**Catalisadores de Óxido de Nióbio sulfatado para a produção de biodiesel: efeito do agente sulfatante**

**Vitor Francisco dos Santos1,2, Thalita Takayama2, Carla Rhaira Teófilo1,2, Vinícius de Macedo2, Ernesto Antônio Urquieta-González3, Cristiane Alves Pereira2, Zuy Maria Magriotis2\***

*1 Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Departamento de Química, Instituto de Ciências Naturais, Universidade Federal de Lavras, Lavras/MG, Brasil.*

*2 Laboratório de Catálise e Biocombustíveis, Departamento de Engenharia, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Lavras, Lavras/MG, Brasil.*

3 Laboratório de Adsorção e Catálise Aplicada, Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos/SP, Brasil

*\*e-mail: zuy@ufla.br*

**Resumo/Abstract**

RESUMO - A substituição dos combustíveis fósseis por biocombustíveis tem atraído atenção por enfrentar os desafios globais associados à crise energética e ambiental. Neste processo, catalisadores desempenham papel crucial e a busca de novos catalisadores, com características que atendam aos requisitos, tem ganhado destaque. Desta forma, o objetivo desse trabalho foi avaliar o efeito do agente sulfatante na atividade do óxido de nióbio (NbO) na reação de esterificação de ácido oleico para a produção de biodiesel. Os catalisadores foram preparados a partir de ácido de nióbio, Nb2O5.nH2O (NbA), e os agentes sulfatantes utilizados foram o H2SO4 (SNbA) e (NH4)2SO4 (SSNbA). A reação foi conduzida a 100º C, 3% de catalisador e razão molar ácido oleico /metanol de 1:15. Análises de DRX mostraram que o SSNbA apresentou cristalinidade superior ao SNbA e o NbO. Dados de FTIR possibilitaram observar os grupos sulfatos presentes no SNbA e SSNbA. O SNbA apresentou maior acidez, por outro lado, a sulfatação utilizando o (NH4)2SO4 acarretou um aumento na atividade do NbO em 30%.

*Palavras-chave: nióbio, biocombustíveis, esterificação.*

ABSTRACT - The replacement of fossil fuels by biofuels has attracted attention for facing the global challenges associated with the energy and environmental crisis. In this process, catalysts play a crucial role and the search for new catalysts, with characteristics that meet the requirements, has gained prominence. Thus, the objective of this work was to evaluate the effect of the sulfating agent on the activity of niobium oxide (NbO) in the esterification reaction of oleic acid for the production of biodiesel. The catalysts were prepared from niobium acid, Nb2O5.nH2O (NbA) and the sulfate agents used were H2SO4 (SNbA), and (NH4)2SO4 (SSNbA). The reaction was carried out at 100ºC, 3% catalyst and oleic acid/methanol molar ratio of 1:15. XRD analysis showed that SSNbA presented superior crystallinity than SNbA and NbO. FTIR data made it possible to observe the sulfate groups present in SNbA and SSNbA. NbA showed higher acidity. Sulfation using (NH4)2SO4 led to an increase in NbO activity by 30%.

*Keywords: niobium, biofuels, esterification.*

## Introdução

Os biocombustíveis surgiram como uma alternativa aos combustíveis fósseis, por serem produzidos a partir de fontes renováveis, e a cada ano vêm ganhando espaço na matriz energética mundial e, principalmente, na brasileira (1, 2).

O biodiesel é um importante biocombustível constituído majoritariamente por éteres alquílicos, obtido por meio da transesterificação de triglicerídeos ou da esterificação de ácidos graxos, na presença de um álcool de cadeia curta, normalmente o metanol e um catalisador ácido (3, 4).

Atualmente, o processo mais utilizado para a produção de biodiesel se dá pela reação de esterificação, via catálise homogênea, que apresenta excelente rendimento. No entanto, o processo apresenta algumas desvantagens tais como problemas de corrosão nos equipamentos e necessidade da lavagem do biodiesel para remoção do catalisador, o que resulta na geração de resíduos e a perda de biodiesel (1-6). Por este motivo, catalisadores ácidos sólidos vêm sendo avaliados como uma alternativa ambientalmente amigável para a produção de biodiesel, por oferecer uma melhor separação do produto formado, o que elimina a etapa de lavagem, reduz as perdas e oferece a vantagem de ser reutilizado (2-4).

