



# Síntese de óxido de nióbio(V) dopado com lantânio e sua aplicação na reação esterificação do ácido oleico com etanol

Synthesis of lanthanum-doped niobium(V) oxide and its application in the esterification reaction of oleic acid with ethanol

G. M. Carriello\*; G. M. Pegoraro; A. de S. Mourato; G. P. Mambrini

*Universidade Federal de São Carlos, 18052-780, São Carlos-São Paulo, Brasil*

*\*giovannimiraveti@estudante.ufscar.br*

*(Recebido em 28 de junho de 2023; aceito em 13 de outubro de 2023)*

O óxido de nióbio(V),  $Nb_2O_5$ , é um material que vem ganhando destaque nas pesquisas por sua aplicação em catálise de reações orgânicas, entre elas a reação de esterificação, uma das mais importantes na sociedade moderna. Para alterar as propriedades dos catalisadores a fim de melhorá-los, pode-se dopá-los com outros elementos. Tendo em vista esses pontos, o foco deste trabalho foi sintetizar óxido de nióbio(V) amorfo dopado com lantânio e comparar a sua ação catalítica com óxido de nióbio(V) amorfo e óxido de nióbio(V) pseudo-hexagonal sintetizados pela rota solvotérmica na reação de esterificação do ácido oleico com o etanol. O óxido de nióbio(V) pseudo-hexagonal foi sintetizado por aquecimento convencional de uma solução contendo íons nióbio(V) em álcool benzílico e os catalisadores amorfos aquecidos por micro-ondas 2,45 GHz. Ao final do trabalho, com ensaios catalíticos de 1 hora a 60 °C e variando o catalisador em 0,2% e 0,6%, a amostra amorfa mostrou maiores taxas de conversão, sendo que com a adição do lantânio houve um pequeno aumento nesta taxa.

Palavras-chave:  $Nb_2O_5$ , catálise, esterificação.

Niobium(V) oxide,  $Nb_2O_5$ , is a material that has been gaining prominence in research due to its application in catalysis of organic reactions, among these the esterification reaction, one of the most important in modern society. To change the properties of catalysts in order to improve them, they can be doped with other elements. In view of these points, the focus of this work was synthesized amorphous niobium(V) oxide doped with lanthanum and compare its catalytic action with amorphous niobium(V) oxide and pseudo-hexagonal niobium(V) oxide synthesized by the solvothermal route in the reaction esterification of oleic acid with ethanol. The pseudo-hexagonal niobium(V) oxide was synthesized by conventionally heating a solution containing niobium(V) ions in benzyl alcohol and the amorphous catalysts heated by microwaves at 2.45 GHz. At the end of the work, with catalytic tests of 1 hour at 60 °C and varying the catalyst by 0.2% and 0.6%, the amorphous sample showed higher conversion rates, and with the addition of lanthanum there was a small increase of this rate.

Keywords:  $Nb_2O_5$ , catalysis, esterification.

## 1. INTRODUÇÃO

A catálise é um processo no qual uma substância ou material é introduzido no meio reacional com o intuito de acelerar a velocidade da reação. Essa substância, conhecida como catalisador, não é consumida durante o processo e, conseqüentemente, pode ser reaproveitada em etapas subsequentes [1-5]. Catalisadores desempenham um papel de destaque nas reações orgânicas, representando um extenso campo de investigação no cenário científico contemporâneo [6-10]. Compostos de nióbio estão atualmente sob investigação para tal finalidade, incluindo haletos de nióbio, óxidos de nióbio, silicatos de nióbio e outros materiais correlatos [11-19].

O óxido de nióbio(V),  $Nb_2O_5$ , é um dos compostos de nióbio mais pesquisados como catalisador [20], sendo utilizado em reações de condensação, desidratação, oxidação, esterificação e transesterificação [14]. A atividade catalítica do óxido de nióbio(V) é atribuída aos sítios de Brønsted e sítios de Lewis em sua superfície [18]. Alguns fatores que influenciam a atividade catalítica de óxido de nióbio(V) são a sua fase cristalina; sendo as principais pseudo-hexagonal, ortorrômbica, tetragonal e monoclinica [21, 22]; e a presença de algum elemento dopante na estrutura [23, 24].

Uma das reações orgânicas documentadas na literatura com evidências de ação catalítica do óxido de nióbio(V) é a esterificação [25-27]. A esterificação ocorre quando um ácido carboxílico reage com um álcool para produzir éster e água, como exemplificado na reação do ácido oleico com o etanol, resultando no oleato de etila (Figura 1) [28]. Esta reação é de significativa relevância para a sociedade contemporânea, uma vez que é a partir dela que se torna possível a produção de biodiesel e ésteres alquílicos de cadeias longas [14]. É importante ressaltar que quando se menciona a utilização da reação de esterificação na produção de biodiesel, isso é aplicável somente quando o reagente inicial é um ácido graxo; no caso de triglicerídeos, ocorre a reação de transesterificação [13, 29].

