aquecimento dos materiais seja por meio de duas espécies, sendo rotação dipolo das substâncias e as interações das espécies iônicas presentes no meio reacional.

No primeiro mecanismo interação das rotações e fricção das moléculas é onde a energia se propagada na forma de calor. Enquanto em espécies iônicas, as colisões causadas pela mudança do campo eletromagnético causam forte colisão entre as moléculas onde permite que a energia cinética se propague na forma de calor, causando assim uma maior homogeneização, visto que essa forma de aquecimento ocorre entre as espécies dentro do sistema reacional (CAI et al., 2019; JAMES; JAMES, 2014; RANI; KESHU; SHANKER, 2022).

Um fator de importância é que o uso do micro-ondas, como forma de aquecimento em meio reacional, permite conversões em processos de esterificação/transesterificação em tempo significativo do processo de reação em comparação com o método convencional (ATHAR et al., 2022).

Alguns trabalhos na literatura retratam que o uso do aquecimento pelo micro-ondas atinge um melhor rendimento no processo de obtenção do biodiesel em comparação com os métodos convencionais de aquecimento. No quadro 1, será apresentada uma breve explanação de alguns trabalhos recentes que mostram a obtenção de biodiesel por aquecimento por micro-ondas.

Quadro 1-Publicações que apresentam a conversão dos biodieseis por meio de diferentes métodos de aquecimento.

Referência	Parte experimental	Resultado pelo método convencional	Resultado pelo método micro-Ondas
(GUPTA; RATHOD, 2018).	Óleo residual de fritura com 1,03 % do catalisador diglicerídeo de cálcio na razão de metanol/óleo 6:1, a uma temperatura de 62 °C.	Evidenciou uma conversão de 42,59 % alcançada em 15 minutos de reação.	Houve uma conversão de 94,86% no mesmo período racional do convencional.

(ALLAMI et al., 2019).	Óleo de Palmiste com 1 % do catalisador NaOH na razão de 6:1 de álcool metanol/ óleo a uma temperatura de 60 °C.	Houve uma conversão de 96,4% em 90 minutos de reação.	Em 2,5 minutos uma conversão de 97,6%.
(HSIAO et al., 2020).	Óleo residual na razão de 8:1 com 4 % catalisador de óxido de cálcio modificado em uma temperatura de 65 °C.	Percentual de 53,6% de conversão em 140 minutos.	Conversão de 98,2% em 75 minutos de reação.
(ATHAR et al., 2022).	óleo de <i>jatropha</i> com as condições de 11:7 de álcool de metanol para o óleo e 2 % do catalisador ácido sulfúrico.	Porcentagem de 3,8 % de conversão com 90 minutos.	Enquanto nesses mesmos parâmetros, essa conversão passou para 61,10 %.
(TEMUR ERGAN; YILMAZER; BAYRAMOĞLU, 2022).	Óleo de canola na razão de 9:1 metanol, 9,5 % de catalisador mineral dolomita (CaCO ₃ . MgCO ₃) em temperatura de 65 °C.	Uma conversão de 76% em um período de reação, de 120 minutos.	Proporcionou uma conversão de 99,1% em um mesmo período de reação, de 120 minutos.

(GOUDA et al., 2022).	Ácido oleico na razão de 20:1 de álcool metílico/óleo com 8% do catalisador ácido sulfônico UiO-66 a uma temperatura de 100 °C.	Resultou em 42,81 % de conversão durante 1 hora.	Conversão de 98,30 % em 1 hora de reação.
(YANG et al., 2023).	Óleo de soja na razão de 11:1 e 5 % do catalisador bifuncional SrO-ZnO/MOF a uma temperatura de 80 °C.	20 minutos de reação resultou em uma conversão de 90,0%.	5 minutos em meio reacional a conversão resultou em 99,0%.

Através dos dados reportados nos últimos anos, é possível observar que, a produção de biodiesel com diferentes matérias primas é realizada por aquecimento convencional e por micro-ondas. Esses trabalhos, reportam sua diferenciação e o método eficaz a ser empregado em reações para obtenção de biodiesel. Sendo assim, o uso do micro-ondas como o melhor método a ser empregado, pois acarreta um menor tempo de reação e uma melhor conversão em comparação com o aquecimento convencional.

4.0 Utilização da termogravimetria no estudo da estabilidade térmica e na taxa de conversão na produção de biodiesel.

O uso da termogravimetria (TG/DTG), fornece informações que, possibilitam o estudo da cinética das reações, a decomposição dos materiais, estabilidade térmica, volatilização, polimerização, oxidação, dessorção, taxa de conversão entre outros processos (QUEIRÓZ; CALDEIRA, 2022). A partir dessa análise é possível verificar as propriedades termodinâmicas dos materiais, permitindo o estudo da estabilidade térmica, obtendo informações de decomposição/ volatilização dos biocombustíveis e o grau de conversão desses materiais (SANTOS et al., 2010, 2016).

Outra vantagem significativa está relacionada ao uso da técnica TG/DTG, que possibilita um melhor entendimento do processo de volatilização e/ ou decomposição. Por meio de cálculos, é possível determinar alguns parâmetros cinéticos através de cálculos e estudar a estabilidade térmica dos biocombustíveis permitindo um maior controle de qualidade no desenvolvimento desses materiais (OLIVEIRA et al., 2013).

Diversos autores na comunidade acadêmica demonstram que a análise de termogravimétrica, utilizada para determinar a estabilidade térmica e o grau de conversão dos biocombustíveis, é amplamente conhecida. Sendo utilizada há muito tempo para avaliar o comportamento da estabilidade térmica dos materiais, fornecendo informações cruciais como como a conversão desses materiais.

Santos e colaboradores (2010), estudaram a cinética livre de modelos aplicada à volatilização do óleo de girassol brasileiro e seu respectivo biodiesel através da técnica de termogravimetria.

Oliveira e colaboradores (2013), avaliaram os parâmetros cinéticos e termodinâmicos da volatilização do biodiesel de babaçu, óleo de palma e diesel mineral por análise termogravimétrica (OLIVEIRA et al., 2013).

Santos e colaboradores (2016) utilizaram a técnica de termogravimetria para a análise da estabilidade térmica e o grau de conversão dos biodieseis através dos óleos de girassol, palma e algodão favorecendo a conversões dos respectivos biocombustíveis em 98,7, 88,6 e 97,5 %, podendo ser utilizado em motores a diesel os que apresentaram conversões superiores a 95% (SANTOS et al., 2016a)

Alves; Peters e Onwudil (2022), utilizaram a análise termogravimétrica, para a identificação e formação de biodiesel das matérias-primas do ácido palmítico e o óleo de colza através da determinação da volatilização/ decomposição desses materiais. Obtendo informações do grau de conversão de biodiesel e grau de impurezas. Além disso, em forma comparativa, esse método termogravimétrico mostrou boa concordância com os valores obtidos pela análise GC/MS. Para os métodos de cromatografia foram obtidos os respectivos valores: $60,6 \pm 0,2\%$ em peso e $91 \pm 0,53\%$ em peso de FAMES (ALVES; PETERS; ONWUDILI, 2022).

Através dos trabalhos reportados acima, observa-se que a técnica termogravimétrica é bastante discutida no meio acadêmico há muito tempo, se perpetuando até hoje entre os trabalhos. No tocante, o uso da técnica termoanalítica mostra-se fundamental para o estudo da estabilidade térmica e para determinar o grau de conversões dos biocombustíveis em estudo

4.1 Materiais estruturados

A literatura muitas vezes reporta o termo de microestruturas como sinônimo de nanoestruturas. Segundo alguns autores o termo microestruturas, refere-se ao seu estado de estruturas super “pequenas” ou estruturas em seu estado microscópico (LI et al., 2023; SLONE et al., 2019).

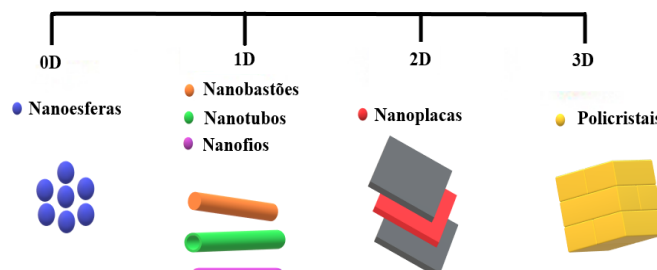
Estruturas em micro e nano têm despertado grande atenção mediante as novas propriedades que esses materiais adquirem quando estão em tal escala de comprimento. Apresentando aplicações em atividades catalíticas, no uso da área da farmacologia, em blocos de construção fotônica entre outros (LOU et al., 2006).

Os materiais, por sua vez, podem ser denominados por classes de acordo com sua dimensionalidade. As estruturas unidimensionais, podem ser classificados como: 0D, 1D ou 2D (SALEH, 2020). Essas estruturas podem ser oriundas de forma natural, ou de forma sintetizada.

Os materiais naturais: se desenvolvem pelo próprio mecanismo da natureza. São exemplos mais comuns as argilas, os aminoácidos, os colóides naturais entre outros. Enquanto os de origem sintética, necessitam de um mecanismo a ser usado, controlando os parâmetros internos e externos, seja por meio da química, biologia ou física. São exemplos mais comuns os nanotubos, grafeno, semicondutores entre outros (SALEH, 2020; SHUKLA et al., 2019).

A classificação dos materiais foi compreendida pela literatura desde 1995, por Gleite, contudo a classificação proposta, contava com algumas falhas. As divisões dos materiais compreendiam apenas a composição química e suas formas cristalinas. Anos mais tarde, Pokropivny e Skorokhod em 2007, classificou as estruturas conforme sua dimensionalidade (SUDHA et al., 2018). Assim, os materiais são classificados em quatro grupos, que são materiais zero-dimensionais, unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais, que podem ser visualizados na Figura 7.

Figura 7-Classificação dos materiais com base em suas dimensões.



Fonte: Adaptado (SHUKLA et al., 2019).

Zero-dimensionais (0D): são os que apresentam em suas estruturas tamanho compreendido entre nanômetros, em que todas as partes que compõem as estruturas estão nesta faixa de tamanho. Os exemplos mais comuns são, nanoesferas, nanopartículas entre outros

Unidimensionais (1D): Esses materiais são denominados 1D quando apenas uma de suas dimensões ou filamentos apresentam tamanho na faixa de nanômetros. E os outros tamanhos dos compartimentos estão fora da faixa, Exemplos disso são os fios, tubos, fibras, bastões entre outros.

Bidimensionais (2D): Denomina-se como estruturas que possuem duas estruturas fora da faixa nanométrica e uma faixa dentro da escala nanométrica. São exemplos as placas, filmes de espessura fina, entre outros.

Tridimensionais (3D): Essas espécies estão todas em dimensões fora dos nanômetros. Exemplos clássicos são os policristais, fibras entre outros (SALEH, 2020; SHUKLA et al., 2019; VISAKH; MORLANES, 2016; WANG et al., 2020).

4.1.2 Características da morfologia dos materiais estruturados

A literatura não deixa muito clara a respeito da principal definição e diferenciação das estruturas tubulares e cúbicas. Mas a literatura relata algumas características principais de cada uma dessas morfologias.

As estruturas cúbicas por sua vez são materiais que possuem morfologia em forma cubos tridimensionais, em formato de um hexaedro regular, essas estruturas apresentam uma alta relação de superfície entre suas partes (PARK et al., 2020; WANG et al., 2018).

Enquanto as estruturas tubulares possuem três regiões de contato, sendo essas a superfície interna, externa e as extremidades do tubo (BOURKAIB et al., 2020; KUKOVECZ et al., 2016; ZHANG et al., 2021a).

4.2 Métodos de síntese para materiais estruturados

Existem diferentes métodos de síntese para o desenvolvimento de nanoestruturas; as pioneiras são, método hidrotérmico com o uso de templates e o método hidrotérmico sem o uso de templates. Uma breve descrição desses métodos será detalhada a seguir:

4.2.1 Rota hidrotérmica sem uso de templates

O uso do método hidrotérmico em síntese, consiste em reações de espécies heterogêneas envolvendo o solvente água, o sal precursor fonte de metal que elevadas a temperatura acima de 100 °C e pressões altas acima de 1 atm (SANTOS, 2018; LOPES et al., 2015). Em soluções aquosas tem a capacidade de se dissolver e recrystalizar, em que o crescimento dos cristais são realizados em uma autoclave com tempo de envelhecimento duradouros (PAULOSE; MOHAN; PARIHAR, 2017; ROY; PRASAD, 2018).

O método de síntese hidrotérmico está ligado fortemente à condição de temperatura a que o meio é submetido. Alterações morfológicas podem ser observadas alterando esses tipos de parâmetro de síntese no meio reacional visto que é um parâmetro que influencia cineticamente o meio (ROSALES et al., 2019).

4.2.2 Rota hidrotérmica com o uso de templates

A rota hidrotérmica do uso *templates* foi inicialmente proposto por Martine e colaboradores no ano de 1993. Esses autores exploraram o uso de templates com membrana com poros, esse molde de morfologia cilíndrica com dímeros ocos permitem o desenvolvimento de estruturas que possuam diâmetros e comprimento em escala de micro e nano bem definidas (MARTIN; PARTHASARATHY; MENON, 1994).

A rota hidrotérmica com uso de templates, também é um método de síntese para a formação de estruturas tubulares. Durante o processo reacional, o uso de um direcionador orgânico, chamado de templates de síntese, permite que a morfologia tenha um controle na formação dessas estruturas. O *template* funciona como uma forma em que a morfologia e o tamanho de suas dimensões sejam delimitados pelo modelo do *template* utilizado em síntese (KAUR et al., 2022; LOU et al., 2006).

Entretanto o uso desse método, utiliza-se de alguns processos de pós síntese como dissolução ou calcinação. A dissolução dos templates pode contaminar os catalisadores em seu processo. Enquanto o uso da calcinação, também acaba ocasionando muitas vezes a remoção incompleta desses moldes, o que pode causar a obstrução dos poros dessas estruturas tubulares e a própria destruição dessas estruturas. Pois esses materiais são submetidos a altas temperaturas de calcinação, para a retirada completa do *template* dessas estruturas no final do processo (LOU et al., 2006; PANG et al., 2014; WANG et al., 2014).

4.2.3 Efeito do precursor

A fonte de metal utilizado no processo de síntese, tem forte influência na formação das morfologias, diâmetro, estruturas e no estado de agregação das fases estruturais dos materiais (YANG et al., 2006).

4.2.4 Pentóxido de Nb

O uso do precursor pentóxido de nióbio possui fases intermediárias tornando sua discussão e identificação muitas vezes complexas. Morfologias cúbicas semelhantes são reportadas na literatura, e mostram que o uso do pentóxido de nióbio como precursor forma fases metaestáveis dependendo do tempo do meio reacional. Inicialmente o formam-se estruturas de nanobastões de niobatos de sódio que por ser tratar de uma estrutura não estável no meio reacional, como o passar do tempo reacional devido a estabilidade termodinâmica das espécies essas estruturas se dissociação e a fim de diminuir a energia se cristaliza em forma de estruturas em cubos (GU et al., 2015; RANI et al., 2014; SONG; MA, 2011; WU; LIU; CHEN, 2010).

4.2.5 Oxalato de Nb

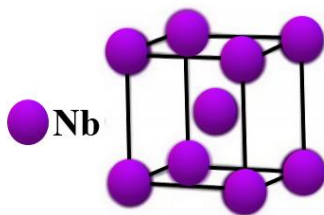
Segundo alguns trabalhos na literatura, o oxalato presente no meio reacional com o titânio permite um controle no mecanismo de nucleação e recristalização para a formação de bastões. Esse mecanismo é quimicamente explicado pelo processo de quelação do complexo, em que os dos átomos da fonte de metal do poliédrico atuam como bloqueadores, em formação de cadeias distorcidas permitindo assim um maior controle com estruturas de morfologias ajustáveis (PRADO; OLIVEIRA, 2017).

A formação de diferentes morfologias permite que a cadeia carbonila derivado do grupo oxalato permita uma maior interação com o metal de titânio ocasionando várias taxas de crescimento em diferentes facetas proporcionando a formação de morfologias com estruturas anisotrópicas (TRUONG et al., 2012).

4.3 Nióbio

O Nióbio (Nb), considerado um metal refratário e dúctil possui coloração prateado e uma estrutura (BCC), cúbica de corpo centrado. O Nb, está localizado na tabela periódica na família 5a de massa atômica 92,9064 u e número atômico 41. Com uma densidade de 8,57 g/cm³ e band gap de 3,1 a 4 eV. (BABAEI; FATTAH-ALHOSSEINI; CHAHARMAHALI, 2020; DING et al., 2020; LOPES et al., 2015).

Figura 8-Estrutura cúbica cristalina do metal nióbio.