Em catálise heterogênea, a acidez é um dos fatores fundamentais na definição da velocidade e seletividade de uma reação química (7) e, dentre os vários sólidos superácidos estudados para a reação de esterificação, destacam-se os óxidos de metais de transição sulfatados tais como SO42-/SiO2-TiO2 (8), SO42-/ZrO2 (9, 10), SO42-/La2O3 (3) e SO42-/Nb2O5 (11).

Os catalisadores à base de nióbio exibem atividade catalítica eficaz em reações como de hidrogenação, oxidação, craqueamento. Eles apresentam alta estabilidade térmica e química, o que confere a manutenção da atividade do catalisador por mais tempo, reduzindo os custos de produção e aumentando a sustentabilidade do processo (12). Além disso, são especialmente ativos na esterificação de ácidos graxos livres presentes em óleos vegetais e gorduras animais devido à uma característica importante desses materiais: a presença de sítios ácidos de Brønsted e Lewis (7, 12). Tais sítios ácidos apresentam uma alta afinidade pelo grupo carboxílico presente nos ácidos graxos, permitindo que ocorra a reação de esterificação com maior eficiência (11, 12).

Com a expectativa de melhorar o desempenho de catalisadores à base de Nb na reação de esterificação, existem formas aprimorar sua característica de acidez ancorando sobre sua superfície certos grupos funcionais. Por exemplo, o óxido de nióbio tem sua acidez aumentada quando ligado a um grupo sulfato, uma vez que, devido ao efeito indutor exercido pelo ânion sulfato, é formado um sítio ácido de Lewis ancorado a um cátion metálico, o qual é vizinho de um sítio ácido de Brønsted (11).

Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo avaliar a esterificação entre ácido oleico e metanol sobre óxido de nióbio modificado pela incorporação de grupos sulfato utilizando H2SO4 ou (NH4)2SO4 como precursores.

## Experimental

*Síntese dos catalisadores*

O óxido de nióbio (NbO) foi sintetizado a partir do tratamento térmico em atmosfera estática a 500 °C por 5 h com taxa de aquecimento de 7,5 °C min-1 do ácido de nióbio Nb2O5.nH2O – NbA (CBMM). Os óxidos sulfatados foram preparados empregando uma solução 3 mol L-1 de H2SO4 (Sigma-Aldrich) (SNbA) ou de (NH4)2SO4 (Vetec) (SSNbA), em temperatura de 25 °C e tempo de agitação de 24 h.

*Caracterizações*

As fases cristalinas presentes nos materiais foram identificadas por Difratometria de Raios X (DRX), com 2θ de 5° a 80°, com velocidade do goniômetro de 2 ° min-1 em equipamento Rigaku (Miniflex) empregando radiação Cu-kα que apresenta comprimento de onda de 0,15406 nm, tensão de 40 kV e corrente de 40 mA.

Os grupos funcionais presentes nos materiais foram identificados por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) por reflectância total atenuada (ATR), na região de 1300 a 400 cm-1, com resolução de 4 cm-1 e 256 scans em um Bruker Vertex 70V equipado com um detector DLaTGS.

A acidez dos catalisadores foi estimada por meio de titulação ácido-base simples. Para isso, 100 mg do material foram mantidos sob agitação com 20 mL de NaOH 0,01 mol L-1 por 4 h. Decorrido este período, a mistura foi centrifugada e uma alíquota de 10 mL do sobrenadante foi titulada com HCl 0,01 mol L-1.