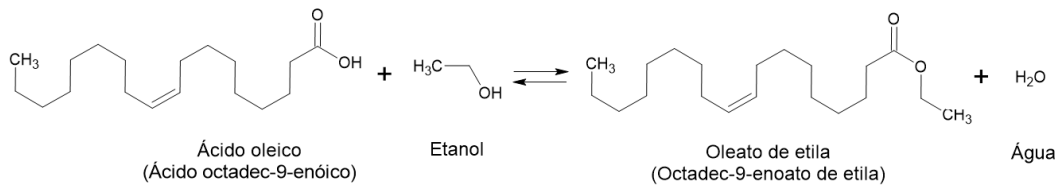


Figura 1: Reação de esterificação do ácido oleico com etanol.

Observa-se, na Figura 1, a presença de uma seta dupla na equação química, indicando que a reação é reversível, isto é, os ésteres podem ser hidrolisados pela água para a formação de ácido graxo e álcool [30]. Os catalisadores mais amplamente empregados na indústria para a esterificação são o metilato de sódio e o hidróxido de sódio. Uma vez que essas reações são homogêneas, torna-se imperativo o posterior processo de retirada do catalisador, muitas vezes complexo, pois pode dar origem à reação de saponificação, culminando na formação de sabão e, assim, complicando ainda mais o procedimento. Nesse contexto, a catálise heterogênea com óxido de nióbio(V) apresenta vantagens consideráveis, já que foi previamente investigada em relação ao ácido láurico, oleico, palmítico, esteárico e linoleico, demonstrando resultados altamente satisfatórios [31].

Estudos recentes corroboram a viabilidade da dopagem de lantânio em materiais catalisadores para reações orgânicas, como a dopagem de lantânio em óxidos compostos de Cu-Mn que aprimora a oxidação do tolueno [32] e, também, quando introduzido em óxidos de níquel, melhora a transformação do metano em gás hidrogênio, um processo conhecido como reforma do metano [33].

Em virtude dos argumentos anteriormente delineados, o presente estudo apresenta uma análise comparativa da influência do catalisador óxido de nióbio(V) amorfo dopado com lantânio na reação de esterificação do ácido oleico com etanol, em comparação com o óxido de nióbio(V) amorfo não dopado e o óxido de nióbio(V) pseudo-hexagonal.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Síntese dos catalisadores

Sintetizou-se óxido de nióbio(V) através da rota solvotérmica adaptada de Ge et al. (2010) [34]. Utilizou-se como precursor cloreto de nióbio(V) (99%, Sigma-Aldrich, Estados Unidos da América) e álcool benzílico como solvente (99%, Êxodo Científica, Brasil).

Sintetizou-se óxido de nióbio(V) na estrutura pseudo-hexagonal aquecendo 20 mL de álcool benzílico a 140 °C. Adicionou-se uma quantidade de pentacloro de nióbio(V) tornando a solução de aproximadamente 0,0030 mol/L de cloreto de nióbio(V), deixou-se reagir por 24h em mantendo a temperatura. Centrifugou-se, lavou-se e secou-se as amostras, sendo a lavagem realizada com tetrahydrofurano (99%, Synth, Brasil). Posteriormente foi realizada uma calcinação 300 °C por 2h.

Sintetizou-se óxido de nióbio(V) amorfo aquecendo por irradiação de micro-ondas 2,45 GHz uma solução de cloreto de nióbio(V) em álcool benzílico por 5 minutos. A composição da solução foi de 0,153 mol/L de cloreto de nióbio(V) e 1 mol/L de ácido clorídrico (99%, Synth, Brasil).

Sintetizou-se óxido de nióbio(V) amorfo dopado com lantânio aquecendo por irradiação de micro-ondas 2,45 GHz uma solução de cloreto de nióbio(V) e o nitrato de lantânio(III) hexahidratado (99,9%, Sigma-Aldrich, Estados Unidos da América) em álcool benzílico por 1 minuto. A composição da solução foi de 0,185 mol/L de cloreto de nióbio(V), 0,005 mol/L de nitrato de lantânio(III) hexahidratado e 1 mol/L de ácido clorídrico (99%, Synth, Brasil).

Difratometria de raios X foi utilizada para caracterizar a cristalinidade dos materiais, para isso foi utilizado um difratômetro Shimadzu XRD-6100 em um porta amostra de coríndon ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). O aparelho atuou na tensão 40,0 kV, com corrente de 30,0 mA no modo de escaneamento contínuo em 1,0000 grau por minuto, variando do 20° a 30°.