Fonte: adaptado de NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016.

O metal nióbio possui vários estados de oxidação que podem variar de 5⁺ até 1⁻ e, esses estados estão associados com os diferentes tipos de ligação que esse metal faz com o oxigênio (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016). Devido a essa capacidade, esse metal pode-se apresentar em forma de vários óxidos, sendo esses, o monóxido de nióbio (NbO), o dióxido de nióbio NbO₂ e pentóxido de nióbio Nb₂O₅ sendo esse o mais estável (DING et al., 2020).

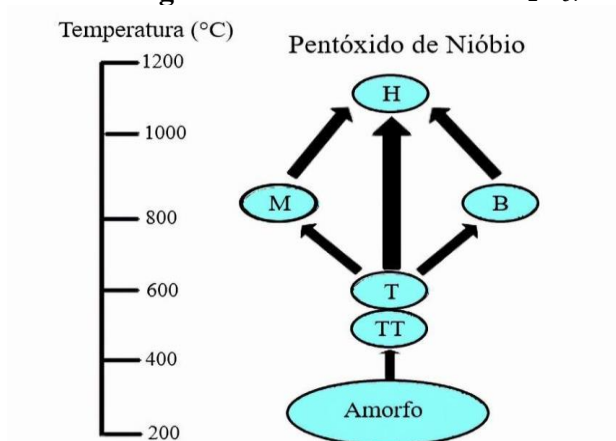
O dióxido de nióbio (NbO₂), possui várias fases cristalinas sendo essas o rutilo, tetragonal e monoclínica. Possui um gap na faixa de 0,5 á 1,2 eV com um estado de oxidação 4⁺ e uma densidade de 5,9 g/cm³ esse óxido possui um ponto de fusão de 1901 °C (LOPES et al., 2015; NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016).

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), possui maior estabilidade, sendo caracterizado por apresentar estado de oxidação 5^+ . Tem como configuração eletrônica $[\text{Kr}] 4d^0$, o que permite que esse óxido tenha uma condutividade elétrica baixa, quando comparado ao demais óxidos. Esse fenômeno é decorrente da distribuição dos elétrons do nível 4d estarem ligados a banda 2p. Esse óxido apresenta um band gap na faixa de 3,1 a 4,0 eV (DING et al., 2020; ROMERO, 2017).

O pentóxido de nióbio possui fases cristalinas que são dependentes da temperatura submetida. O nióbio exibe em uma variedade de formas estruturais, em virtude do polimorfismo. Esse metal é responsável também pela variedade de formação de sílicas, carbonetos e nitretos a estrutura do metal nióbio pode ser visualizado na Figura 9 (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016).

Caracterizado pelo polimorfismo, esse óxido é representado por letras que em alemão significam suas respectivas fases estruturais. Como mostra na figura 9, esse óxido é amorfo, em temperaturas baixas de 300 e 500 °C apresentam as fases estruturas representadas TT e T sendo pseudo hexagonal e ortorrômbica, enquanto em temperaturas em 800 °C as fases estruturas M ou B e em temperaturas maiores obtém-se a fase H o monoclinico (NOWAK; ZIOLEK, 1999; RANI et al., 2014).

Figura 9- Poliformismo do Nb_2O_5 .



Fonte: Adaptado (NOWAK; ZIOLEK, 1999).

Materiais constituídos de nióbio podem-se apresentar e forma de niobatos de sódio, estes por sua vez podem possuir fases metaestável, essas nanopartículas com estruturas de morfologias cúbicas (GU et al., 2016).

Apresentam também fases polimórficas e podem-se apresentar com simétricas em monoclinica, ortorrômbica e cúbicas. Por estarem em escala nano ou micro, esses materiais permitem que as altas relações superfície/volume proporcionem uma maior interação e acessibilidade entre as moléculas em reação, influenciando assim toda a cinética do meio reacional (PARK et al., 2020).

É importante ressaltar que o Brasil, considerado o maior fabricante dos materiais constituídos de nióbio e configura-se como o maior exportador de Nb. As principais reservas desse minério encontram-se nos estados de Minas Gerais, Amazonas e Goiás, equivalente a cerca de um total de 98% das reservas mundiais dessa mineração (ALVES; COUTINHO, 2015; LOPES et al., 2015; ROMERO, 2017).

4.3.1 Vantagens e aplicações de materiais a base de Nióbio

Os óxidos de nióbio possuem uma ampla gama de aplicações, principalmente, em áreas aeroespaciais, mais especificamente no uso para a fabricação de ligas. Na área de aparelhos de origem eletrônica, é empregado em microcapacitores. É bastante empregado também em condutores transparentes, aparelhos fotocrômicos, células solares sensibilizadas por corantes, entre outras (LOPES et al., 2015; NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016).

Esse metal detém de caracterizações que o tornam alvos de aplicações em áreas da química, em centros de oceânica, e na areia espacial. Ocasionado pelo fato desse elemento ser tolerante a corrosão, possui resistência e ponto de fusão em 2447 °C (BABAEI; FATTAH-ALHOSSEINI; CHAHARMAHALI, 2020).

Materiais constituídos de óxido de nióbio apresentam interessantes aplicações em reações de esterificação, hidratação, condensação, fotocatalise entre outros. Essas aplicações são possíveis pelas interessantes características desse tipo de morfologia, aliado a composição a base de Nb, como elevada seletividade e específica e a presença de sítios ácidos em seus meios (HEITMANN et al., 2016).

Os óxidos de nióbio apresentam algumas vantagens como não toxicidade, disponibilidade comercial e estabilidade química, assim como o TiO₂. Materiais contendo nióbio desempenham um papel fundamental visto que diferentes estruturas e propriedades são adquiridas quando este metal está presente e que esses materiais apresentam atividade, seletividade e estabilidade em reações catalíticas (ZIOLEK, 2003).

4.5 O uso do óxido de Níquel

O elemento níquel é metal, que foi descoberto por volta dos anos de 1751 pelo químico Barão Axel Fredrik Cronstedt (LU; WARSHAW; DUNNICK, 2009). As pioneiras em deliberação desse metal são as regiões de Indonésia, Brasil, Austrália, Canadá, Filipinas, Nova Caledônia e Rússia (HENCKENS; WORRELL, 2020). Esse material apresenta um elevado ponto de 1555 °C, o que faz com que esse seja bastante utilizado no ramo de utilização de ligas metálicas com a combinação de outros metais. Esse elemento é usado desde os primórdios para a fabricação de ligas em armas (BARCELOUX; BARCELOUX, 1999).

A utilização de catalisadores heterogêneos à base de óxidos com diferentes metais, melhora a seletividade e a atividade catalítica em comparação com os óxidos puros nos processos de reação de transesterificação (TEO; RASHID; TAUFIQ-YAP, 2014).

Alguns grupos retratam que o uso do óxido de níquel melhora a atividade catalítica. WIDIARTI e colaboradores 2021, melhoraram a atividade catalítica dos catalisadores CaO/MgO com conversão de 81,76%. Após a impregnação com 5% de NiO introduziu a funcionalidade ácido-base para esterificação, para uma conversão de biodiesel de 90% (WIDIARTI et al., 2023). Em outro estudo, KUMAR e colaboradores 2021 retratam que o uso dos nanocatalisadores de Zn/CaO impregnados com Ni mostrou maior conversão, 98% de em comparação com não impregnado (KUMAR et al., 2021).

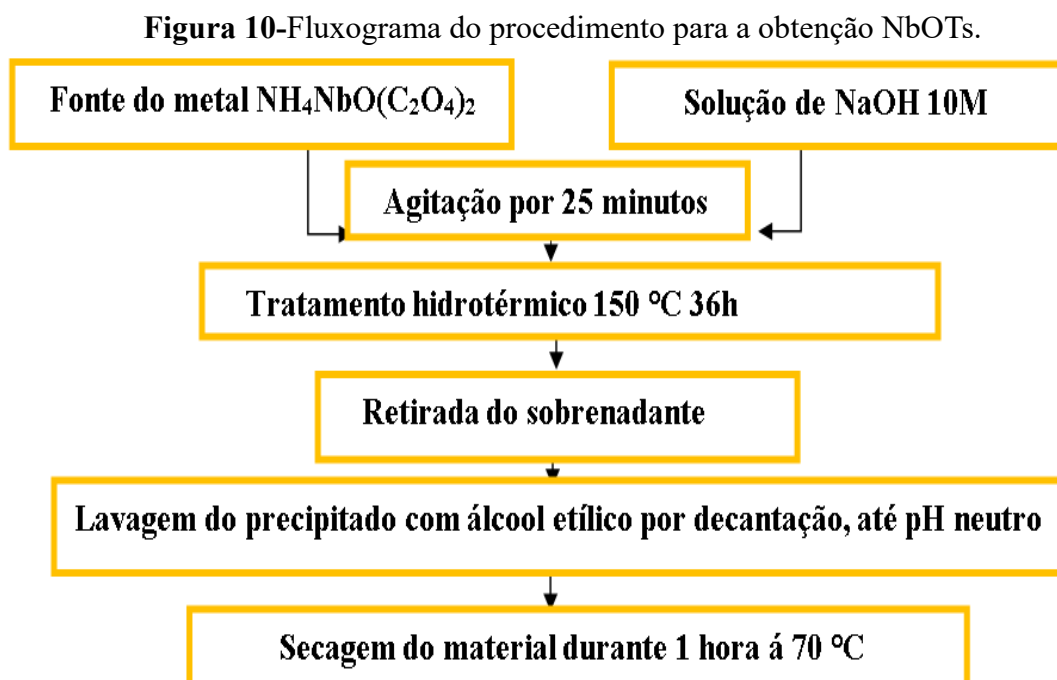
5. METODOLOGIA

Neste tópico, serão abordadas as metodologias de sínteses, dos catalisadores a base de Nb com o uso de diferentes tipos de precursores, e aplicação como catalisador que apresentou estrutura tubular para produção de biodiesel. Os tópicos serão apresentados na seguinte sequência:

- 1- Sínteses dos catalisadores com diferentes tipos de precursores;
- 2- Impregnação do catalisador sintetizado com o oxalato de Nb amoniacal com o óxido de Níquel;
- 3- Aplicação do catalisador sintetizado com o oxalato de Nb na reação de transesterificação;
- 4- Caracterização estrutural, térmica e morfológica dos catalisadores obtidos.

5.1 Síntese das estruturas de Nb com o oxalato de nióbio amoniacal.

As estruturas de nióbio foram sintetizadas pelo método hidrotérmico sem a utilização de *templates*, baseados no método (KASUGA et al., 1998) e (SANTOS et al., 2020), seguido de adaptações. O fluxograma de síntese com o precursor oxalato de nióbio amoniacal pode ser visualizado na Figura 10.



Fonte: Autoria Própria.

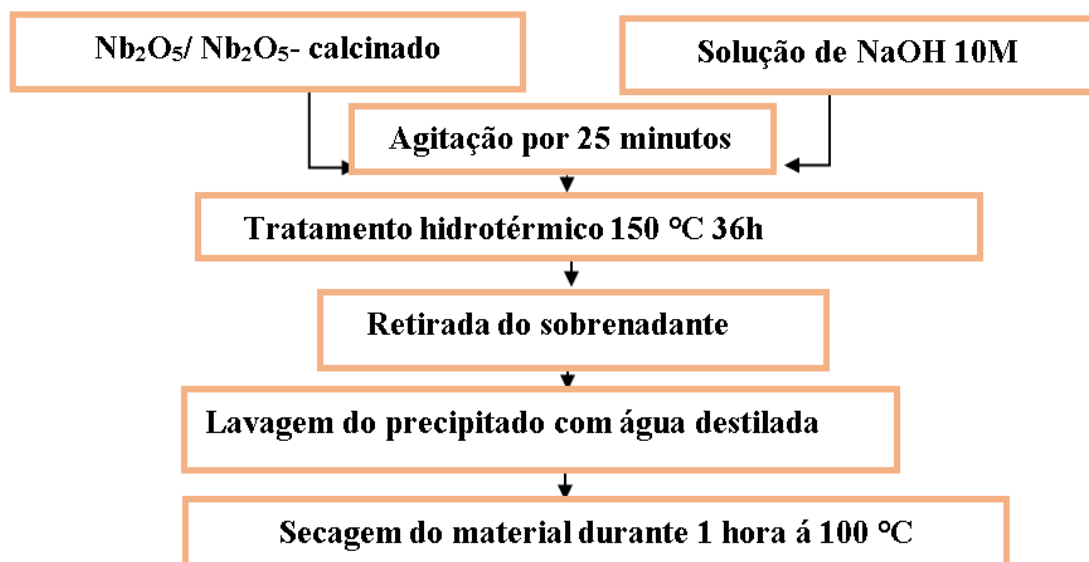
Inicialmente foi preparado 42 mL de uma solução de NaOH a 10 M. Em seguida, foi adicionado a fonte de metal, o $(\text{NH}_4\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)$ que permaneceu em agitação por 25 minutos a temperatura ambiente. Posterior a isso, a mistura foi colocada em uma autoclave de teflon, revestido de aço inoxidável, e colocado em estufa a 150 °C durante 36 h, dando início ao processo de envelhecimento. Após o término do processo, o material foi resfriado, e então o sólido obtido foi lavado com álcool etílico. Essa lavagem foi realizada até atingir pH neutro. Posteriormente, o material foi seco em estufa a 100 °C durante 1 hora. As amostras foram denominadas de NbOTs em que remete às estruturas tubulares à base de óxido de nióbio.

5.2. Síntese das estruturas de Nb com a fonte de pentóxido de nióbio calcinado e não calcinado.

Foram realizadas sínteses nas mesmas condições descritas no item 5.1, variando a fonte de metal para Nb_2O_5 e Nb_2O_5 calcinado a 500 °C, com condição de envelhecimento à 150 °C e duração de 36 h. A lavagem do material foi realizada com água destilada até atingir pH neutro. As amostras foram denominadas de NbO e NbO-500 em que se remete às estruturas de óxido de nióbio e o 500 °C é referente a temperatura de calcinação desse precursor.

O fluxograma de síntese com os precursores de óxidos de Nb e o óxido de Nb calcinado pode ser visualizado na Figura 11.

Figura 11-Fluxograma do procedimento de síntese NbO e NbO-500.



Fonte: Autoria Própria.

5.3 Impregnação com o óxido de níquel no NbOTs

O catalisador NbOTs foi impregnado com o nitrato de níquel hexahidratado. A metodologia para a impregnação com óxido de níquel foi baseada em KUMAR et al., 2021, com adaptações. Inicialmente foi pesado 0,7473 de nitrato de níquel hexahidratado, e 1,0 g do material NbOTs, os quais foram misturados e homogeneizados com a adição de 40 mL de água deionizada. Essa mistura foi mantida sob agitação por 3 h a 70 °C. Por fim, o material foi transferido para um béquer e colocado em uma estufa a 70 °C durante 12 h.

5.3.1 Calcinação dos NbOTs impregnados com Ni

O material impregnado foi calcinado, a fim de formar o óxido de níquel, visto que o material de partida foi um nitrato de níquel hexahidratado. Esse procedimento foi realizado em forno mufla, modelo EDG 3P-S, com rampa de aquecimento 5 °C/minutos até uma temperatura de 350 °C durante 180 minutos. Esse procedimento foi realizado na Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN), no Laboratório de Catálise Ambiente e Materiais (LACAM).

5.4 CARACTERIZAÇÕES

5.4.1 Difração de Raios X

As análises de difratogramas de Raios X foram realizadas em alto ângulo, de 2 θ na faixa de 5 a 90°, passo de 0.02 graus/s e tempo de 1s através do equipamento da Rigaku, modelo Miniflex II usando radiação $\text{k}\alpha$ de Cu em uma voltagem de 30 k V ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). As medidas foram realizadas na Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN), no Laboratório de Análises Ópticas e Magnéticas (LAMOP).

Para os catalisadores impregnados com níquel, as medidas foram realizadas no equipamento Bruker D2Phaser equipado com um detector Lynxeye e radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,54\text{\AA}$) com um filtro de Ni, corrente de 10 mA, voltagem de 30kV, utilizando um detector Lynxeye em condições de alto ângulo na faixa de 2 θ na faixa de 5 a 90° passo de 0.02 graus/s e tempo de aquisição de 1s. As medidas foram realizadas pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN no Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL).

Para a identificação das fases estruturais para todos os materiais foi utilizado o banco de dados open crystallography e as cartas foram batidas no programa Maud.

5.4.2 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

As análises térmicas termogravimétricas (TG/DTG), foram realizadas com o intuito de identificar os eventos térmicos das amostras. Essas medidas foram realizadas no instrumento da Netzsch, modelo STA 449 F3 Jupiter, com aproximadamente 5 mg de amostra, aquecidas com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min, na temperatura ambiente até a 900 °C e em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 60 mL/min. Essas análises foram realizadas na Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN), no Laboratório de Catálise, Ambiente e Materiais (LACAM).