*Avaliação dos catalisadores*

Os testes catalíticos foram conduzidos utilizando do ácido oleico (Sigma-Aldrich) como molécula modelo e metanol (Merck). Os experimentos foram realizados em batelada, em um reator cilíndrico de vidro de volume igual a 20 mL, fechado e sob agitação constante, na temperatura de 100ºC, utilizando 3% de catalisador em relação a massa de ácido oleico e razão molar ácido oleico/metanol 1:15. Para todas as reações o volume de metanol foi 2,5 mL. O tempo reacional foi fixado em 4 h. O reator foi aquecido por meio de banho de óleo de silicone e, após o tempo reacional, foi resfriado em banho de gelo por 15 min. Alíquotas de 10 µL de amostra eram diluídas em 1 mL de hexano (Macron), juntamente com 50µL de tricaprilina (Sigma-Aldrich) 1 g L-1, padrão interno. A identificação do oleato de metila foi realizada por cromatografia em fase gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID) em um cromatógrafo Agilent Technology 7890, utilizando uma coluna capilar HP-5 Agilent (30 m x 0,320 mm x 0,25 µm), com fase polar 5% fenil metil siloxano e hélio como gás de arraste.

A conversão do ácido oleico (X) foi calculada por meio da área dos picos de éster de acordo com a eq. (1):

$X= \left(1-\frac{N\_{Totalester}-N\_{Finalester}}{N\_{Totalester}}\right)x 100$ (1)

Em que NTotalester é o número total de mols de éster formado de acordo com a estequiometria da reação e NFinalester é o número de mols de éster formado no final da reação quantificado por GC/FID.

## Resultados e Discussão

Na Figura 1 estão dispostos os difratogramas de raios X obtidos para as amostras NbA, NbO, SNbA e SSNbA. O DRX obtido para o NbO é característico de materiais amorfos, uma vez que não apresenta picos de difração, mas um sinal largo e de baixa intensidade com máximo em torno de 28º 2θ. Os difratogramas de raios X obtido para o NbO e SSNbA apresentaram padrão de difração característico do óxido de nióbio com sistema cristalográfico pseudohexagonal com picos de difração em 22,6º, 28,5º, 36,7º, 46,1º, 50,5º e 55,5º, correspondente aos planos cristalográficos (001), (180), (181), (002), (380) e (182) (14, 15). A cristalização do SSNbA ocorreu devido ao tratamento térmico realizado a 500 ºC levando a formação da estrutura pseudohexagonal. O SNbA apresentou menor cristalinidade se comparado ao SSNbA, apesar de ter apresentado picos de baixa intensidade característicos do óxido de nióbio pseudohexagonal. A baixa cristalinidade do SNbA pode estar associada ao precursor empregado na sulfatação, uma vez que as condições de síntese e de tratamento térmico foram as mesmas. A utilização do H2SO4 como precursor do sulfato pode ter contribuído para a baixa cristalização do SNbA. Resultado semelhante foi obtido por Rocha e colaboradores para o óxido sulfatado com solução de H2SO4 (16).

**Figura 1.** Difratogramas de Raios X obtidos para NbA, SNbA e SSNbA

Na Figura 2 estão apresentados os espectros obtidos na região do infravermelho para o ácido de nióbio, óxido de nióbio e seus respectivos óxidos sulfatados. Os espectros do NbO, assim como do SNbA e o do SSNbA, apresentam bandas correspondentes ao óxido de nióbio. A bandas em torno de 900 cm-1 correspondem ao estiramento das ligações Nb=O (17) e de 600 a 800 cm-1, ao estiramento de ligações Nb-O-Nb (18). Quanto aos óxidos sulfatados é possível notar que o sulfato apresenta absorção na região de 1000 e 1300 cm-1, evidenciado por bandas de baixa intensidade nessa região. As bandas em torno de 1236 cm-1 correspondem ao estiramento simétrico de ligações S=O (19). Na região de 950 a 1250 cm-1 são esperados alguns picos discretos que podem ser relacionados ao modo vibracional das ligações S-O (19).

 **Figura 2.** Espectros de FTIR das amostras NbA, NbO, SNbA e SSNbA

Na Figura 3 são apresentados os resultados obtidos pela análise de acidez por titulação ácido-base das amostras. A ordem decrescente de acidez dos materiais foi: NbA > SNbA > SSNbA > NbO. A acidez do NbA está associada à presença de grupos hidroxila (OH) os quais atuam como sítios ácidos de Brønsted (20). A perda da acidez no NbO em relação ao NbA é devido ao tratamento térmico do NbA acima de 300 ºC ocasionar uma redução dos sítios ácidos de Brønsted, em razão da perda dos grupos OH na forma de água (15, 20).