Também foram caracterizadas em microscópio eletrônico de varredura de bancada TM-30, da empresa Hitachi TM3000, o qual possui um espectrômetro de energia dispersiva acoplado. As amostras foram aderidas em placas de silício após dispersão em tetrahydrofurano (99%, Synth, Brasil).

## 2.2 Ensaios catalíticos

Foram realizados testes catalíticos usando, em cada ensaio, 7,468 ± 0,001 mL de álcool etílico (99,5%, Synth, Brasil) e 1,324 ± 0,001 mL de ácido oleico (90%, Sigma-Aldrich, Estados Unidos da América), resultando em uma proporção de etanol para ácido oleico de cinco vezes em massa. Foram conduzidos sete ensaios de 1 hora a 60 °C em um dispositivo de aquecimento, incluindo um ensaio de controle sem catalisador e os demais utilizando óxido de nióbio(V) amorfo, óxido de nióbio(V) amorfo dopado com lantânio e óxido de nióbio(V) pseudo-hexagonal. Para cada tipo de catalisador, a quantidade variou, sendo uma quantidade igual a 0,0122 g de catalisador e outra igual a 0,0360 g, o que corresponde a 0,2% e 0,6% em massa do catalisador em relação à soma das massas do ácido oleico e álcool etílico.

Após a realização dos testes catalíticos, as amostras foram analisadas em um espectrômetro Nicolet IR200 operando no modo de transmitância, conforme a metodologia descrita por Pegoraro et al. (2022) [35].

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Caracterização dos catalisadores

Os difratogramas dos catalisadores estão dispostos na Figura 2.

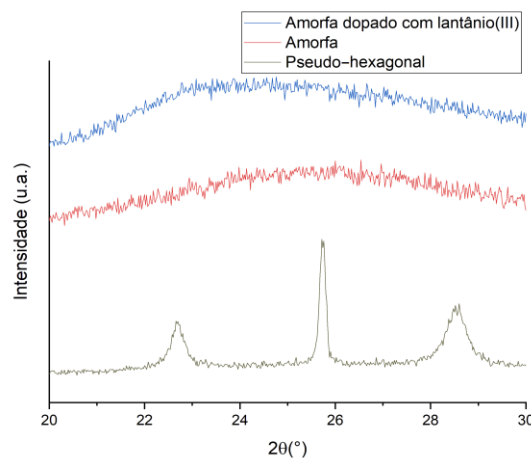


Figura 2: Difratogramas dos catalisadores de óxido de nióbio(V).

A ausência de picos nos catalisadores é esperada em estruturas amorfas [27, 34, 36-39]. Os picos próximos de 23° e 28° são característicos da estrutura pseudo-hexagonal do óxido de nióbio(V) [34, 40, 41], e o próximo a 26° é característico do coríndon [42, 43], originário do

porta-amostras. A Figura 3 mostra o difratograma do catalisador pseudo-hexagonal antes da calcinação.

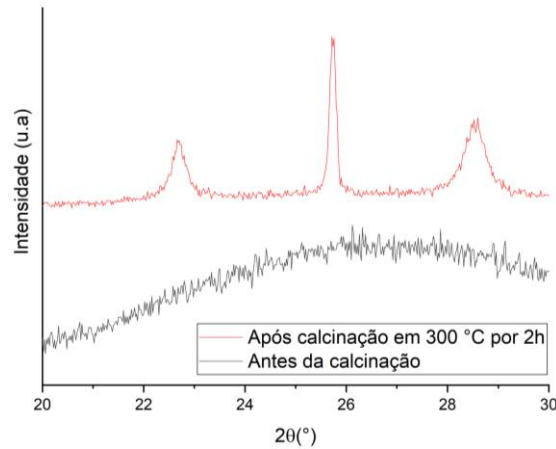


Figura 3: Difratogramas dos catalisadores de óxido de nióbio(V) pseudo-hexagonal antes e depois da calcinação.

A transição da estrutura amorfa para a cristalina ocorre com o aumento da temperatura, sendo que entre as fases cristalinas do óxido de nióbio(V), a pseudo-hexagonal é a que apresenta menor temperatura de cristalização [21, 44]. No entanto, o processo de calcinação provoca um aumento no tamanho médio das partículas e dos cristalitos [45-47]. Como a atividade catalítica de um catalisador heterogêneo está diretamente correlacionada à área de superfície, o aumento das partículas fará com que a superfície de contato diminua, o que influenciará na eficácia da catálise [1-3].

As Figuras 4, 5 e 6 apresentam, respectivamente, as micrografias do óxido de nióbio(V) pseudo-hexagonal, do amorfo e do amorfo dopado com lantânio. A Figura 7 apresenta o mapeamento por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X da amostra para Figura 6b.