5.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias eletrônicas de varredura foram empregadas para verificar a formação dos diferentes tipos morfológicos por meio do microscópio Mira 3 FEG – SEM modelo Penta FET Precision. Para a realização das análises, as amostras foram dispersas em acetona e depois colocada em uma fina fita de carbono, sendo inserida ainda uma fina camada de ouro, com o objetivo de melhorar a resolução. Essas medidas foram realizadas no Laboratório de Análises Magnéticas e Ópticas (LAMOP), localizado na Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN).

Para as amostras impregnadas com níquel, o equipamento utilizado foi um microscópio da Tescan modelo MIRA 3 LMU. Para a realização das análises, as amostras foram dispersas em acetona e depois colocada em uma fina fita de carbono, sendo inserida ainda uma fina camada de ouro. Essas medidas foram realizadas no Laboratório de microscopia eletrônica - CPVSA, na Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA). Para as estruturas tubulares, foram calculados os diâmetros. E para as estruturas cúbicas, foram determinados o tamanho dos cristalitos. Para todas essas medições, foram utilizados o programa Image J, com as escalas contidas nas imagens sendo devidamente ajustadas. Foram demarcados aproximadamente 15 pontos de cada imagem, usando como resultado uma média aritmética para a determinação do diâmetro médio dessas estruturas.

5.4.4 Análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas em um equipamento Bruker Invenio no intervalo de 500 a 4000 cm^{-1} . Para a realização dessa análise, foram preparadas inicialmente pastilha de KBr, com 0,09 g de KBr e 0,002 g dos catalisadores obtidos. Essas pastilhas foram colocadas em uma prensa manual com um peso de 10 toneladas para o preparo das pastilhas. Essas medidas foram realizadas no Laboratório de Análises Magnéticas e Ópticas (LAMOP), localizado na Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN).

5.5 Obtenção do biodiesel a partir do óleo de Girassol

A síntese da reação do biodiesel foi baseada no método SILVA et al., 2015 seguido de adaptações. A reação de transesterificação foi realizada na razão molar 1:12 de óleo/álcool metílico com 3% do catalisador heterogêneo NbOTs e 25g da substancia liquida. O óleo de girassol virgem- comercial assim como o catalisador, foram previamente secos durante 1 hora por 100 °C para retirar a umidade.

Essas reações ocorreram em um micro-ondas, modelo Start SYNTH, equipado com um magnetron com potência de 500 watts, durante três horas de duração a 70 °C sobre o sistema de refluxo. Após as três horas, o material ficou sob decantação por 24 horas. Após isso, a glicerina foi retirada restando apenas o biodiesel (ésteres de ácidos graxos).

O material obtido lavado com água morna e a lavagem foi encerrado após a medição do pH da água do final do processo, passando do rosa para o incolor, indicando assim a ausência de resquícios de catalisador presentes no meio reacional. Após isso, o biodiesel foi seco na estufa por 100 °C durante 1 h, a fim de eliminar a água residual do processo anteriormente realizado.

O cálculo para a porcentagem da conversão do biodiesel foi realizado com base dos eventos de perda de massa observados pela análise de termogravimétrica do óleo e do biodiesel as informações quantitativas sobre o material são obtidas por meio das análises das curvas termogravimétrica.

A identificação das temperaturas iniciais e finais dos eventos térmicos e a variação de massa de cada evento, traz dados importantes sobre o material. A temperatura inicial de um evento térmico é identificada onde se inicia a variação de massa do material.

Enquanto a temperatura final é onde a variação de massa do evento térmico termina. Essas informações são obtidas pela curva TG, mas pode ser identificado pela curva DTG, onde se tem uma maior precisão dos pontos dos eventos ocorridos.

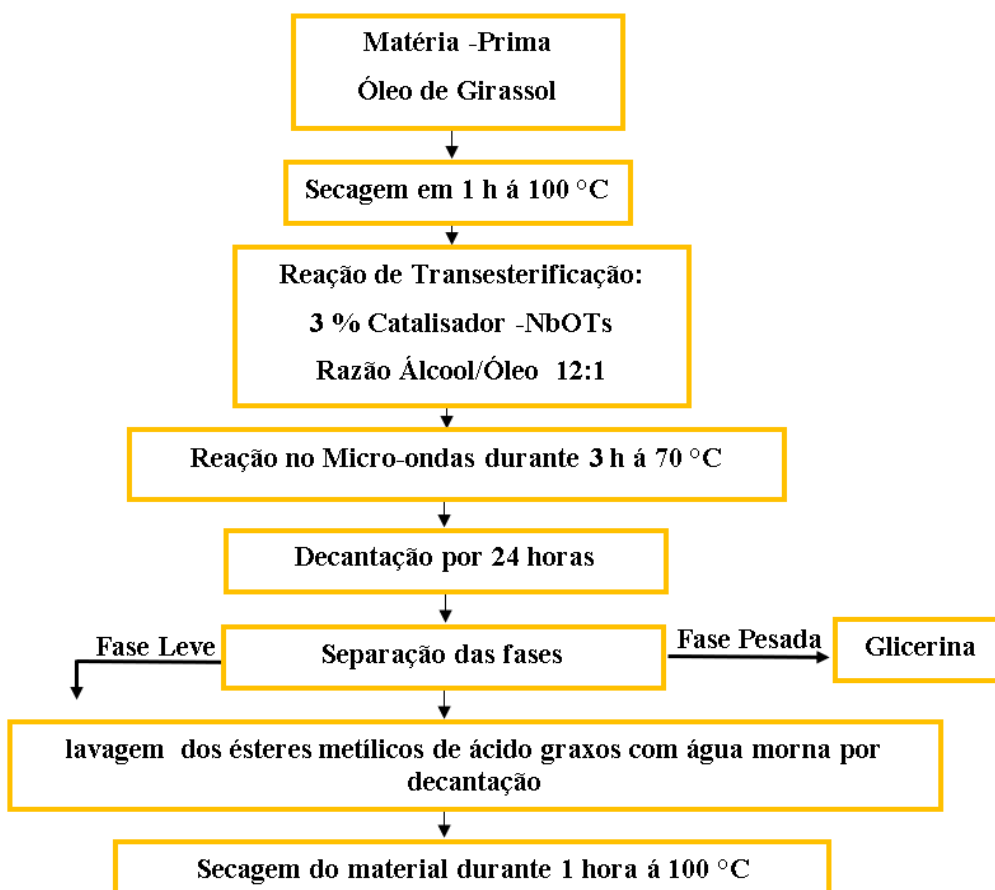
Diante disso, a temperatura final e inicial dos eventos é identificada pelas curvas de DTG, e a variação mássica dos eventos é identificada pela TG. O valor do evento de perda de massa pode ser calculado pela equação 1.

$$\text{Equação 1: } \Delta M (\%) = (MTF - MTI) \times 100$$

Onde: ΔM = variação de massa, M= massa, TF= temperatura final e TI= temperatura inicial.

A figura 12 apresenta o fluxograma da síntese de biodiesel.

Figura 12-Fluxograma da síntese de biodiesel a partir do óleo de girassol utilizando o NbOTs como catalisador.



Fonte: Autoria Própria.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

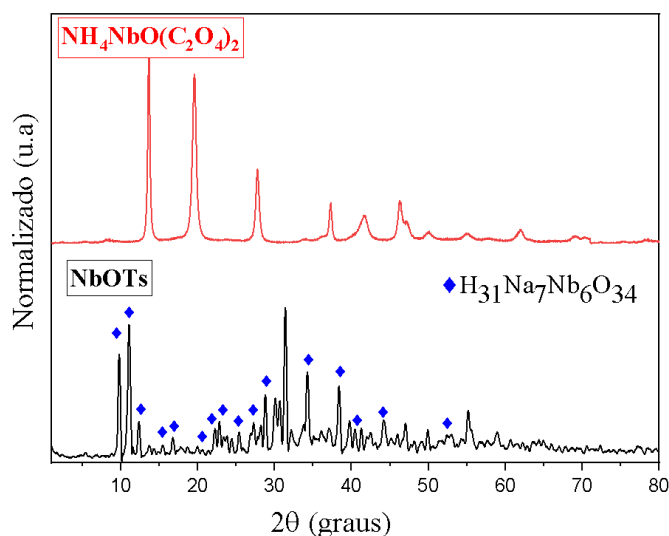
Neste parágrafo serão discutidos os resultados obtidos, que para melhor organização serão apresentados da seguinte forma:

1. Inicialmente serão apresentadas as caracterizações dos catalisadores sintetizados com diferentes precursores de Nb;
2. Posterior a isso, serão apresentadas as análises de MEV, FTIR, TG/DTG do catalisador NbOTs que apresentou a melhor formação morfológica, bem como dos NbOTs impregnados com o óxido de Ni;
3. Por fim, serão mostrados os resultados obtidos na transesterificação do catalisador NbOTs.

6.1. Difração de Raios x do NbOTs

O difratograma do precursor oxalato, e o material obtido pelo método hidrotérmico, com podem ser visualizados na Figura 13.

Figura 13-Difratograma de Raios x do precursor oxalato de nióbio amoniacal e das estruturas de oxalato de Nb.



Fonte: Autoria Própria.

Como evidenciado pela Figura 13A, o difratograma demonstra que o precursor oxalato de nióbio amoniacal ($\text{NH}_4\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$), se trata de um material cristalino com índices de reflexões bem definidos.

Para o material obtido através da síntese hidrotérmica alcalina desse precursor, como mostrado na Figura 13B, percebe-se o surgimento de novos índices de reflexões, que indicam a presença de niobato de sódio ($\text{H}_{31}\text{Na}_7\text{Nb}_6\text{O}_{34}$) em sua composição. com um grupo espacial *Pmnn*, conforme a carta cristalográfica número 1530003, os parâmetros da célula unitária apresentam valores de $a=10,072 \text{ \AA}$, $b=12,148 \text{ \AA}$ e $c=12,722 \text{ \AA}$. Os índices de reflexões referentes a essa fase estão indicados pelos símbolos em losangos (♦) e estão representados nos ângulos 2θ em : $10,05^\circ$, $11,19^\circ$, $11,40^\circ$, $13,36^\circ$, $13,91^\circ$, $14,5^\circ$, $15,71^\circ$, $16,15^\circ$, $17,59^\circ$, $18,02^\circ$, $18,41^\circ$, $20,19^\circ$, $22,50^\circ$, $23,04^\circ$, $24,68^\circ$, $25,59^\circ$, $27,10^\circ$, $28,99^\circ$, $31,53^\circ$, $34,12^\circ$, $38,41^\circ$, $40,37^\circ$, $44,25^\circ$ e $54,62^\circ$ cujos os picos são atribuídos aos índices de miller (011), (101), (110), (111), (002), (020), (012), (021), (200), (112), (121), (022), (202), (031), (131), (023), (123), (014), (141), (214), (402), (215), (116) e (600).

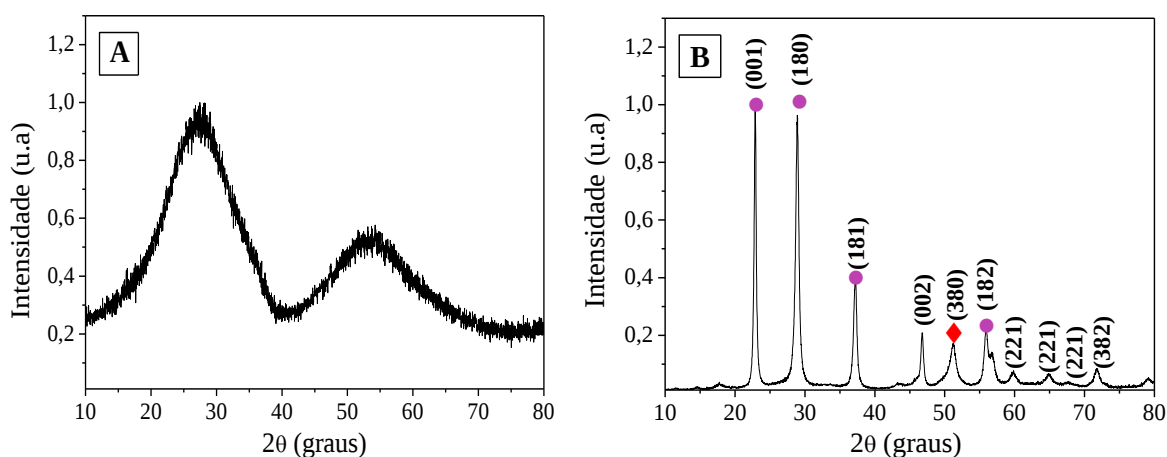
Como evidenciado, a carta cristalográfica citada acima não contempla todas as reflexões presentes nesta amostra, mas indica que a fase majoritária é a dos niobatos de sódios ortorrômbicos. Esse fenômeno pode ser explicado pela variedade de estados oxidativos que o nióbio pode formar, devido esse metal estabelecer várias ligações com o oxigênio, formando assim, vários niobatos (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016).

Outro fator importante é que, os materiais à base de Nb alteram o perfil cristalográfico quando são submetidos a temperaturas superiores a 90°C por um determinado período de tempo durante o tratamento térmico, permitindo a formação de diferentes fases cristalinas. Portanto, a identificação completa das estruturas desses materiais torna-se complexa (NOWAK; ZIOLEK, 1999; ZHU et al., 2006). Outro fato evidenciado, é a formação de estruturas de niobatos, neste caso constituídas de sódio. Devido ao grau de poliformismo do nióbio, esses materiais também contêm várias fases cristalinas intermediárias (ZHU et al., 2012). Diante disso, a formação dessas estruturas representa uma mistura de fases que requer diferentes técnicas e análises para uma melhor identificação.

6.1.2 Difração de Raios x dos precursores de Nb

Os difratogramas do precursor pentóxido de Nb calcinado e não calcinado, podem ser visualizados na Figura 14 (A) e (B).

Figura 14-Difratogramas de Raios x do pentóxido de Nb sendo (A), O precursor pentóxido de Nb e (B) O precursor pentóxido de Nb calcinado 500 °C. Onde os símbolos (●) e (◆) representam as fases cristalinas do material.



Fonte: Autoria Própria.

O espectro de DRX da Figura 14A mostra o perfil do precursor pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), não calcinado, com índices de reflexões largos que indicam a formação de um material amorfo. Esse efeito está possivelmente associado às distorções das moléculas do NbO_5 ocasionado pelo maior raio atômico do material no estado de oxidação mais estável Nb^{+5} (BARBOSA LÓPEZ; CASTRO, 2020). Para a Figura 14B evidencia que o tratamento térmico a 500 °C do precursor pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), proporcionou a cristalização do material, evidenciado pelo ordenamento espacial a nível atômico, o que por sua vez, pode ser elucidado pelos índices de reflexões em alta intensidade do material.

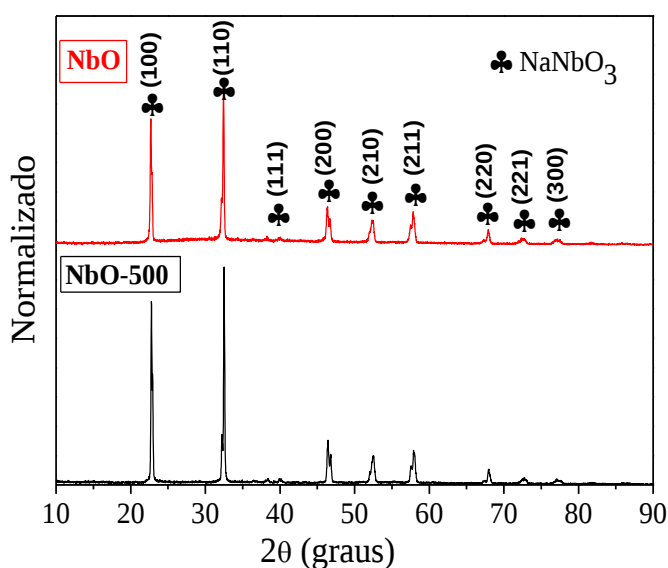
O perfil cristalográfico do pentóxido de Nb é caracterizada pelos índices de reflexões no ângulo situados em: 22,8°, 28,8°, 37,1°, 46,7°, 50,1°, 55,8°, 59,8°, 64,9°, 66,0° e 71,1° cujos índices de miller são atribuídos à: (001), (180), (181), (002), (380), (182), (211), (221), (311) e (382) identificados pela carta JCPDS de numeração 300873 (SANTOS, 2010; RISTIĆ; POPOVIĆ; MUSIĆ, 2004; VENKATARAJ et al., 2002). Observa-se que a pré-condição de tratamento térmico do pentóxido de Nb proporcionou a cristalinidade do material com diferentes transições de fases cristalinas.