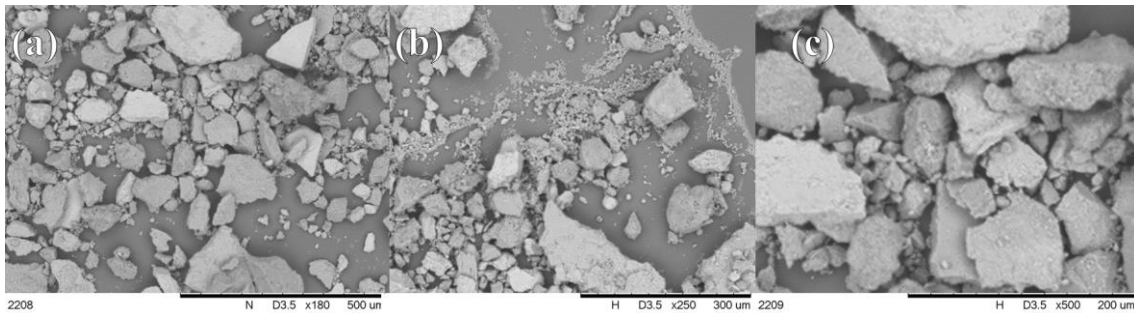


Figura 4: Micrografia eletrônica da varredura do catalisador de óxido de nióbio(V) pseudo-hexagonal: (a) ampliação de 180 vezes, (b) ampliação em 250 vezes e (c) ampliação de 500 vezes.

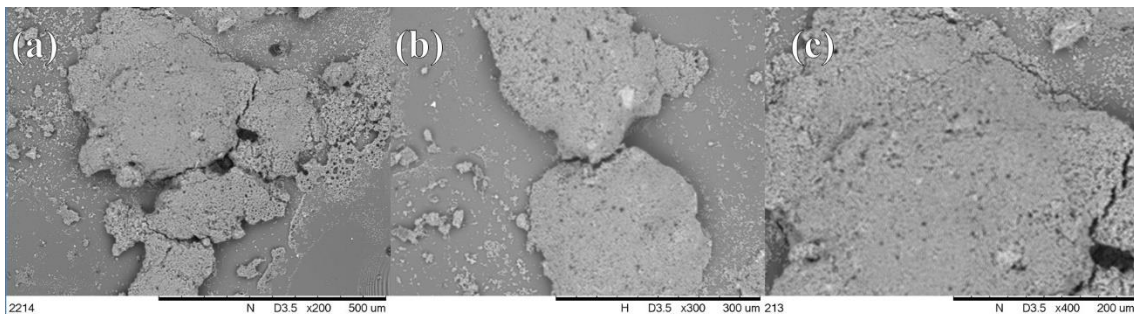


Figura 5: Micrografia eletrônica da varredura do catalisador de óxido de nióbio(V) amorfo (a) ampliação de 200 vezes, (b) ampliação em 300 vezes e (c) ampliação de 400 vezes.

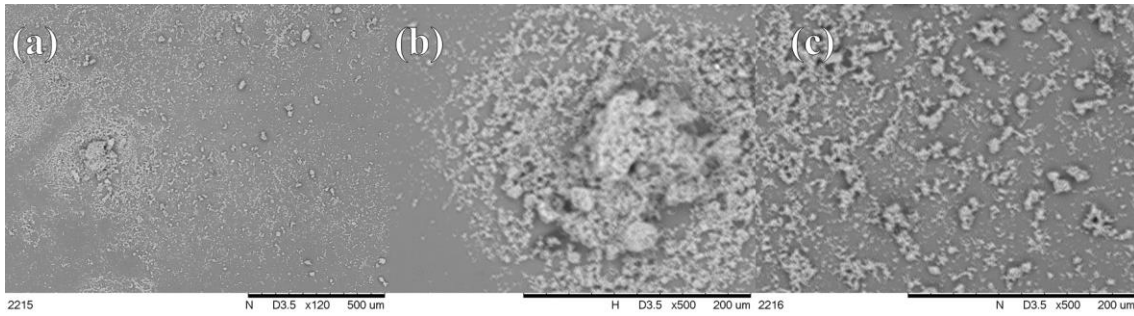


Figura 6: Micrografia eletrônica da varredura do catalisador de óxido de nióbio(V) amorfo: (a) ampliação de 120 vezes, (b) e (c) ampliação de 500 vezes.

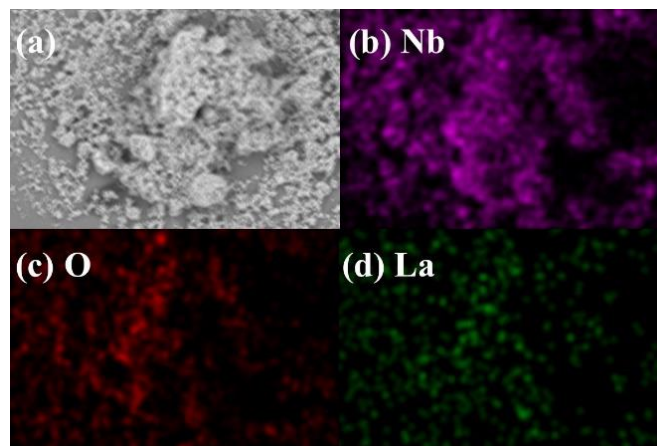


Figura 7: Mapeamento por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X da amostra para Figura 6b.

Nota-se a presença de lantânio nas mesmas regiões onde há óxido de nióbio(V), o que indica que a dopagem foi efetiva. Quanto à quantificação, de acordo com o gráfico na Figura 8, que mostra a quantificação por espectrometria de energia dispersiva, cerca de 2% de lantânio foi detectado sob a superfície da amostra.

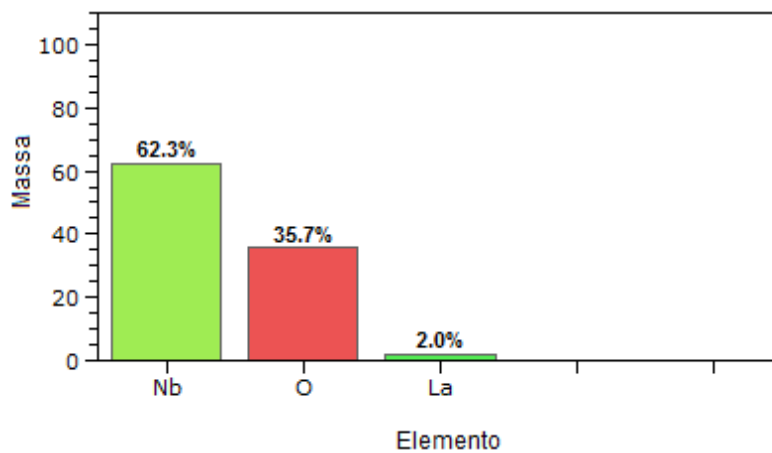


Figura 8: Quantificação por espectrometria de energia dispersiva de óxido de nióbio(V) amorfo dopado com lantânio, %<sub>massa/massa</sub>.

### 3.2 Ensaios catalíticos

Na Tabela 1, estão listadas as características de cada teste realizado e a porcentagem de conversão do ácido oleico para oleato de etila, conforme a metodologia descrita por Pegoraro et al. (2022) [35].

Tabela 1: Resultados dos ensaios catalíticos de esterificação do ácido oleico com etanol usando diferentes catalisadores.

Ensaio	Catalisador	Quantidade de do catalisador, % em massa	Conversão de ácido oleico em oleato de etila ( % $\pm$ 1,0)
1	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> amorfo	0,2	25,7%
2	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> amorfo	0,6	32,1%
3	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> pseudo-hexagonal	0,2	16,3%
4	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> pseudo-hexagonal	0,6	16,5%
5	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> amorfo dopado com lantânio	0,2	25,0%
6	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> amorfo dopado com lantânio	0,6	33,8%
7	Sem catalisador	-	17,8%

Nos ensaios que utilizaram óxido de nióbio(V) amorfo (ensaios 1, 2, 5 e 6), observou-se uma taxa de conversão maior que a amostra sem catalisador (ensaio 7) e maiores do que o material cristalino (ensaios 3 e 4). No que diz respeito à adição de lantânio como dopante, houve um aumento pequeno na taxa em comparação com a amostra não dopada (ensaios 1 e 2 em comparação com os ensaios 5 e 6). Além disso, dentro da incerteza experimental, os valores de conversão dos ensaios 3 e 4 são iguais aos do ensaio sem catalisador (ensaio 7). Isso sugere que a fase cristalina não favorece a catálise nas condições estudadas, enquanto o material amorfo, como destacado por Goldsmith et al. (2017) [48], apresenta muitos sítios ativos, tornando-se eficaz para a catálise. Outro fator que pode ter contribuído para a menor conversão é que, de acordo com as Figuras 4, 5 e 6, a amostra cristalina apresenta uma menor área de superfície. Ao compararmos o catalisador com óxido de nióbio(V) amorfo dopado com lantânio (ensaios 5 e 6), observa-se que o aumento na quantidade de catalisador resulta em um aumento na taxa de conversão.

Aranda et al. (2009) [27] investigaram a cinética da reação de esterificação de uma mistura de ácidos graxos com óxido de nióbio(V), concluindo também que o óxido de nióbio(V) amorfo apresenta melhores resultados. Eles obtiveram um rendimento de 24% na reação de ácido graxo com etanol, em comparação com 20% na reação sem catalisador, realizada a 130 °C por 1 hora, com 2% de catalisador contendo três vezes mais mols de álcool do que de ácidos graxos. Tais divergências entre os resultados dos trabalhos podem explicar as diferenças obtidas na Tabela 1, que mostram 17,8% para a amostra sem catalisador e 25,7% e 32,2% para as amostras amorfas.