As reflexões de DRX, marcado pelos símbolos (●) indicam as fases ortorrômbica (T) e pseudo-hexagonal (TT), enquanto os símbolos de (◆) representa a fase M do pentóxido de Nb 500 °C. Essa mistura de fases é explicada pelo diagrama de temperaturas que de acordo com NOWAK; ZIOLEK, 1999, o pentóxido de nióbio em seu estado natural encontra-se na fase amorfa, enquanto esse material é submetido a temperaturas acima de 400 °C apresentam poliformismo adquirindo várias fases estruturais.

6.1.2.1 Difração de Raios x do NbO e NbO-500.

Os Difrátogramas dos materiais obtidos pelo método hidrotérmico, utilizando como precursores o pentóxido de nióbio, não calcinado e calcinado, serão apresentados na Figura 15.

Figura 15- Difrátogramas de Raios x dos materiais sintetizados com o precursor de pentóxido de nióbio não calcinado (NbO) e o calcinado (NbO-500).



Fonte: Autoria Própria.

É possível observar, pelo perfil dos difratogramas, que independente do uso da fonte não calcinada e calcinada mostram-se que estes materiais formados possuem estruturas cristalinas bem definidas. Como mostra na Figura 15, essas amostras possuem índices de reflexões característicos referentes a fase de niobatos de sódio, indicados pelos símbolos em copa (♣).

Em ângulos 2θ localizados em $22,7^\circ$, $32,4^\circ$, 40° , $46,4^\circ$, $52,5^\circ$, $58,08^\circ$, $67,9^\circ$, $72,5^\circ$ e $77,2^\circ$, cujos os picos são atribuídos aos índices de miller (100), (110), (200), (210), (211), (220), (221) e (300). Esses materiais são formados de niobatos de sódio de composição (NaNbO_3), de grupo espacial Hermann-Mauguin Pm-3m com parâmetros de célula com valores para parâmetros de rede de $a = 3,906 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $b = 3,906 \text{ \AA}$ e $C = 3,906 \text{ \AA}$, de acordo com a carta cristalográfica de número 1011064.

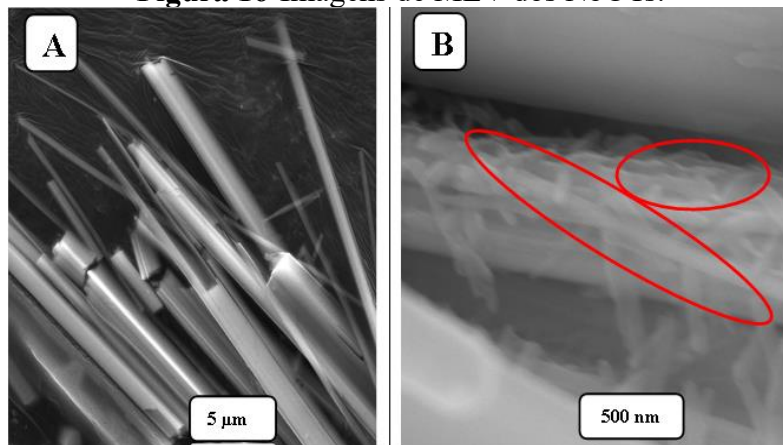
Observa-se, através das análises de DRX na Figura 15, que a síntese hidrotérmica, tanto com o uso dos precursores pentóxido de Nb não calcinado quanto calcinado, proporcionou uma nova reorganização estrutural. Esse mecanismo ocorre possivelmente devido ao rearranjo dos poliedros de nióbio amorfos, os quais, após o processo de dissolução e recristalização ocorridos no método hidrotérmico, formam novos arranjos estruturais, resultando na formação de niobatos de sódio e, conseqüentemente, em um novo perfil cristalográfico (ZHU et al., 2006).

Diante disso, é possível observar que os materiais sintetizados utilizando o precursor oxalato de nióbio amoniacal, proporcionou fases estruturais complexas, como evidenciado pelo difratograma de DRX com composição majoritária de niobatos de sódio ($\text{H}_{31}\text{Na}_7\text{Nb}_6\text{O}_{34}$), contendo também fases ainda intermediárias não identificadas, como mostra no difratograma da figura 13. Enquanto com os mesmos parâmetros de síntese modificando para um óxido de nióbio calcinado e não calcinado proporcionou fases estruturas de niobatos de sódio, de composição (NaNbO_3). Isso mostra que as fases estruturas desses materiais estão diretamente ligadas com os tipos de precursores utilizados.

6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura dos NbOTs

A Figura 16 A e B mostra as microscopias eletrônicas de varredura dos NbOTs nas escalas de 500 nm à 5 μ m.

Figura 16-Imagens de MEV dos NbOTs.

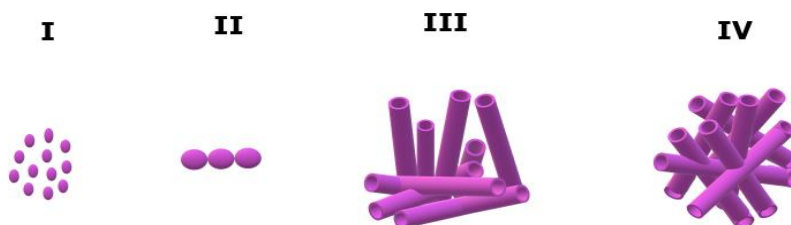


Fonte: Arquivo Pessoal.

Na Figura 16 observa-se que, o tratamento térmico hidrotérmico com o sal oxalato de Nb proporcionou a formação de estruturas com uma alta distribuição morfológica para estruturas tubulares. Esse indicativo da morfologia tubular é relatado pela literatura pela transparência desses materiais, o que é evidenciado na Figura 16 B, pelos círculos em destaque. Essas estruturas apresentam diâmetros uniformes, com tamanhos médios externos de 727.3 nm.

Com base no perfil cristalográfico dos NbOTs e das figuras de microscopia eletrônica de varredura bem como os resultados correlatados na literatura, é apresentado uma proposta de mecanismo de dissolução e recristalização, ocorrendo assim a formação das estruturas tubulares.

Figura 17-Proposta de mecanismo de formação para as estruturas tubulares de niobatos de sódio.



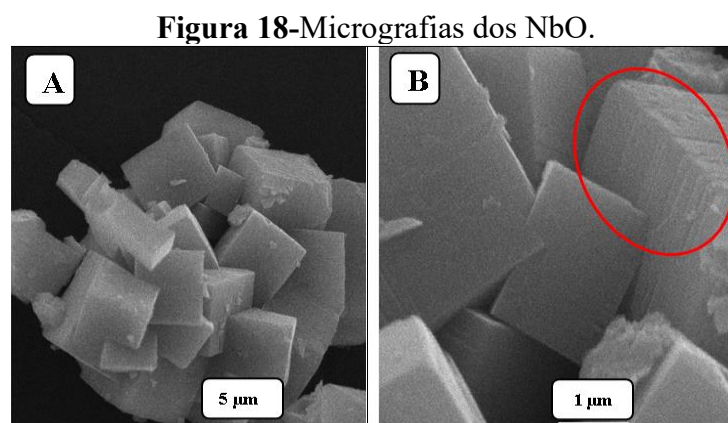
Fonte: Adaptado LIU et al., 2017.

Conforme ilustrado na Figura 17, previamente ocorrem a dissolução das espécies químicas, sendo esses, os precursores e o agente mineralizante alcalino, construindo assim

O estágio I. A mistura desses componentes ocasiona a nucleação das espécies que se unem para diminuir a energia do meio formando o produto do estágio II, que através da nucleação, as espécies químicas se unem através da recristalização das espécies produz bases que servem de suporte para o crescimento das estruturas. O estágio III ocorre à medida que o tempo avança, sob condições ideais de temperatura e pressão elevadas, as espécies químicas se recristalizam, originando assim a formação de bases cristalinas. Com formação da base estrutural esse suporte servira como estrutura de apoio para uma nova recristalização através do estresse térmico a formara estruturas com morfologias tubulares de forma multidirecional. Quimicamente, esse mecanismo do estágio III, pode ser explicado pelo uso da força motriz, que é gerada entre essas espécies, com o objetivo de diminuir as regiões de contato e reduzir a energia da superfície. Nesse processo, ocorre a estabilidade termodinâmica, que diante disso, se processa o crescimento das estruturas, de maneira orientada em uma direção fixa. Ao longo do tempo, às condições hidrotermais com temperaturas acima de 100 °C e pressões superiores a 1 atm, na presença de solução alcalina em uma autoclave; esses padrões proporcionam a dissolução das partes mais internas dos materiais, formado cavidade internas, e a criação de morfologias tubulares. Após essa estabilidade e com o decorrer do tratamento térmico ocorre o estágio IV, a formação de estruturas com altas relações superfície e volume com uma melhor distribuição morfológica (SANTOS, 2018; CHAO et al., 2014; KALE, 2015; LU et al., 2013; MENZEL et al., 2006; NIU et al., 2016; RODRIGUES et al., 2022; WU; KAWI, 2010).

6.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura dos NbO e NbO-500

As imagens da Figura 18 mostram as microscopias eletrônicas de varredura nas escalas de 5 e 1 μm . do NbO

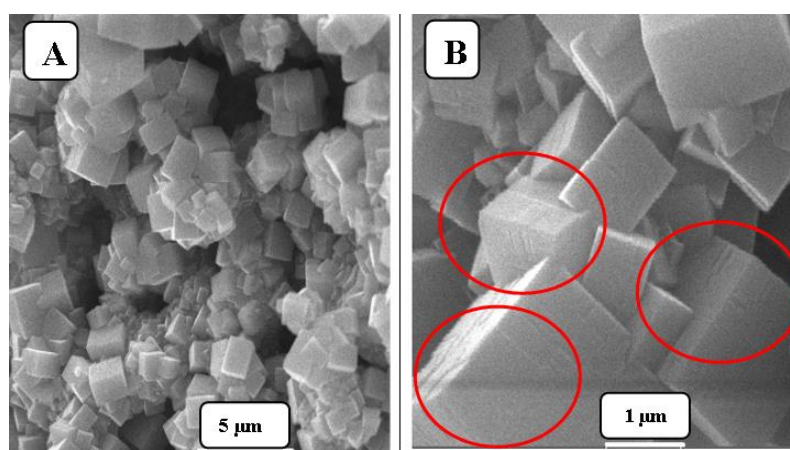


Fonte: Arquivo Pessoal.

Como evidenciado na Figura 18, é possível observar que a síntese tratada hidrotermicamente com o uso do precursor pentóxido de Nb, apresentam morfologias cúbicas, com aglomerados bem definidos. Na Figura 18 B, visualiza-se mais nitidamente que esses materiais são constituídos pela junção de folhas ou camadas sobrepostas formando assim estruturas em forma cúbica, apresentando tamanho médio do cristalito de 2144,6 nm (GU et al., 2016; PARK et al., 2020; THIRUMALAIRAJAN et al., 2014).

A Figura 19 mostra as microscopias eletrônicas de varredura nas escalas de 5 e 1 μm para as estruturas NbO-500 da fonte calcinada.

Figura 19-Micrografias dos NbO-500 - com precursor calcinado.



Fonte: Arquivo Pessoal.

Para a imagem 19 A, mostra uma estrutura cúbica, na qual são formadas pelo empilhamento de folhas finas (Figura 19B) mostra detalhadamente a sobreposição em folhas formando estruturas cúbicas bem distribuídas. Essas estruturas apresentam um tamanho médio do cristalito de 999,5 nm (LIU et al., 2017; PARK et al., 2020).

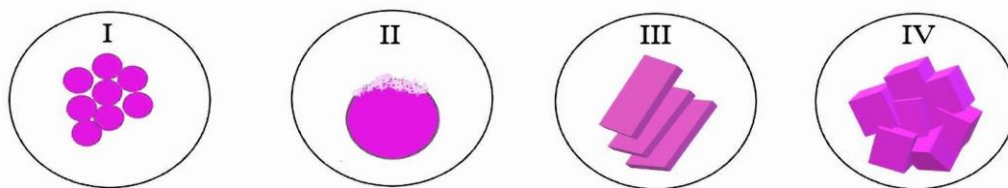
É evidenciado que independente do uso dos precursores pentóxido de Nb não calcinado, ou calcinado, em síntese hidrotérmica alcalina esses materiais apresentam morfologias cúbicas. Entretanto a síntese das estruturas cúbicas, sintetizadas com o precursor pentóxido de Nb não calcinado apresentam cristalitos com partículas maiores, como é evidenciado pela figura 18 do MEV. Esses materiais apresentam tamanho de partículas médio de 2144,6 nm. Enquanto a síntese com o uso do precursor pentóxido de Nb calcinado formou estruturas com cristalitos com partículas menores de 999,5 nm.

Observa-se que, o tratamento térmico do precursor influenciou diretamente na distribuição e no tamanho da partícula do material, gerando partículas menores e um maior aglomerado em forma de flores.

Quimicamente essa diferença do tamanho está associada ao tratamento térmico do precursor, ocasionando possivelmente pelas distorções das moléculas do NbO_5 . O tratamento a $500\text{ }^\circ\text{C}$, proporciona a cristalização do material, como evidenciado pelo DRX na figura 14 B, tendo assim uma ordenação espacial a nível atômico como retratam os autores (NOWAK; ZIOLEK, 1999). Quando este material polimorfo é ordenado pelo tratamento térmico, a síntese hidrotérmica possibilita a formação de morfologias cúbicas com um menor tamanho de partícula (RANI et al., 2014).

Diante disso, com base em imagens de MEV, um mecanismo foi proposto. A imagem desse mecanismo pode ser visualizada na figura 20.

Figura 20-Proposta de mecanismo de formação da estrutura cúbica do niobatos de sódio.



Fonte: Adaptado de (SANTOS, 2018; ZHU et al., 2006).

O estágio I, ocorrem a mistura da fonte precursora pentóxido de Nb, em solução alcalina. No estágio II, fonte de metal, um óxido de Nb, apresenta solubilidade no meio reacional em água. Para compensar essa deficiência, o uso da solução de hidróxido de sódio em concentrações extremamente alcalinas permite a dissolução das espécies. Com isso, o tratamento hidrotérmico em altas temperaturas e pressões, são formados os produtos de estágio III. A formação de placas, é ocasionado pelo processo de recristalização. Posterior a isso, com o passar do tempo tratamento hidrotérmico devido a estabilidade termodinâmica no estágio IV, ocorre a junção dessas placas, formando assim estruturas cúbicas (SANTOS, 2018; GU et al., 2015; ZHU et al., 2006).

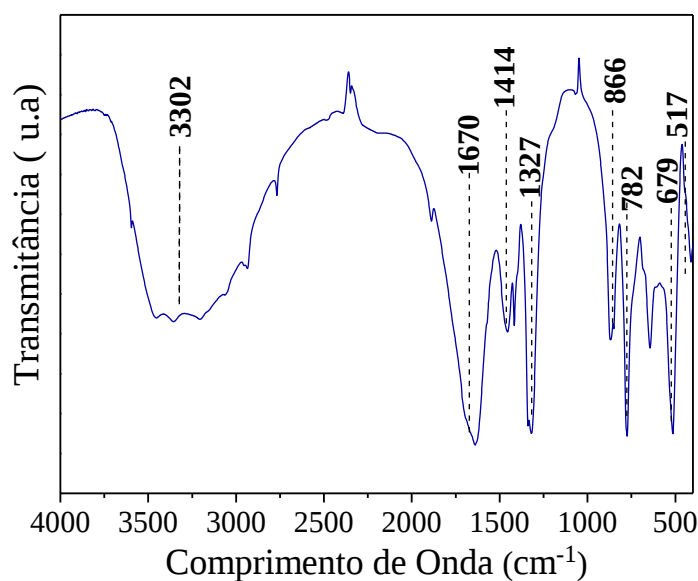
Alguns trabalhos mostram que, o uso do pentóxido de nióbio, como precursor, em sínteses hidrotérmicas apresenta morfologias com fases metaestáveis.

Segundo alguns colaboradores, nesse processo, ocorrem inicialmente a formação de morfológicas em forma de nanobastões de niobatos de sódio, que, pôr ser tratar de uma estrutura instável ao decorrer do tempo a estabilidade termodinâmica das espécies moleculares, às estruturas se dissociação. Com o propósito de diminuir a energia superficial, esses materiais se cristalizam-se em forma de placas, que ao decorrer do ao longo do tempo empilha em forma de cubos (GU et al., 2015; RANI et al., 2014; SONG; MA, 2011; WU; LIU; CHEN, 2010). Por intermédio das imagens de MEV, observa-se que o uso dos diferentes tipos de precursores de nióbio com o método hidrotérmico, proporcionou a formação de diferentes morfologias, tubulares e cubicas.