Aranda et al. (2009) [27] enfatizam a importância da calcinação do material para ativar os sítios catalíticos do catalisador, mesmo que ele permaneça amorfo. No entanto, esta etapa não foi realizada no presente trabalho para as amostras que se encontravam amorfas (apenas a amostra pseudo-hexagonal foi calcinada), e ainda assim obteve-se rendimentos similares, com menores quantidades de catalisador, resultando em cerca de 17% a menos de conversão, utilizando uma temperatura mais baixa e 20 vezes menos catalisador. Isso pode indicar que esses sítios catalíticos já podem estar ativados devido ao aquecimento por micro-ondas, que foi a principal diferença no preparo da amostra, uma vez que os autores utilizaram óxido de nióbio(V) comercial. No entanto, são necessárias mais pesquisas para confirmar tal afirmação.

#### 4. CONCLUSÃO

O catalisador amorfo favoreceu mais a reação do ácido oleico com o etanol do que a amostra cristalina, o que pode ser atribuído à maior quantidade de sítios ativos que o material amorfo possui, além do fato de os catalisadores apresentarem uma superfície de contato maior do que o óxido de nióbio(V) pseudo-hexagonal utilizado no trabalho. Isso está em conformidade com relatos anteriores encontrados na literatura. Quando o material amorfo em questão está dopado com lantânio, observa-se um pequeno aumento em sua taxa de conversão.

Ao comparar com relatos na literatura, há indícios de que ocorre uma alteração nos sítios catalíticos do óxido de nióbio(V), que são ativados após a síntese quando este é produzido por aquecimento de micro-ondas. Contudo, essa é uma hipótese, e são necessárias mais pesquisas para confirmar tal afirmação.

## 5. AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – Brasil (FAPESP), processo 19/11477-9, e com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

## 6. REFERÊNCIAS

1. Matsuda S, Kato A. Titanium oxide based catalysts - a review. *Appl Catal.* 1983 Nov;8(2):149-165. doi: 10.1016/0166-9834(83)80076-1
2. Sani YM, Daud WMAW, Abdul Aziz AR. Activity of solid acid catalysts for biodiesel production: A critical review. *Appl Catal A: General.* 2014 Jan;470:140-61. doi: 10.1016/j.apcata.2013.10.052
3. Zabeti M, Wan Daud WMA, Aroua MK. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. *Fuel Process Technol.* 2009 Jun;90(6):770-7. doi: 10.1016/j.fuproc.2009.03.010
4. Meille V. Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces. *Appl Catal A: General.* 2006 Nov;315:1-17. doi: 10.1016/j.apcata.2006.08.031
5. Atadashi IM, Aroua MK, Abdul Aziz AR, Sulaiman NMN. The effects of catalysts in biodiesel production: A review. *J Ind Eng Chem.* 2013 Jan;19(1):14-26. doi: 10.1016/j.jiec.2012.07.009
6. Reetz MT. Witnessing the birth of directed evolution of stereoselective enzymes as catalysts in organic chemistry. *Adv Synth Catal.* 2022 Jul;364(19):3326-35. doi: 10.1002/adsc.202200466
7. Li C-J, Chen L. Organic chemistry in water. *Chem Soc Rev.* 2006 Nov;35(1):68-82. doi: 10.1039/B507207G
8. Vivier L, Duprez D. Ceria-based solid catalysts for organic chemistry. *ChemSusChem.* 2010 Jun;3(6):654-78. doi: 10.1002/cssc.201000054
9. Sorella GL, Strukul G, Scarso A. Recent advances in catalysis in micellar media. *Green Chem.* 2015 Feb;17(2):644-83. doi: 10.1039/C4GC01368A
10. Kozhevnikov IV. Advances in catalysis by heteropolyacids. *Russ Chem Rev.* 1987 Sep;56(9):811. doi: 10.1070/RC1987v056n09ABEH003304
11. Raspolli Galletti AM, Pampaloni G. Niobium complexes as catalytic precursors for the polymerization of olefins. *Coord Chem Rev.* 2010 Mar;254(5):525-36. doi: 10.1016/j.ccr.2009.07.026
12. Kang S, Miao R, Guo J, Fu J. Sustainable production of fuels and chemicals from biomass over niobium based catalysts: A review. *Catal Today.* 2021 Aug;374:61-76. doi: 10.1016/j.cattod.2020.10.029
13. Batalha DC, da Silva MJ. Biodiesel production over niobium-containing catalysts: A review. *Energies.* 2021 Jan;14(17):5506. doi: 10.3390/en14175506
14. Henrique Arpini B, de Andrade Bartolomeu A, Kleber Z, Andrade C, Carlos da Silva-Filho L, Lacerda V. Recent advances in using niobium compounds as catalysts in organic chemistry. *Curr Org Synth.* 2015 Oct;12(5):570-83. doi: 10.2174/157017941205150821125817
15. Tanabe K, Okazaki S. Various reactions catalyzed by niobium compounds and materials. *Appl Catal A: General.* 1995 Dec;133(2):191-218. doi: 10.1016/0926-860X(95)00205-7
16. Ziolk M, Sobczak I. The role of niobium component in heterogeneous catalysts. *Catal Today.* 2017 May;285:211-25. doi: 10.1016/j.cattod.2016.12.013
17. Nowak I, Ziolk M. Niobium compounds: Preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis. *Chem Rev.* 1999 Dec;99(12):3603-24. doi: 10.1021/cr9800208
18. Ziolk M. Niobium-containing catalysts—the state of the art. *Catal Today.* 2003 Feb;78(1):47-64. doi: 10.1016/S0920-5861(02)00340-1
19. Tanabe K. Catalytic application of niobium compounds. *Catal Today.* 2003 Feb;78(1):65-77. doi: 10.1016/S0920-5861(02)00343-7
20. Tanabe K. Application of niobium oxides as catalysts. *Catal Today.* 1990 Oct;8(1):1-11. doi: 10.1016/0920-5861(90)87003-L
21. Shafer MW, Roy R. The polymorphism of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Z Kristallogr - Cryst mater.* 1958 Dec;110(1-6):241-8. doi: 10.1524/zkri.1958.110.16.241
22. Rani RA, Zoolfakar AS, O'Mullane AP, Austin MW, Kalantar-Zadeh K. Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: Fundamental properties, synthesis methods and applications. *J Mater Chem A.* 2014 Sep;2(38):15683-703. doi: 10.1039/C4TA02561J
23. Ferraz NP, Nogueira AE, Marcos FCF, Machado VA, Rocca RR, Assaf EM, et al. CeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> photocatalysts for degradation of organic pollutants in water. *Rare Met.* 2020 Mar;39(3):230-40. doi: 10.1007/s12598-019-01282-7
24. Pereira RR, Aquino FT, Ferrier A, Goldner P, Gonçalves RR. Nanostructured rare earth doped Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: Structural, optical properties and their correlation with photonic applications. *J Lumin.* 2016 Feb;170:707-17. doi: 10.1016/j.jlumin.2015.08.068

25. Brandão RF, Quirino RL, Mello VM, Tavares AP, Peres AC, Guinhos F, et al. Synthesis, characterization and use of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> based catalysts in producing biofuels by transesterification, esterification and pyrolysis. *J Braz Chem Soc.* 2009;20:954-66. doi: 10.1590/S0103-50532009000500022
26. Banchemo M, Gozzelino G. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-catalyzed kinetics of fatty acids esterification for reactive distillation process simulation. *Chem Eng Res Des.* 2015 Aug;100:292-301. doi: 10.1016/j.cherd.2015.05.043
27. Aranda DAG, Gonçalves JA, Peres JS, Ramos ALD, Melo Jr CAR, Antunes OAC, et al. The use of acids, niobium oxide, and zeolite catalysts for esterification reactions. *J Phys Org Chem.* 2009;22(7):709-16. doi: 10.1002/poc.1520
28. Zhou Y, Niu S, Li J. Activity of the carbon-based heterogeneous acid catalyst derived from bamboo in esterification of oleic acid with ethanol. *Energy Convers Manag.* 2016 Apr;114:188-96. doi: 10.1016/j.enconman.2016.02.027
29. Moreira JDBD, Souza PHCD, Silva ICDS, Araújo RCS, Corgozinho CNC, de Rezende DB. Uso de compostos de nióbio como catalisadores na produção de biocombustíveis: Uma revisão. *J Eng Exact Sci.* 2022 Jan;8(1):13417-30e. doi: 10.18540/jcecvl8iss1pp13417-01-30e
30. Alves LR, Carriello GM, Pegoraro GM, Fernandes Filho J. A utilização de óleos vegetais como fonte de polióis para a síntese de poliuretano: uma revisão. *Disciplinarum Scientia | Naturais e Tecnológicas.* 2021 Jul;22(1):99-118. doi: 10.37779/nt.v22i1.3711
31. de Araújo Gonçalves J, Ramos ALD, Rocha LLL, Domingos AK, Monteiro RS, Peres JS, et al. Niobium oxide solid catalyst: Esterification of fatty acids and modeling for biodiesel production. *J Phys Org Chem.* 2011;24(1):54-64. doi: 10.1002/poc.1701
32. Pan J, Du W, Liu Y, Cheng Y, Yuan S. Lanthanum-doped CuMn composite oxide catalysts for catalytic oxidation of toluene. *J Rare Earths.* 2019 Jun;37(6):602-8. doi: 10.1016/j.jre.2018.10.004
33. Boudjeloud M, Boulahouache A, Rabia C, Salhi N. La-doped supported Ni catalysts for steam reforming of methane. *Int J Hydrog Energy.* 2019 Apr;44(20):9906-13. doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.01.140
34. Ge S, Jia H, Zhao H, Zheng Z, Zhang L. First observation of visible light photocatalytic activity of carbon modified Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanostructures. *J Mater Chem.* 2010 Mar;20(15):3052-8. doi: 10.1039/B923586H
35. Pegoraro GM, Mourato AS, Carriello GM, Mambrini GP. Use of FTIR for preliminary analysis of the Conversion rate of oleic acid to ethyl oleate. *Disciplinarum Scientia | Naturais e Tecnológicas.* 2022 Oct;23(2):85-97. doi: 10.37779/nt.v23i2.4209
36. Kong W, Li K, Hu J. Immersion corrosion behavior, electrochemical performance and corrosion mechanism of subsonic flame sprayed FeCoCrMoSi amorphous coating in 3.5% NaCl solution. *International J Hydrog Energy.* 2022 Feb;47(10):6911-23. doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.12.039