6.3 Análise de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro de infravermelho do material NbOTs pode ser visualizado na Figura 21.

Figura 21-Espectro de transmitância na região do infravermelho com transformada de Fourier do NbOTs.



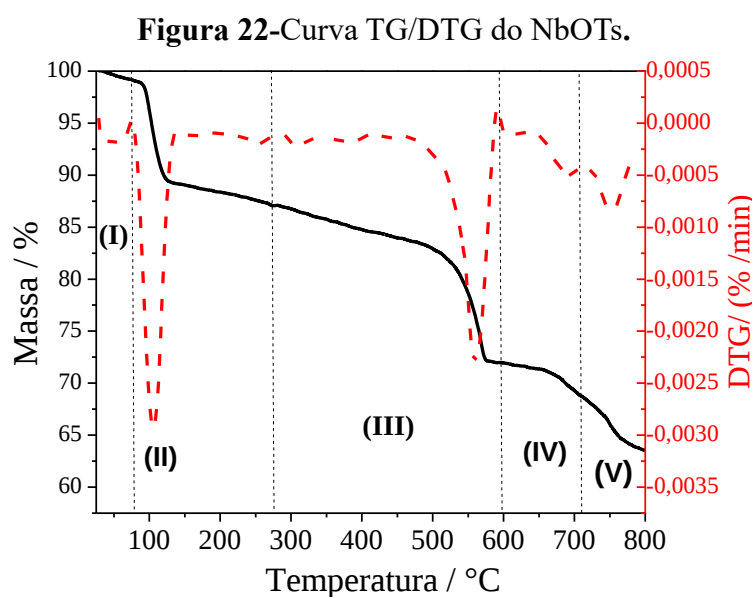
Fonte: Autoria Própria.

A banda larga de absorção localizada em 3550 cm^{-1} , é atribuída ao estiramento simétrico do alongamento da ligação vibracional O-H, associado possivelmente a presença de água adsorvida fisicamente nas superfícies dessas amostras (SARANYA et al., 2017).

A banda de absorção localizado em 1670 cm^{-1} pode ser atribuída ao modo vibracional do grupo C=O associado a presença dos grupos oxalatos, pois as referidas amostras não foram submetidas ao processo de calcinação (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005 p.75; CHIREH; NASERI, 2019; MARTA; ZAHARESCU; MACAROVICI, 1983). A pequena banda estreita mais precisamente em 1414 cm^{-1} é a associada a flexão da ligação C-H, que, possivelmente, está relacionada ao álcool utilizado na lavagem do material (JEYALAKSHMI et al., 2013). Enquanto a banda- 1327 cm^{-1} pode estar associada ao alongamento simétrico CO_2 proveniente do meio ambiente SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005, p74). Para às bandas que se encontram na faixa de $600\text{ a }700\text{ cm}^{-1}$ podem ser relacionadas aos diferentes modos vibracionais da ligação Nb-O (VILARINHO et al., 2014).

6.3.1 - Análises Térmicas (TG/DTG) dos NbOTs.

A Figura 22 apresenta a curva termogravimétrica da estrutura sintetizada com o precursor oxalato de nióbio amoniacal.



Fonte: Autoria Própria.

Na curva termogravimétrica foram identificados cinco eventos de perda de massa. O primeiro evento ($28\text{-}75\text{ }^{\circ}\text{C}$), pode estar associado à saída de substâncias voláteis de baixo peso molecular presentes na amostra, como a saída do álcool utilizado na lavagem.

A presença desse álcool pode ser justificada pela dificuldade de sua total evaporação do interior da estrutura tubular visto que esse material não foi submetido a nenhum tratamento térmico (QUEIROZ; CALDEIRA, 2022). O segundo evento, (75-150 °C), com o pico centralizado em 100 °C é proveniente da saída de água adsorvida no material. Enquanto o terceiro evento na faixa (315-638 °C), pode estar associado a dois fenômenos, sendo essas decomposições dos sais de amônio, bem como a liberação de CO e CO₂ associado à saída do oxalato presente na estrutura. Esse evento também pode ser visto na análise de FTIR, sendo mais uma evidência da presença do oxalato de nióbio que foi usado como precursor na síntese (LANFREDI; DESSEMOND; MARTINS RODRIGUES, 2000). Bem como estágios de desidratação do material, em remoção da água residual nessas estruturas visto que esses materiais são estruturas tubulares o que dificulta a total evaporação (LIU et al., 2017; SHI et al., 2009).

Enquanto o quarto e quinto eventos de perdas (638-849°C), estão possivelmente associados a capacidade adsorviva em formar água, devido ao processo de desidroxilação que ocorre em temperaturas mais elevadas acima de 500 °C (KANTA; SEDEV; RALSTON, 2005; MENEZES et al., 2007). Esses materiais são constituídos de niobatos de sódio como mostra o DRX. A presença de NaOH nesses catalisadores, em temperaturas altas, durante a análise de termogravimetria os íons OH⁻ provenientes da condensação das soluções alcalinas promovem a desidroxilação, fazendo com que esses materiais liberem os íons OH⁻ favorecendo assim capacidade adsorviva desses materiais em formar água durante a análise térmica (MARCINIUK et al., 2014). As faixas de temperaturas em que os eventos térmicos ocorrem, com as respectivas variações de massa em porcentagem, estão resumidas na Tabela 4.

Tabela 4-Quantificação das perdas de massa ocorridas nos eventos térmicos para a amostra NbOTs.

Amostra	Álcool	Água adsorvida	Decomposição dos sais de amônio	Desidroxilação
NbOTs	28-75 °C	75-150 °C	315-638	638-849
Perda de massa (%)				
	I	II	III	IV e V
NbOTs	0,84	12,77	14,65	9,62

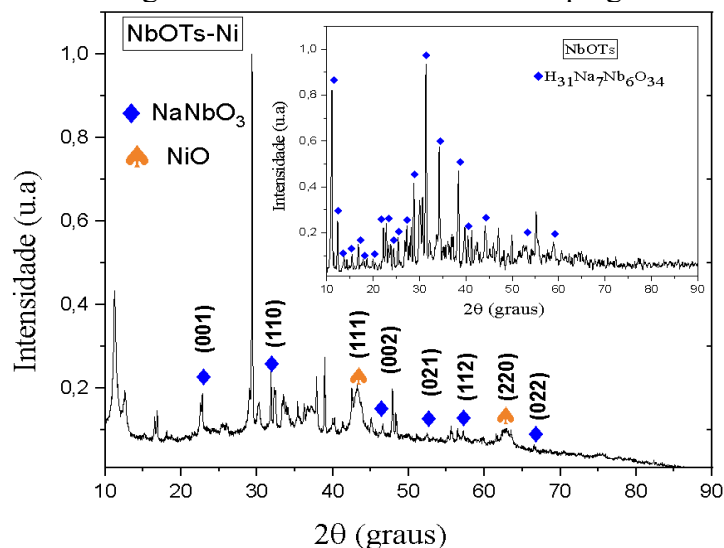
Fonte: Autoria Própria.

Mediante as técnicas de caracterização juntamente com as análises morfológicas, observa-se que os materiais sintetizados com o precursor oxalato de Nb, apresentam-se com uma melhor distribuição morfológica, apresentando várias regiões superfícies de contato, sendo essas às superfícies interna, externa bem como as altas relações superfície volume das estruturas tubulares. Com isso, foi escolhido o material com estrutura de morfologia tubular para ser melhor caracterizado, e impregnado com óxido de níquel para aplicação em reação biodiesel. A seguir serão apresentadas as outras caracterizações do catalisador NbOTs.

6.3.5 Difração de Raios X do NbOTs- Ni

O difratograma do NbOTs-Ni pode ser visualizado na Figura 23.

Figura 23-Difratograma de Raios x da estrutura impregnado com níquel.



Fonte: Autoria Própria.

Observa-se na Figura 23 que, a amostra impregnada, em comparação com o difratogramas da estrutura de morfologia sem impregnação, houve o deslocamento de alguns picos, como também o desaparecimento de alguns após a impregnação pós síntese.

Esse fato pode estar associado possivelmente ao comportamento do ordenamento do óxido de níquel mediante a impregnação, proporcionando uma nova reorganização a nível estrutural de como esse óxido está aderido nos materiais (ZHANG et al., 2018).

Esses materiais possuem picos característicos nos ângulos 22,9°, 32,6°, 46,5°, 52,6°, 58,1° e 68,1°, com índices de miller (001), (110), (002), (021), (112) e (022) de acordo com a carta JCPDS número 33-1270 que representa a estrutura do NaNbO_3 . (YANG et al., 2019). Enquanto os picos em 37°, 43° é indicativo da formação do NiO após o processo de calcinação. Com índice de miller são (111) e (200) de acordo com a carta JCPDS de número 01-075-0269 (LOUAFI et al., 2022).

6.3.2 Fluorescência de raios-x (FRX)

Tabela 5-Concentração de Ni em catalisadores determinadas por fluorescência de raios x

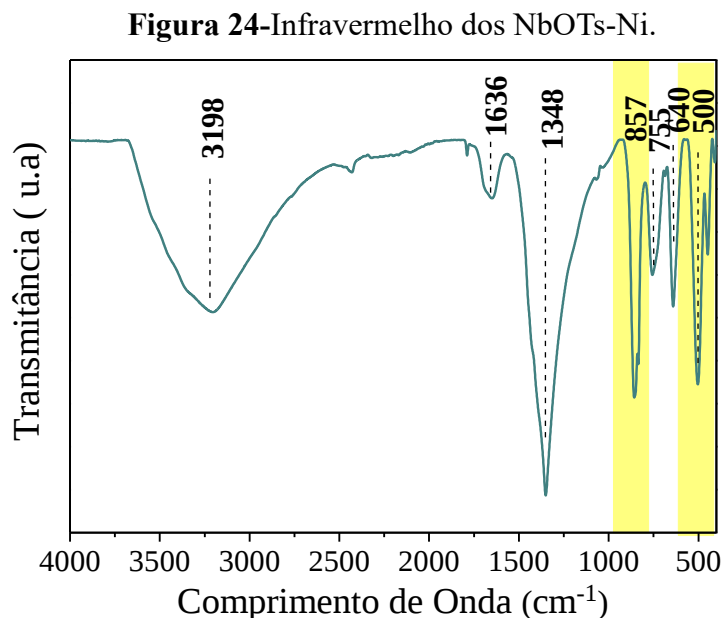
Amostra	Ni (%)
NbOTs-Ni	17,44

Fonte: Autoria Própria.

A análise química de FRX, comprovam que houve a inserção de níquel nas estruturas. Dados que corroboram o com DRX. Foi obtido um valor real acima de 15 % do teórico preestabelecido, que podem possivelmente associado a erros de pesagem para a preparação dessa solução de impregnação por excesso de solvente.

6.3.4 Infravermelho com Transformada de Fourier -FTIR

O infravermelho dos NbOTs-Ni pode ser visualizado na Figura 24.



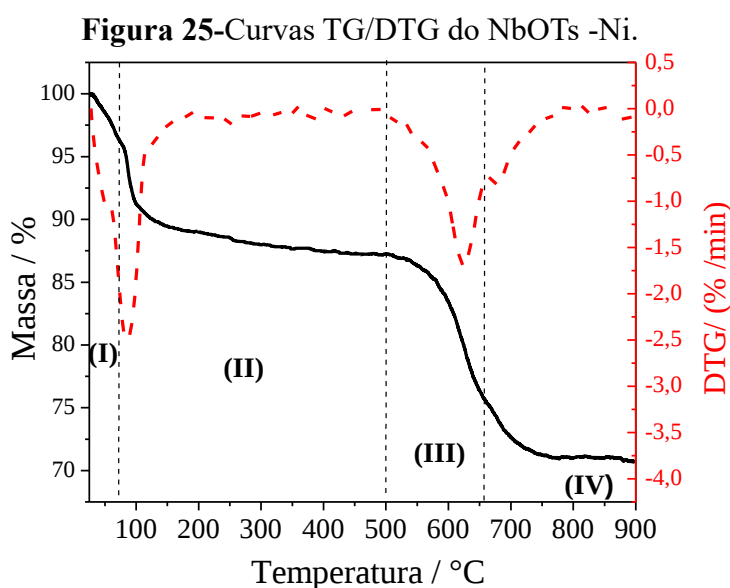
Fonte: Autoria Própria.

Como evidenciado na Figura 24, os espectros de FTIR do NbOTs-Ni, apresentam sete bandas de absorção, em 3198 cm^{-1} , 1636 cm^{-1} , 1384 cm^{-1} , 857 cm^{-1} , 755 cm^{-1} , 640 cm^{-1} e 500 cm^{-1} .¹ A primeira banda de absorção dos materiais NbOTs-Ni calcinados, localizada em 3198 cm^{-1} , pode estar associada ao alongamento simétrico do grupo O-H, referente a presença de água dessas estruturas. A presença de água mesmo em materiais calcinados pode ser justificada pela dificuldade de saída da água residual, presente no interior dessas estruturas por se tratar de estruturas tubulares como mostra os dados de MEV desses materiais (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005 p.74). A segunda banda, mais estreita, localizada em 1636 cm^{-1} e a terceira banda de absorção em 1348 cm^{-1} pode estar associadas ao alongamento simétrico da ligação CO_2 , possivelmente associados com o dióxido presente no meio (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005 p.74). A quarta banda, situada em 857 cm^{-1} é um indicativo das vibrações das ligações de Ni-O-Ni (IQBAL et al., 2021).

A quinta banda por sua vez, localizada em 755 cm^{-1} está associada às vibrações da ligação Nb-O (VILARINHO et al., 2014). Enquanto a sexta e sétima banda de absorção localizadas em 640 e 500 cm^{-1} estão associados ao modo vibracional da ligação do Ni-O (GHALMI et al., 2019; NIVEDHA; MONIKA; DEVIKALA, 2022).

6.3.6 TG/DTG dos NbOTs-Ni.

As análises térmicas do material NbOTs impregnado com o óxido de níquel podem ser visualizadas na Figura 25.



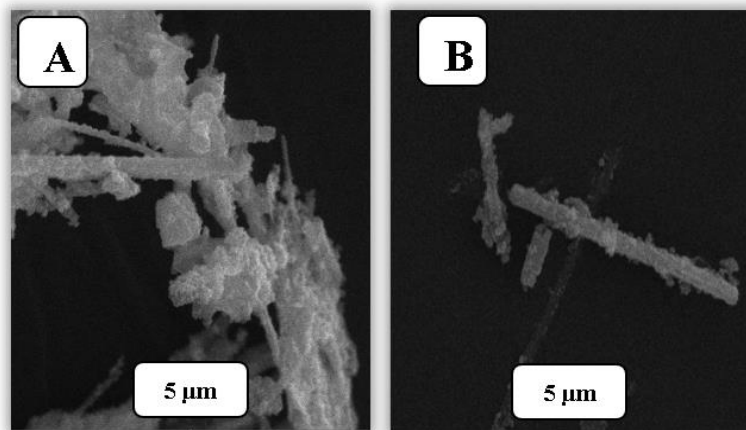
Fonte: Arquivo Pessoal.

Como mostra a Figura 25, para a curva termogravimétrica, houve a presença de três eventos de perda de massa. O primeiro evento, em uma faixa de temperatura de 28 a 500 °C, localizado em 100 °C com 7,46 %, pode, possivelmente, estar associado à saída de água fracamente adsorvida na superfície dessa estrutura tubular (CHENAKIN, S; KRUSE, 2019). O segundo evento (500-664 °C), com uma perda de 14,95 %. E o terceiro situado na faixa de (664-900 °C) com um percentual de 5,23 %, associado possivelmente a saída de dióxido de carbono do meio, por se tratar de estruturas tubulares com várias regiões de acesso desses materiais, bem como a desidroxilação dessas espécies que ocorrem em temperaturas elevadas proporcionando a condensação dos grupos hidroxila ocasionando a capacidade adsortiva (KANTA; SEDEV; RALSTON, 2005; LANFREDI; DESSEMOND; MARTINS RODRIGUES, 2000).

6.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos NbOTs-Ni

As imagens 26, são as micrografias das estruturas tubulares de Nb após a impregnação com óxido de Níquel.

Figura 26-Imagens de MEV dos NbOTs- Ni.