37. Woo HJ, Ahn JH, Kim CP, Choi DH, Kim S, Lee BW. Effect of the particle size classification of FeSiCrB amorphous soft magnetic composites to improve magnetic properties of power inductors. *J Non Cryst Solids.* 2022 Feb;577:121309. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2021.121309
38. Khond A, Adil S, Guruvidyathri K, Murty BS, Majumdar B, Bhatt J, et al. Kinetics and phase formation during crystallization of Hf<sub>64</sub>Cu<sub>18</sub>Ni<sub>18</sub> amorphous alloy. *Phase Transit.* 2021 Feb;94(2):110-21. doi: 10.1080/01411594.2021.1900848
39. Yu J, Zhang H, Lin Y, Shen J, Xie Y, Huang X et al. Amorphous phosphorus chalcogenide as an anode material for lithium-ion batteries with high capacity and long cycle life. *J Energy Chem.* 2022 May;68:658-68. doi: 10.1016/j.jechem.2021.11.028
40. Leindecker GC, Alves AK, Bergmann CP. Synthesis by electrospinning and characterization of niobium pentoxide (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) fibers. *Estudos Tecnol Eng.* 2013 Dec;9(2):102-110. doi: 10.4013/ete.2013.92.05
41. Yun S, Xing T, Han F, Shi J, Wang Z, Fan Q, et al. Enhanced direct interspecies electron transfer with transition metal oxide accelerants in anaerobic digestion. *Bioresour Technol.* 2021 Jan;320:124294. doi: 10.1016/j.biortech.2020.124294
42. Carim AH, Rohrer GS, Dando NR, Tzeng S-Y, Rohrer CL, Perrotta AJ. Conversion of diasporite to corundum: A new  $\alpha$ -alumina transformation sequence. *J Am Ceram Soc.* 1997 ;80(10):2677-80. doi: 10.1111/j.1151-2916.1997.tb03171.x
43. Yang W, Gao F, Wang H, Cheng X, Xie Z, Xing F et al. Hollow alumina microsphere chain networks. *J Am Ceram Soc.* 2009;92(1):280-2. doi: 10.1111/j.1551-2916.2008.02867.x
44. Soares MRN, Leite S, Nico C, Peres M, Fernandes AJS, Graça MPF, et al. Effect of processing method on physical properties of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *J Eur Ceram Soc.* 2011 Apr;31(4):501-6. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.10.024
45. Antonelli E, Bernardi MIB, Hernandez AC. Pós nanométricos de BaZrO<sub>3</sub>: Preparação e caracterização de cerâmicas. *Cerâmica.* 2005 Dec;51:430-5. doi: 10.1590/S0366-69132005000400019
46. Soares VKS, Gomes MA, da Silva RS, Macedo ZS, Hayasi CH. Produção de nanopartículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizando água de coco maduro (coco seco). *Cerâmica.* 2013 Mar;59:160-4. doi: 10.1590/S0366-69132013000100019



47. Casagrande MC, Sartor MN, Gomes V, Della VP, Hotza D. Reaproveitamento de resíduos sólidos industriais: Processamento e aplicações no setor cerâmico. *Cerâmica Ind.* 2008 Jan-Abr;13(1-2):34-42.
48. Goldsmith BR, Peters B, Johnson JK, Gates BC, Scott SL. Beyond ordered materials: Understanding catalytic sites on amorphous solids. *ACS Catal.* 2017 Nov;7(11):7543-57. doi: 10.1021/acscatal.7b01767