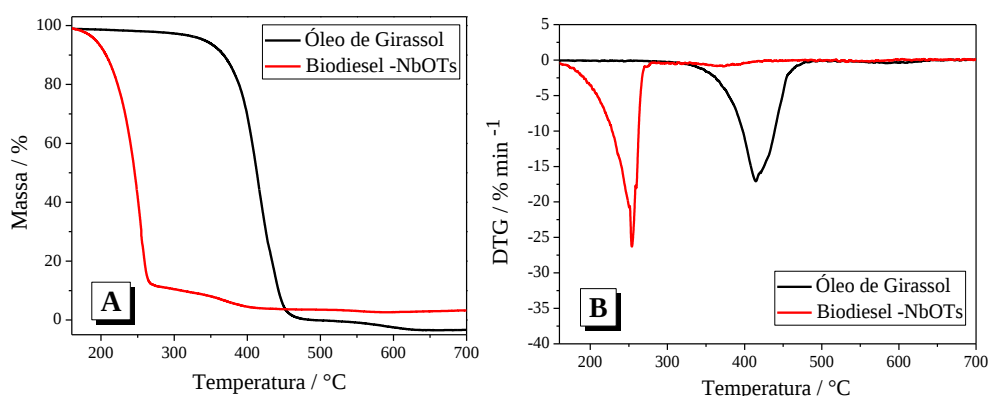
Fonte: Arquivo Pessoal.

A figura 26, (A e B) mostra as micrografias dos NbOTs após a impregnação com o óxido de níquel. É possível observar as estruturas tubulares se mantêm após o processo de impregnação. E que as partículas do óxido de níquel ficaram depositadas na superfície externa das estruturas tubulares.

6.4. Análise Termogravimétrica da matéria-prima e do biodiesel.

As análises Termogravimétricas (TG/DTG) do óleo de girassol e do biodiesel com o catalisador de morfologia tubular podem ser visualizadas nas Figuras 27.

Figura 27-Curvas de TG (A) e DTG (B) do óleo de girassol e biodiesel com o catalisador NbOTs.



Fonte: Autoria Própria.

De acordo com que a Figura 27 (A e B), apresentam a curva termogravimétrica para o óleo de girassol com dois eventos de perda de massa. O primeiro situado na faixa de (300-494 °C), associado a decomposição e ou volatilização dos ácidos graxos presentes no material. Enquanto o segundo evento em (566-634 °C), está associado, possivelmente, a alguma impureza presente em ácidos graxos livres (OLIVEIRA, p 66, 2018; (SANTOS et al., 2016b). Dados esses condizentes com a literatura. A temperatura de decomposição e ou volatilização do óleo de girassol, como visto pela (TG/DTG), se processa em temperaturas superiores em comparação ao biodiesel. Esse processo é explicado pelo maior peso molecular associado a presença de longas cadeias carbônicas, consequentemente a presença de maior força intermolecular e viscosidades superior ao biodiesel (SANTOS et al., 2010).

Como evidenciado na Figura 27 (A e B), a curva termogravimétrica da obtenção do biodiesel. É possível observar dois eventos de perda de massa. O primeiro evento de perda de massa na faixa de (133 -300 °C) está associado a formação de ésteres metílicos, apresentando uma conversão de 90,02%.

O segundo evento de perda na faixa de (332-418 °C), com perda de massa de 9,98 %, está possivelmente associado ao óleo do processo de transesterificação que não reagiu, bem como a presença de ácidos graxos (OLIVEIRA, p 66, 2018). Essas perdas estão resumidas na Tabela 6.

Diante disso, é possível observar que a presença do catalisador estruturados com elevadas relações de superfícies e volume proporcionaram uma conversão de 90 % de ácidos graxos livre. A presença desses materiais estruturados, com as três regiões de contato como as relações de superfícies e contatos, e a presença do oco em suas estruturas, como mostrado pelas análises de MEV, possui centros de maiores acessibilidades em suas regiões de contato e sítios ativos nesse material, tornando uma reação com um maior grau de conversão como mostra alguns trabalhos na literatura (LIU et al., 2017c; ZHANG et al., 2021).

Tabela 6-Quantificação das etapas de perda de massa do óleo e do biodiesel.

Amostras	EVENTOS	
	I	II
Faixa de Temperatura (°C)		
Óleo de Girassol	300-494	566-634
Biodiesel-NbOTs	133-300	332-418
Perda de massa (%)		
Amostras		
Óleo de Girassol	97,27	2,76
Biodiesel-NbOTs	90,02	9,98

Fonte: Autoria Própria.

CONCLUSÕES

- Em conformidade com as análises morfológicas, foi possível verificar a obtenção de diferentes tipos de estruturas de nióbio pelo método hidrotérmico livre de *templates* alterando os precursores de síntese;
- De acordo com análises físico-químicas dos catalisadores, observa-se que, a condição com o sal precursor oxalato de nióbio amoniacal, proporcionou a formação de estruturas tubulares indicativo pela transparência em suas estruturas de acordo com as análises morfológicas. Enquanto, a síntese dos catalisadores com o precursor pentóxido de nióbio não calcinado e calcinado proporcionou a formação de morfologias cúbicas;
- A síntese pelo método hidrotérmico livre de *templates* com precursor pentóxido de nióbio, proporcionou a formação de estruturas cubicas com tamanhos de cristalitos menores, enquanto o não calcinado favoreceu a obtenção de estruturas cubicas com cristalitos maiores;
- A impregnação com o óxido de níquel em estruturas tubulares foi eficiente conforme as análises semi quantitativas e morfológicas. Comprovam que a inserção, pós síntese do óxido Ni, não causou destruição do material, mas permitiu que as partículas do óxido aderissem à superfície dos tubos. Esse material proporcionou a formação de estruturas com uma mistura de composição de niobatos de sódio e óxidos de níquel;
- Os materiais sintetizados com os precursores de nióbio apresentam composição de niobatos de sódio de fórmula molecular química $H_{31}Na_7Nb_6O_{34}$. Contudo, a síntese dos catalisadores com o precursor pentóxido de nióbio proporcionou a composição de niobatos de sódio de fórmula $NaNbO_3$.

REFERÊNCIAS

- AHOVE, M. A.; BANKOLE, S. I. Chapter 18 - Petroleum Industry Activities and Climate Change: Global to National Perspective. Em: NDIMELE, P. E. (Ed.). **The Political Ecology of Oil and Gas Activities in the Nigerian Aquatic Ecosystem**. Academic Press, 2018. p. 277–292.
- Anuário da Agencia Nacional do petróleo, Gás Natural e biocombustíveis-ANP 2022. Disponível em <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-2022>. Acesso no dia 18/01/2023 às 11:00.
- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) 2022. Disponível em <https://www.gov.br/anp/pt-br>. Acesso no dia 17/01/2023 às 11:44.
- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP): Especificação do biodiesel. Disponível em: < <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-efornecimento-de-biocombustiveis/biodiesel/biodiesel/especificacao-do-biodiesel> >. Acesso em 25-01-2023.
- Agência Nacional de Energias (IEA) 2022. Relatório sobre o consumo de energias. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/wind-electricity> Acesso em 03-04-23 às 10:05.
- ALASWAD, A. et al. Technologies and developments of third generation biofuel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 1446–1460, 2015.
- ALLAMI, H. A. et al. Precise evaluation the effect of microwave irradiation on the properties of palm kernel oil biodiesel used in a diesel engine. **Journal of Cleaner Production**, v. 241, p. 117777, 2019.
- ALVES, A. R.; COUTINHO, A. DOS R. The Evolution of the Niobium Production in Brazil. **Materials Research**, v. 18, n. 1, p. 106–112, fev. 2015.
- ALVES, C. T.; PETERS, M. A.; ONWUDILI, J. A. Application of thermogravimetric analysis method for the characterisation of products from triglycerides during biodiesel production. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 168, p. 105766, 2022.
- AMEEN, F.; AL-HOMAIDAN, A. A. Combined impacts of bioaugmentation and vermiremediation on crude oil-contaminated soil: Mitigating strategies for prospective environmental management. **Emerging Contaminants**, v. 10, n. 2, p. 100302, 2024.
- AMELIA et al. Retention of high-value tocots during enzymatic esterification of palm fatty acid distillate using liquid lipase for improving the economics and sustainability of biodiesel production. **Industrial Crops and Products**, v. 194, p. 116271, 2023.
- AMERIT, B. et al. Commercialization of biofuel products: A systematic literature review. **Renewable Energy Focus**, v. 44, p. 223–236, 2023.
- ARGOU, E. et al. Aspectos históricos da energia eólica no Brasil e no mundo. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 8, n. 4, p. 689-697, 2019.

- ATHAR, M. et al. Biodiesel production by single-step acid-catalysed transesterification of Jatropha oil under microwave heating with modelling and optimisation using response surface methodology. **Fuel**, v. 322, p. 124205, ago. 2022.
- AVCI, A. K.; ÖNSAN, Z. I. 2.16 Catalysts. Em: Comprehensive Energy Systems. **Elsevier**, p. 475–523. 2018.
- BABAEI, K.; FATTAH-ALHOSSEINI, A.; CHAHARMAHALI, R. A review on plasma electrolytic oxidation (PEO) of niobium: Mechanism, properties and applications. **Surfaces and Interfaces**, v. 21, p. 100719, 2020.
- BAHADOR, F. et al. Enhancement of Biodiesel Production from Chicken Fat Using MgO and MgO@Na₂O Nanocatalysts **Chemical Engineering & Technology**, v. 44, n. 1, p. 77–84, 2021.
- BARBOSA LÓPEZ, A. L.; CASTRO, I. M. Niobium-titanium-based photocatalysts: Its potentials for free cyanide oxidation in residual aqueous effluent. **Frontiers in Chemistry**, v. 8, p. 99, 2020.
- BARCELOUX, D. G.; BARCELOUX, D. Nickel. *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*, v. 37, n. 2, p. 239–258, 6 jan. 1999.
- BARDHAN, P. et al. Chapter 18 - Economical aspect in biomass to biofuel production. Em: YUSUP, S.; RASHIDI, N. A. (Eds.). Value-Chain of Biofuels. **Elsevier**, p. 395–427. 2022.
- BARRIGÓN, E. et al. Synthesis and Applications of III–V Nanowires. **Chemical Reviews**, v. 119, n. 15, p. 9170–9220, 2019.
- BELLO, S. S. et al. A Review on the Reaction Mechanism of Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation in Heavy Oil Upgrading. **Energy & Fuels**, v. 35, n. 14, p. 10998–11016, 2021.
- BHARGAVA, S.; MITRA, S. Elevated atmospheric CO₂ and the future of crop plants. **Plant Breeding**, v. 140, n. 1, p. 1–11, 2021.
- BOHLOULI, A.; MAHDAVIAN, L. Catalysts used in biodiesel production: a review. **Biofuels**, v. 12, n. 8, p. 885–898, 2021.
- 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.
- BOURKAIB, M. C. et al. Non-covalent and covalent immobilization of *Candida antarctica* lipase B on chemically modified multiwalled carbon nanotubes for a green acylation process in supercritical CO₂. **Catalysis Today**, v. 348, p. 26–36, 2020.
- BRITO CRUZ, C. H.; SOUZA, G. M.; BARBOSA CORTEZ, L. A. Chapter 11 - Biofuels for Transport. Em: LETCHER, T. M. (Ed.). Future Energy (Second Edition). Second Edition ed. Boston: **Elsevier**, p. 215–244. 2014.

BRASIL. Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nos 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. Brasília, DF: Presidência da República, 2005.

BULUT, U.; APERGIS, N. A new methodological perspective on the impact of energy consumption on economic growth: time series evidence based on the Fourier approximation for solar energy in the USA. **GeoJournal**, v. 86, n. 4, p. 1969–1980, 2021.

BURCHART-KOROL, D. et al. Model of environmental life cycle assessment for coal mining operations. **Science of The Total Environment**, v. 562, p. 61–72, 2016.

CAI, Z. et al. Chapter 1 - Introduction. Em: WANG, X.; CHEN, X. (Eds.). *Novel Nanomaterials for Biomedical, Environmental and Energy Applications. Micro and Nano Technologies*. Elsevier, 2019. p. 1–36.

CHAO, C. et al. Dissolution/recrystallization growth of titanate nanostructures by amorphous precursor. **Advanced Powder Technology**, v. 25, n. 2, p. 745–751, mar. 2014.

CHARLES DORNI, A. I. et al. Novel cosmeceuticals from plants—An industry guided review. **Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants**, v. 7, p. 1–26, 2017.

CHEAH, K. W. et al. Recent advances in the catalytic deoxygenation of plant oils and prototypical fatty acid models compounds: Catalysis, process, and kinetics. **Molecular Catalysis**, v. 523, p. 111469, 2022.

CHIREH, M.; NASERI, M. Effect of calcination temperature on the physical properties of LiFe₅O₈ nanostructures. **Advanced Powder Technology**, v. 30, n. 5, p. 952–960, 2019.

CHOWDHURY, H.; LOGANATHAN, B. Third-generation biofuels from microalgae: a review. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 20, p. 39–44, 2019.

DA SILVA, J. C. T. et al. Thermal stability evaluation of biodiesel derived from sunflower oil obtained through heterogeneous catalysis (KNO₃/Al₂O₃) by thermogravimetry. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 119, n. 1, p. 715–720, 1 jan. 2015.

DE OLIVEIRA, F. C.; COELHO, S. T. History, evolution, and environmental impact of biodiesel in Brazil: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 75, p. 168–179, 2017.

DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; ALMEIDA, M. F. Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality. **Fuel**, v. 87, n. 17, p. 3572–3578, 2008.

DING, H. et al. Niobium-based oxide anodes toward fast and safe energy storage: a review. *Materials Today Nano*, v. 11, p. 100082, 2020.

DO PRADO, N. T.; OLIVEIRA, L. C. A. Nanostructured niobium oxide synthesized by a new route using hydrothermal treatment: High efficiency in oxidation reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 205, p. 481–488, 2017.

- DOS SANTOS, A. P. B. et al. Formation of CeO₂ nanotubes through different conditions of hydrothermal synthesis. **Surfaces and Interfaces**, v. 21, p. 100746, 2020.
- DRAGOJLOVIC, N.; EINSIEDEL, E. What drives public acceptance of second-generation biofuels? Evidence from Canada. **Biomass and Bioenergy**, v. 75, p. 201–212, 2015.
- ECONOMIDES, M. J.; WOOD, D. A. The state of natural gas. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 1, n. 1, p. 1–13, 2009.
- ELLABBAN, O.; ABU-RUB, H.; BLAABJERG, F. Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 748–764, 2014.
- FARJANA, S. H. et al. A review on the impact of mining and mineral processing industries through life cycle assessment. **Journal of Cleaner Production**, v. 231, p. 1200–1217, 2019.
- FEI, Q. et al. Bioconversion of natural gas to liquid fuel: Opportunities and challenges. **Biotechnology Advances**, v. 32, n. 3, p. 596–614, 2014.
- FIGUEIREDO, M. et al. GÁS NATURAL: POTENCIALIDADES DE UTILIZAÇÃO NO BRASIL. Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental, v. 10, n. 10, 7 abr. 2013.
- FISCHER, E.; SPEIER, A. Darstellung der Ester. Em: **Untersuchungen aus Verschiedenen Gebieten. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg**. p. 285–291. 1924
- FUNK, R. K.; STOCKHAM, A. L.; LAACK, N. N. I. Chapter 3 - Basics of Radiation Therapy. Em: HERRMANN, J. (Ed.). **Clinical Cardio-Oncology. Elsevier**, p. 39–60. 2016.
- GAETE-MORALES, C. et al. Life cycle environmental impacts of electricity from fossil fuels in Chile over a ten-year period. **Journal of Cleaner Production**, v. 232, p. 1499–1512, 2019.
- GAREIOU, Z.; DRIMILI, E.; ZERVAS, E. 12 - Public acceptance of renewable energy sources. Em: KYRIAKOPOULOS, G. L. (Ed.). **Low Carbon Energy Technologies in Sustainable Energy Systems**. Academic Press. p. 309–327. 2021.
- GHALMI, Y. et al. Capacitance performance of NiO thin films synthesized by direct and pulse potentiostatic methods. **Ionics**, v. 25, n. 12, p. 6025–6033, 20 dez. 2019.
- GOUDA, S. P. et al. Microwave assisted biodiesel production using sulfonic acid-functionalized metal-organic frameworks UiO-66 as a heterogeneous catalyst. **Renewable Energy**, v. 197, p. 161–169, 2022.
- GU, Q. et al. Modified Solvothermal Strategy for Straightforward Synthesis of Cubic NaNbO₃ Nanowires with Enhanced Photocatalytic H₂ Evolution. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 46, p. 25956–25964, 2015.
- GU, Q. et al. A metastable cubic phase of sodium niobate nanoparticles stabilized by chemically bonded solvent molecules. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 48, p. 33171–33179, 2016.
- GULYA, T. J. et al. Diseases of sunflower. Handbook of Florists' Crops Diseases, Handbook of Plant Disease Management. Cham. p. 787–837. 2016.

GUNDEKARI, S.; MITRA, J.; VARKOLU, M. Chapter 4 - Classification, characterization, and properties of edible and non-edible biomass feedstocks. Em: MUSTANSAR HUSSAIN, C.; SUDARSANAM, P. (Eds.). **Advanced Functional Solid Catalysts for Biomass Valorization**. Elsevier. p. 89–120. 2020.

GUPTA, A. R.; RATHOD, V. K. Calcium diglyceroxide catalyzed biodiesel production from waste cooking oil in the presence of microwave: Optimization and kinetic studies. **Renewable Energy**, v. 121, p. 757–767, 2018.

GUIMARÃES, J. R. P. F. Toxicologia das emissões veiculares de diesel: um problema de saúde ocupacional e pública. **Revista de Estudos Ambientais**, v. 6, n. 1, p. 82-94, 2004.

HAQUE, A. 3 - Solar energy. Em: RASHID, M. H. (Ed.). *Electric Renewable Energy Systems*. Boston: Academic Press. p. 40–59. 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/solar-energy>. Acesso em 23-03- 2023 as 22:08

HARJANNE, A.; KORHONEN, J. M. Abandoning the concept of renewable energy. **Energy Policy**, v. 127, p. 330–340, 2019.

HEITMANN, A. P. et al. Nanostructured niobium oxyhydroxide dispersed Poly (3-hydroxybutyrate) (PHB) films: Highly efficient photocatalysts for degradation methylene blue dye. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 189, p. 141–150, 2016.

HENCKENS, M. L. C. M.; WORRELL, E. Reviewing the availability of copper and nickel for future generations. The balance between production growth, sustainability and recycling rates. **Journal of Cleaner Production**, v. 264, p. 121460, 2020.

HOLECHEK, J. L. et al. A Global Assessment: Can Renewable Energy Replace Fossil Fuels by 2050? **Sustainability**, v. 14, n. 8, 1 abr. 2022.

HÖÖK, M.; TANG, X. Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change—A review. **Energy Policy**, v. 52, p. 797–809, 2013.

HOPWOOD, N.; COHEN, J. Greenhouse Gases and Society. V.8.2008. Disponível em: <www.envirolink.org/orgs/edf/sitemap.html>. Acesso em 24-03- 2023 as 20:08

HSIAO, M.-C. et al. Optimized conversion of waste cooking oil to biodiesel using modified calcium oxide as catalyst via a microwave heating system. **Fuel**, v. 266, p. 117114, 2020.

HU, Z. et al. Waste cooking oil biodiesel and petroleum diesel soot from diesel bus: A comparison of morphology, nanostructure, functional group composition and oxidation reactivity. **Fuel**, v. 321, p. 124019, 2022.

IQBAL, A. et al. Green Synthesis of Flower-Shaped Copper Oxide and Nickel Oxide Nanoparticles via Capparis decidua Leaf Extract for Synergic Adsorption-Photocatalytic Degradation of Pesticides. **Catalysts**, v. 11, n. 7, p. 806, 30 jun. 2021.

ISLER-KAYA, A.; KARAOSMANOGLU, F. Life cycle assessment of safflower and sugar beet molasses-based biofuels. **Renewable Energy**, v. 201, p. 1127–1138, 2022.

JAMES, S. J.; JAMES, C. COOKING OF MEAT | Heat Processing Methods. Em: Encyclopedia of Meat Sciences. **Elsevier**. p. 385–390. 2014. Doi:10.1016/B978-0-12-384731-7.00132-X.

JEYALAKSHMI, K. et al. Effect of annealing temperature on the supercapacitor behaviour of β -V₂O₅ thin films. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 2, p. 760–766, 2013.

JOCIC', S.; MILADINOVIC', D.; KAYA, Y. 1 - Breeding and Genetics of Sunflower. Em: MARTÍNEZ-FORCE, E.; DUNFORD, N. T.; SALAS, J. J. (Eds.). **Sunflower**. AOCS Press. p. 1–25. 2015.

JONES, M. D. H.; HENDERSON-SELLERS, A. History of the greenhouse effect. **Progress in Physical Geography: Earth and Environment**, v. 14, n. 1, p. 1–18, 1990.

KAKAEI, K.; ESRAFILI, M. D.; EHSANI, A. Chapter 1 - Introduction to Catalysis. Em: KAKAEI, K.; ESRAFILI, M. D.; EHSANI, A. (Eds.). Graphene Surfaces. Interface Science and Technology. **Elsevier**. v. 27p. 1–21. 2019.

KALE, R. B. Dissolution–recrystallization and regrowth mechanism of hydrothermally derived six faceted prismatic hexagonal ZnO microrods. **Optik**, v. 126, n. 11, p. 1109–1113, 2015.

KAMRAN, M.; FAZAL, M. R. Chapter 1 - Fundamentals of renewable energy systems. Em: KAMRAN, M.; FAZAL, M. R. (Eds.). **Renewable Energy Conversion Systems**. Academic Press. p. 1–19. 2021.

KANTA, A.; SEDEV, R.; RALSTON, J. Thermally- and photoinduced changes in the water wettability of low-surface-area silica and titania. **Langmuir**, v. 21, n. 6, p. 2400–2407, 15 mar. 2005.

KASUGA, T. et al. Formation of Titanium Oxide Nanotube. **Langmuir**, v. 14, n. 12, p. 3160–3163, 1998.

KAUR, A. et al. A review on template assisted synthesis of multi-functional metal oxide nanostructures: **Status and prospects. Materials Science and Engineering: B**, v. 286, p. 116005, 2022.

KESHAV BHATTARAI WAYNE M. STALICK, S. M. G. G.; BHATTARAI, N. Biofuel: An alternative to fossil fuel for alleviating world energy and economic crises. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 46, n. 12, p. 1424–1442, 2011.

KHAN, Z. et al. Current developments in esterification reaction: A review on process and parameters. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 103, p. 80–101, 2021.

KHODADADI, M. R. et al. Recent advances on the catalytic conversion of waste cooking oil. **Molecular Catalysis**, v. 494, p. 111128, 2020.

KILLINGTVEIT, Å. 15 - Hydroelectric Power. Em: LETCHER, T. M. (Ed.). Future Energy (Third Edition). Third Edition ed. **Elsevier**, p. 315–330. 2020.

KUKOVECZ, Á. et al. Atomic scale characterization and surface chemistry of metal modified titanate nanotubes and nanowires. **Surface Science Reports**, v. 71, n. 3, p. 473–546, 2016.

- KUMAR, S. et al. Transesterification of triglyceride over Ni impregnated Zn/CaO nanocatalysts. **Materials Today: Proceedings**, v. 36, p. A1–A8, 2021.
- KUMAR SAHU, B. A study on global solar PV energy developments and policies with special focus on the top ten solar PV power producing countries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 43, p. 621–634, 2015.
- LAM, M. K.; LEE, K. T. Microalgae biofuels: A critical review of issues, problems and the way forward. **Biotechnology Advances**, v. 30, n. 3, p. 673–690, 2012.
- LANFREDI, S.; DESSEMOND, L.; MARTINS RODRIGUES, A. C. Dense ceramics of NaNbO_3 produced from powders prepared by a new chemical route. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, n. 7, p. 983–990, 2000.
- LEE, S. L. et al. Transesterification of palm oil to biodiesel by using waste obtuse horn shell-derived CaO catalyst. **Energy Conversion and Management**, v. 93, p. 282–288, 2015.
- LI, J. et al. Plasmonic rhenium trioxide self-assembled microtubes for highly sensitive, stable and reproducible surface-enhanced Raman spectroscopy detection. **Chinese Chemical Letters**, v. 34, n. 3, p. 107572, 2023.
- LI, S. H. Impact of climate change on wind energy across North America under climate change scenario RCP8.5. **Atmospheric Research**, v. 288, p. 106722, 2023.
- LIMA, A. C. et al. Evaluation and kinetic study of alkaline ionic liquid for biodiesel production through transesterification of sunflower oil. **Fuel**, v. 324, p. 124586, 2022.
- LIU, Q. et al. Facile Fabrication and Mechanism of Single-Crystal Sodium Niobate Photocatalyst: Insight into the Structure Features Influence on Photocatalytic Performance for H_2 Evolution. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 46, p. 25898–25907, 2017.
- LOPES, O. F. et al. Óxidos de nióbio: Uma visão sobre a síntese do Nb_2O_5 e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Quimica Nova** Sociedade Brasileira de Química, 1 jan. 2015.
- LOU, X. W. et al. Template-Free Synthesis of SnO_2 Hollow Nanostructures with High Lithium Storage Capacity. **Advanced Materials**, v. 18, n. 17, p. 2325–2329, 2006.
- LOUAFI, O. et al. Effect of Nickel Nitrate Concentration on the Size of Nickel Oxide Nanoparticles Bio-synthesized by *Artemisia herba-alba* Aqueous Leaves Extract and Improving Their Antioxidant Activities. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 32, n. 3, p. 1116–1128, 15 mar. 2022.
- LU, L. K.; WARSHAW, E. M.; DUNNICK, C. A. Prevention of Nickel Allergy: The Case for Regulation? **Dermatologic Clinics**, v. 27, n. 2, p. 155–161, 2009.
- LU, R. et al. Morphology-controlled synthesis and growth mechanism of lead-free bismuth sodium titanate nanostructures via the hydrothermal route. **CrystEngComm**, v. 15, n. 19, p. 3984–3991, 21 maio 2013.
- MANDARI, V.; DEVARAI, S. K. Biodiesel Production Using Homogeneous, Heterogeneous, and Enzyme Catalysts via Transesterification and Esterification Reactions: a Critical Review. *Bioenergy Research* Springer, v. 15, n. 2, p. 935–961. 2022.

- MARCINIUK, L. L. et al. Sodium titanate as basic catalyst in transesterification reactions. **Fuel**, v. 118, p. 48–54, 2014.
- MARTA, L.; ZAHARESCU, M.; MACAROVICI, C. GH. Thermal and structural investigation of some oxalato-niobium complexes. **Journal of thermal analysis**, v. 26, n. 1, p. 87–94, 1983.
- MARTIN, C. R.; PARTHASARATHY, R.; MENON, V. Template synthesis of electronically conductive polymers—preparation of thin films. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 8, p. 1309–1313, 1994.
- MARTINS, F. R.; GUARNIERI, R. A.; PEREIRA, E. B. O aproveitamento da energia eólica (The wind energy resource). **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 30, p. 1304.1-1304.13, 2008. Disponível em: <www.sbfisica.org.br>.
- MARVEY, B. B. Sunflower-based Feedstocks in Nonfood Applications: Perspectives from Olefin Metathesis. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 9, n. 8, p. 1393–1406, 2008.
- MCVETTY, P. B. E. et al. Grain Production and Consumption: Oilseeds in North America. Em: WRIGLEY, C. et al. (Eds.). *Encyclopedia of Food Grains* (Second Edition). Second Edition ed. Oxford: Academic Press. p. 401–408. 2016
- MENEZES, R. R. et al. Análise da co-utilização do resíduo do beneficiamento do caulim e serragem de granito para produção de blocos e telhas cerâmicos. **Cerâmica**, v. 53, n. 326, p. 192–199, jun. 2007.
- MENZEL, R. et al. Impact of Hydrothermal Processing Conditions on High Aspect Ratio Titanate Nanostructures. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 25, p. 6059–6068, 2006.
- MICELI, M. et al. Recovery/Reuse of Heterogeneous Supported Spent Catalysts. **Catalysts**, v. 11, n. 5, p. 591, 1 maio 2021.
- MISHRA, Vijay K.; MISHRA, Subhash C.; BASU, Dipankar N. Simultaneous estimation of properties in a combined mode conduction–radiation heat transfer in a porous medium. **Heat Transfer—Asian Research**, v. 45, n. 8, p. 699–713, 2016.
- MORENO-CAMACHO, C. A. et al. Sustainability metrics for real case applications of the supply chain network design problem: A systematic literature review. **Journal of Cleaner Production**, v. 231, p. 600–618, 2019.
- NAIK, S. N. et al. Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, n. 2, p. 578–597, 2010.
- NANDA, S. et al. The progressive routes for carbon capture and sequestration. **Energy Science & Engineering**, v. 4, n. 2, p. 99–122, 2016.
- NAYAK, S. N.; BHASIN, C. P.; NAYAK, M. G. A review on microwave-assisted transesterification processes using various catalytic and non-catalytic systems. **Renewable Energy**, v. 143, p. 1366–1387, 2019.
- NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. P. F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. **Progress in Materials Science**, v. 80, p. 1–37, 2016.

- NISA, F. U. Chapter 12 - Biofuel: A unique solution for the future energy crisis. Em: HAKEEM, K. R. et al. (Eds.). **Environmental Sustainability of Biofuels**. Elsevier, p. 219–236. 2023.
- NIU, X. et al. Controlled synthesis and magnetic properties of thin CeO₂ nanotubes by a facile template-free hydrothermal method. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 10, p. 10198–10206, 1 out. 2016.
- NIVEDHA, P.; MONIKA, S.; DEVIKALA, S. synthesis of Manganese (Mn) doped Nickel oxide nano particles, its antibacterial activity. **Materials Today: Proceedings**, v. 50, p. 380–383, 2022.
- NOMANBHAY, S.; ONG, M. Y. A Review of Microwave-Assisted Reactions for Biodiesel Production. **Bioengineering**, v. 4, n. 2, 2017.
- NORMATIVA 46/2006: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: Sistema Integrado de Legislação (agricultura.gov.br) Acesso em 20-01-23. Às 16:09.
- NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium compounds: preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis. **Chemical Reviews**, v. 99, p. 3603–3624, 2 nov. 1999.
- OI, L. E. et al. Chapter 9 - Mesoporous and other types of catalysts for conversion of non-edible oil to biogasoline via deoxygenation. Em: RAI, M.; INGLE, A. P. (Eds.) **Sustainable Bioenergy**. Elsevier. p. 257–281. 2019.
- OLIVEIRA, L. E. et al. Kinetic and thermodynamic parameters of volatilization of biodiesel from babassu, palm oil and mineral diesel by thermogravimetric analysis (TG). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 111, n. 1, p. 155–160, 18 jan. 2013.
- OLIVEIRA, T.P. Utilização do Óxido Bimetálico CaO-TiO₂ na conversão catalítica do óleo de algodão (*Gossypium hirsutum* L.) em ésteres alquílicos (Biodiesel) via transesterificação metílica. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2018.
- OMIDVARBORN, H.; KUMAR, A.; KIM, D.-S. Recent studies on soot modeling for diesel combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 48, p. 635–647, 2015.
- ORTIZ SÁNCHEZ, Y. Modelagem e análise numérica da combustão de óleo vegetal in-natura em motores a combustão interna de ignição por compressão. Tese de doutorado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina, 2017.
- PANG, Y. L. et al. A critical review on the recent progress of synthesizing techniques and fabrication of TiO₂-based nanotubes photocatalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 481, p. 127–142, 2014.
- PAPAVINASAM, S. Chapter 2 - Oil and Gas Industry Network. Em: PAPAVINASAM, S. (Ed.). Corrosion Control in the Oil and Gas Industry. **Boston: Gulf Professional Publishing**, p. 41–131. 2014.
- PARK, S. et al. Selective Phase Control of Dopant-Free Potassium Sodium Niobate Perovskites in Solution. **Inorganic Chemistry**, v. 59, n. 5, p. 3042–3052, 2020.

PAULOSE, R.; MOHAN, R.; PARIHAR, V. Nanostructured nickel oxide and its electrochemical behaviour—A brief review. **Nano-Structures & Nano-Objects**, v. 11, p. 102–111, 2017.

PERLIN, J. Solar Energy, History of. Em: CLEVELAND, C. J. (Ed.). *Encyclopedia of Energy*. New York: **Elsevier**. p. 607–622. 2004.

PILOGÉ, E. Sunflower in the global vegetable oil system: situation, specificities and perspectives. **OCL**, v. 27, p. 34, 8 jul. 2020.

PINAULT, N.; BRUCE, D. W. Homogeneous catalysts based on water-soluble phosphines. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 241, n. 1, p. 1–25, 2003.

PIRES, J. C. M. COP21: The algae opportunity? **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, p. 867–877, 2017.

POUDEL, J. et al. Comparison of Biodiesel Obtained from Virgin Cooking Oil and Waste Cooking Oil Using Supercritical and Catalytic Transesterification. **Energies**, v. 10, n. 4, 2017.

POURHAKKAK, P. et al. Chapter 2 - Adsorbent. Em: GHAEDI, M. (Ed.). *Adsorption: Fundamental Processes and Applications*. **Interface Science and Technology. Elsevier**. v. 33p. 71–210. 2021.

PRASAD, S. et al. Review on biofuel production: Sustainable development scenario, environment, and climate change perspectives – A sustainable approach. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 12, n. 2, p. 111996, 2024.

PUDASAINEE, D.; KURIAN, V.; GUPTA, R. 2 - Coal: Past, Present, and Future Sustainable Use. Em: LETCHER, T. M. (Ed.). **Future Energy**. p. 21–48. 2020.

PURWANTO, P.; BUCHORI, L.; ISTADI, I. Reaction rate law model and reaction mechanism covering effect of plasma role on the transesterification of triglyceride and methanol to biodiesel over a continuous flow hybrid catalytic-plasma reactor. **Heliyon**, v. 6, n. 10, p. e05164, 2020.

QUADER, M. A.; AHMED, S. Chapter Four - Bioenergy With Carbon Capture and Storage (BECCS): Future Prospects of Carbon-Negative Technologies. Em: RASUL, M. G.; KALAM AZAD, A.; SHARMA, S. C. (Eds.). **Clean Energy for Sustainable Development**. Academic Press. p. 91–140. 2017.

QUEIRÓZ, A.C.B; CALDEIRA, V.P.S. Manual práctico de termogravimetria
Manual práctico de termogravimetria, Caule de papiro, Natal, 2022. ISBN 978-65-86643-74-9.

RAJEBI, O. et al. isolasi jenis asam lemak dari berbagai bahan baku : artikel Review. **Jurnal Buana Farma**, v. 3, n. 2, p. 11–17, 30 jun. 2023.

RAMANJANEYULU, G.; REDDY, B. R. Chapter 21 - Emerging Trends of Microorganism in the Production of Alternative Energy. Em: BUDDOLLA, V. (Ed.). **Recent Developments in Applied Microbiology and Biochemistry**. Academic Press. p. 275–305. 2019.

RANI, M.; KESHU; SHANKER, U. Chapter 3 - Green nanomaterials: An overview. Em: SHANKER, U.; HUSSAIN, C. M.; RANI, M. (Eds.). **Green Functionalized Nanomaterials for Environmental Applications**. Micro and Nano Technologies. Elsevier. p. 43–80. 2022.

RANI, R. A. et al. Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: fundamental properties, synthesis methods and applications. **J. Mater. Chem. A**, v. 2, n. 38, p. 15683–15703, 16 jul. 2014.

RAZZAQ, T.; KAPPE, C. O. On the Energy Efficiency of Microwave-Assisted Organic Reactions. **ChemSusChem**, v. 1, n. 1–2, p. 123–132, 2008.

REICHLE, D. E. Chapter 11 - Anthropogenic alterations to the global carbon cycle and climate change. Em: REICHLE, D. E. (Ed.). **The Global Carbon Cycle and Climate Change**. Elsevier. p. 209–251. 2020

RISTIĆ, M.; POPOVIĆ, S.; MUSIĆ, S. Sol–gel synthesis and characterization of Nb₂O₅ powders. **Materials Letters**, v. 58, n. 21, p. 2658–2663, 2004.

RODRIGUES, F. V.; RONDINA, DAVIDE. An alternative use of bio-diesel sub-products as feed ingredients for ruminants: the crude glycerin. **Acta Veterinaria Brasilica**, v. 7, n. 2, p. 91–99, 23 ago. 2013.

RODRIGUES, G. L. C. et al. Titanate nanotubes: Effect of rare earth insertion, thermal treatment and their optical properties. **Optical Materials**, v. 127, p. 112302, 2022.

ROSALES, M. et al. The influence of the morphology of 1D TiO₂ nanostructures on photogeneration of reactive oxygen species and enhanced photocatalytic activity. **Journal of Molecular Liquids**, v. 281, p. 59–69, 2019.

ROY, S. K.; PRASAD, K. Hydrothermal Nanotechnology: Putting the Last First. **Exploring the realms of nature for nanosynthesis**, p. 291–317, 2018.

ROMERO, R. P. P. Obtenção de óxido de nióbio nanoestruturado por método hidrotermal assistido por microondas e sua caracterização quanto à morfologia, cristalinidade e às propriedades ópticas. 2017. 78 f. Dissertação de mestrado (Mestre em Engenheiro Mecânico) -Universidade Federal do Rio Grande do Sul- Porto Alegre, 2017.

SADRAS, V.; CALDERINI, D. Crop Physiology Case Histories for Major Crops. Academic press, 2020.

SAHA, S. et al. 14 - Bio-plastics and biofuel: is it the way in future development for end users?. In: **Plastics to energy**. William Andrew Publishing. p. 365–376. 2019.

SALEH, T. A. Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities. **Environmental Technology & Innovation**, v. 20, p. 101067, 2020.

SANTOS, A. P. B. D. Influência dos parâmetros de síntese nas propriedades estruturais e morfológicas de nanotubos a base de La e Ce obtidos por via hidrotérmica alcalina sem templates. 2018. Tese de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

SANTOS, A. G. D. et al. Model-free kinetics applied to volatilization of Brazilian sunflower oil, and its respective biodiesel. **Thermochimica Acta**, v. 506, n. 1, p. 57–61, 2010.

- SANTOS, A. G. D. et al. Study of the thermal stability by thermogravimetry for oil, biodiesel and blend (B10) of different oilseeds. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 123, n. 3, p. 2021–2028, 16 mar. 2016.
- SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. Identification of organic compounds 7th ed. The State University of New York, College of Environmental Science and Forestry, 2005.
- SHAHIDIAN, Azadeh et al. **Bio-Engineering Approaches to Cancer Diagnosis and Treatment**. Academic Press, 2020.
- SARANYA, K. et al. Fabrication of nanoporous sodium niobate coating on 316L SS for orthopaedics. **Ceramics International**, v. 43, n. 15, p. 11569–11579, 2017.
- SHI, H. et al. NaNbO_3 Nanostructures: Facile Synthesis, Characterization, and Their Photocatalytic Properties. **Catalysis Letters**, v. 132, n. 1, p. 205–212, 2009.
- SHUKLA, V. et al. Chapter 13 - Role of nanocomposites in future nanoelectronic information storage devices. In: **Nanoelectronics**. Elsevier. p. 399–431. 2019.
- SIDIBÉ, S. S. et al. Use of crude filtered vegetable oil as a fuel in diesel engines state of the art: Literature review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 9, p. 2748–2759, 2010.
- SIMON, A. L. CHAPTER 6 - Energy resources. **Energy Resources**. Pergamon, 1975. p. 67–73. Elsevier, 2013. Disponível em: [sciencedirect.com/topics/engineering/natural-gas.com](https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/natural-gas) Acesso em 20-03-23 as 22:05.
- SIMS, R. E. H. et al. An overview of second generation biofuel technologies. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 6, p. 1570–1580, 2010.
- SINGH, S. P.; SINGH, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 1, p. 200–216, 2010.
- SLONE, C. E. et al. Achieving ultra-high strength and ductility in equiatomic CrCoNi with partially recrystallized microstructures. **Acta Materialia**, v. 165, p. 496–507, 2019.
- SONG, H.; MA, W. Hydrothermal synthesis of submicron NaNbO_3 powders. **Ceramics International**, v. 37, n. 3, p. 877–882, 2011.
- STEPANOVA, A. Y. et al. Bioremediation of soil from petroleum contamination. **Processes**, v. 10, n. 6, p. 1224, 2022.
- SUBRAMANIAM, Y.; MASRON, T. A. The impact of economic globalization on biofuel in developing countries. **Energy Conversion and Management: X**, v. 10, p. 100064, 2021.
- SUDHA, P. N. et al. Chapter 12 - Nanomaterials history, classification, unique properties, production and market. Em: BARHOUM, A.; MAKHLOUF, A. S. H. (Eds.). **Emerging Applications of Nanoparticles and Architecture Nanostructures**. Micro and Nano Technologies. Elsevier. p. 341–384. 2018.

- SERT, R. W.; LESTINA, T. G. Heat conduction. In: SERT, Robert W.; LESTINA, Thomas G. (Ed.). *Process Heat Transfer*. 2. ed. San Diego: **Academic Press**, 2014. p. 1-30. ISBN 9780123971951. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-397195-1.00001-7>.
- TADA, H.; TAKAMURA, M.; KAWASHIRI, M. Chapter Five - Genomics of hypertriglyceridemia. Em: MAKOWSKI, G. S. (Ed.). **Advances in Clinical Chemistry**. Elsevier. v. 97p. 141–169. 2020.
- TEMUR ERGAN, B.; YILMAZER, G.; BAYRAMOĞLU, M. Fast, High Quality and Low-Cost Biodiesel Production using Dolomite Catalyst in an Enhanced Microwave System with Simultaneous Cooling. **Cleaner Chemical Engineering**, v. 3, p. 100051, 2022.
- TEO, S. H.; RASHID, U.; TAUFIQ-YAP, Y. H. Biodiesel production from crude Jatropha Curcas oil using calcium based mixed oxide catalysts. **Fuel**, v. 136, p. 244–252, 2014.
- THANGARAJ, B. et al. Catalysis in biodiesel production—a review. **Clean Energy**, v. 3, n. 1, p. 2-23, 2019.
- THANGARASU, V.; ANAND, R. Chapter 17 - Comparative evaluation of corrosion behavior of Aegle Marmelos Correa diesel, biodiesel, and their blends on aluminum and mild steel metals. Em: AZAD, A. K.; RASUL, M. (Eds.). **Advanced Biofuels. Woodhead Publishing Series in Energy**. Woodhead Publishing, p. 443–471. 2019.
- THIRUMALAIRAJAN, S. et al. Surface Morphology-Dependent Room-Temperature LaFeO₃ Nanostructure Thin Films as Selective NO₂ Gas Sensor Prepared by Radio Frequency Magnetron Sputtering. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 16, p. 13917–13927, 2014.
- TRUONG, Q. D. et al. Synthesis of TiO₂ nanoparticles using novel titanium oxalate complex towards visible light-driven photocatalytic reduction of CO₂ to CH₃OH. **Applied Catalysis A: General**, v. 437–438, p. 28–35, 2012.
- TOMAC, I.; GUTIERREZ, M. Formulation and implementation of coupled forced heat convection and heat conduction in DEM. **Acta Geotechnica**, v. 10, p. 421-433, 2015.
- USMANI, R. A. Chapter 10 - Biofuel consumption and global climate change: Solutions and challenges. Em: HAKEEM, K. R. et al. (Eds.). **Environmental Sustainability of Biofuels**. Elsevier. p. 183–200. 2023. Disponível em <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669023000353>. Acesso em 21-01- 22 às 15:08.
- VAISHNAVI, J. et al. Biosurfactant mediated bioelectrokinetic remediation of diesel contaminated environment. **Chemosphere**, v. 264, p. 128377, 2021.
- VENKATARAJ, S. et al. Temperature stability of sputtered niobium–oxide films. **Journal of Applied Physics**, v. 91, n. 8, p. 4863–4871, 15 abr. 2002.
- VERMA, P.; SHARMA, M. P.; DWIVEDI, G. Operational and Environmental Impact of Biodiesel on Engine Performance. **International Journal Of Renewable Energy Research**, v. 5, n. 4, p. 961–970, 2015.

- VIECILI, P. R. N. et al. Chapter One - Triglycerides Revisited to the Serial. VERMA, Puneet; SHARMA, M. P.; DWIVEDI, Gaurav. Operational and environmental impact of biodiesel on engine performance. **International Journal Of Renewable Energy Research**, v. 5, n. 4, p. 961-970, 2015.
- VIGNESH, G.; BARIK, D. Chapter 6 - Toxic waste from biodiesel production industries and its utilization. In: **Energy from toxic organic waste for heat and power generation**. Woodhead Publishing, p. 69-82. 2019.
- VILARINHO, P. M. et al. Are lithium niobate (LiNbO_3) and lithium tantalate (LiTaO_3) ferroelectrics bioactive? **Materials Science and Engineering: C**, v. 39, p. 395–402, 2014.
- VISAKH. Introduction for nanomaterials and nanocomposites: state of art, new challenges, and opportunities. **Nanomaterials and Nanocomposites: Zero-to Three-Dimensional Materials and Their Composites**, p. 1-20, 2016.
- VISWANATHAN, B. Chapter 3 - Natural Gas. Em: VISWANATHAN, B. (Ed.). **Energy Sources. Amsterdam: Elsevier**, 2017. p. 59–79.
- VOZKA, P. et al. Activity comparison of Ni-Mo/ Al_2O_3 and Ni-Mo/ TiO_2 catalysts in hydroprocessing of middle petroleum distillates and their blend with rapeseed oil. **Fuel Processing Technology**, v. 167, p. 684–694, 2017.
- WANG, A.-J. et al. Bimetallic Alloyed PtCu Nanocubic Frames with Three-Dimensional Molecular Accessible Surfaces for Boosting Oxygen Reduction and Glycerol Oxidation Reactions. **ChemCatChem**, v. 10, n. 15, p. 3319–3326, 2018.
- WANG, L. et al. One-dimensional nanomaterials toward electrochemical sodium-ion storage applications via electrospinning. **Energy Storage Materials**, v. 25, p. 443-476, 2020.
- WANG, Y. et al. Organotemplate-free hydrothermal synthesis of an aluminophosphate molecular sieve with AEN zeotype topology and properties of its derivatives. **Chem. Commun.**, v. 50, n. 97, p. 15400–15403, 17 out. 2014.
- WIDIARTI, N. et al. Upgrading catalytic activity of NiO/CaO/MgO from natural limestone as catalysts for transesterification of coconut oil to biodiesel. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 13, n. 4, p. 3001–3015, 20 fev. 2023.
- WU, S. Y.; LIU, X. Q.; CHEN, X. M. Hydrothermal synthesis of NaNbO_3 with low NaOH concentration. **Ceramics International**, v. 36, n. 3, p. 871–877, 2010.
- WU, X.; KAWI, S. Synthesis, Growth Mechanism, and Properties of Open-Hexagonal and Nanoporous-Wall Ceria Nanotubes Fabricated via Alkaline Hydrothermal Route. **Crystal Growth & Design**, v. 10, n. 4, p. 1833–1841, 2010.
- YANG, F. et al. Fully catalytic upgrading synthesis of 5-Ethoxymethylfurfural from biomass-derived 5-Hydroxymethylfurfural over recyclable layered-niobium-molybdate solid acid. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 256, p. 117786, 2019.
- YANG, H. et al. Difference among the quality indices, chemical composition and frying performance of galangal flavored sunflower oil prepared by three methods. **Grain & Oil Science and Technology**, v. 5, n. 2, p. 70–78, 2022.

- YANG, J. et al. Microwave-assisted one-step production of biodiesel from waste cooking oil by magnetic bifunctional SrO–ZnO/MOF catalyst. **Journal of Cleaner Production**, v. 395, p. 136182, 2023.
- YANG, M. et al. Hydrothermal synthesis of one-dimensional zinc oxides with different precursors. **Nanotechnology**, v. 17, n. 1, p. 206–212, 14 jan. 2006.
- ZAHEDI, R.; ZAHEDI, A.; AHMADI, A. Strategic Study for Renewable Energy Policy, Optimizations and Sustainability in Iran. **Sustainability**, v. 14, n. 4, 2022.
- ZHANG, M. et al. DFT calculation of square MoS₂ nanotubes. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 130, p. 114693, 2021.
- ZHANG, P. et al. Dendritic core-shell nickel-iron-copper metal/metal oxide electrode for efficient electrocatalytic water oxidation. **Nature Communications**, v. 9, n. 1, p. 381, 26 jan. 2018.
- ZHU, H. et al. Structural Evolution in a Hydrothermal Reaction between Nb₂O₅ and NaOH Solution: From Nb₂O₅ Grains to Microporous Na₂Nb₂O₆·2/3H₂O Fibers and NaNbO₃ Cubes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 7, p. 2373–2384, 2006.
- ZHU, K. et al. Hydrothermal synthesis of sodium niobate with controllable shape and structure. **CrystEngComm**, v. 14, n. 2, p. 411–416, 2012.
- ZHU, R. et al. Effects of fuel constituents and injection timing on combustion and emission characteristics of a compression-ignition engine fueled with diesel-DMM blends. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 34, n. 2, p. 3013–3020, 2013.
- ZIOLEK, M. Niobium-containing catalysts—the state of the art. *Catalysis Today*, v. 78, n. 1, p. 47–64, 2003.
- ZOCCALI, M.; TRANCHIDA, P. Q.; MONDELLO, L. On-line liquid chromatography-comprehensive two dimensional gas chromatography with dual detection for the analysis of mineral oil and synthetic hydrocarbons in cosmetic lip care products. **Analytica Chimica Acta**, v. 1048, p. 221–226, 2019.
- ZOU, C. et al. Energy revolution: From a fossil energy era to a new energy era. **Natural Gas Industry B**, v. 3, n. 1, p. 1-11, 2016.