**Figura 3.** Acidez obtida por titulação ácido-base

É reportado que a sulfatação pode causar aumento da acidez dos óxidos metálicos devido à formação de grupos hidroxila que, como já apontado, atuam como sítios ácidos de Brønsted (20). A partir da Figura 3 se observa que houve um aumento da acidez do NbO, sendo em maior proporção na amostra SNbA preparada com o precursor de sulfato H2SO4 em relação a amostra SSNbA, preparada com (NH4)2SO4. A diferença observada pode estar associada ao fato de que o ancoramento de grupos sulfato ao NbO pode ter ocorrido de forma mais pronunciada quando o H2SO4 foi empregado como precursor de sulfato.

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados obtidos para a conversão do ácido oleico em oleato de metila para os catalisadores estudados. Observa-se que a conversão do NbO foi inferior à conversão obtida pelo NbA, o que pode ser atribuído à diminuição da acidez, conforme apresentado na Figura 3.

**Tabela 1.** Conversão do ácido Oleico em oleato de metila

|  |  |
| --- | --- |
| **Catalisador** | **Conversão Oleato de metila (%)** |
| NbA | 77,0 |
| NbO | 72,4 |
| SNbA | 74,3 |
| SSNbA | 92,8 |

Ao se comparar os catalisadores NbO com SNbA e SSNbA, nota-se que o efeito da sulfatação sobre a conversão de oleato de metila também foi positivo. A esterificação sobre as amostras sulfatadas apresentou um aumento de 72,4% (NbO) para 74,3% e 92,8% para SNbA e SSNbA, respectivamente. Entretanto, em relação às amostras sulfatadas, nota-se que, apesar da menor acidez, o SSNbA, preparado a partir a partir de (NH4)2SO4, apresentou maior conversão do ácido oleico do que SNbA, preparado a partir de H2SO4. No trabalho de Sturt e colaboradores (11) a acidez verificada por dessorção de NH3 à temperatura programada para o ácido nióbico e para o óxido de nióbio sulfatado com ácido sulfúrico foram similares. Por outro lado, a conversão do ácido oleico foi maior para o óxido de nióbio sulfatado. De acordo com os autores, este resultado está associado à maior proporção de sítios ácidos de Brønsted para o óxido sulfatado se comparado com o ácido nióbico (11).

É reportado que a acidez dos óxidos sulfatados é atribuída à presença de sítios de Brønsted próximos aos sítios de Lewis (Figura 4). Esta interação pode aumentar a força dos sítios ácidos de Brønsted favorecendo a reação de esterificação (11). Além dos sítios ácidos de Brønsted, os sítios ácidos de Lewis presentes nos materiais sulfatados também apresentam função importante na reação de esterificação (4, 6).



**Figura 4.** Representação da superfície do óxido de nióbio sulfatado. Adaptado de (21).

Diante deste resultado, com respeito à comparação entre o desempenho dos catalisadores NbO, SNbA e SSNbA fica evidente a necessidade de entender as características de natureza, força e distribuição dos sítios ácidos nestes materiais, bem como comparar a natureza desses sítios ácidos com aqueles observados para o NbA. Em adição, é importante estudar e comparar o desempenho dos catalisadores quanto à permanência dos grupos sulfato em sua superfície, em ciclos de reuso e ensaios de estabilidade. De todo modo, os resultados de esterificação entre ácido oleico e metanol sugerem que não somente a acidez total dos catalisadores influencia na sua atividade, mas sim outros efeitos que devem ser identificados e estudados.

## Conclusões

A aplicação de diferentes agentes sulfatantes foi eficiente para a sulfatação do óxido de nióbio, uma vez que, por meio da espectroscopia na região do infravermelho foi possível identificar nos materiais SNbA e SSNbA bandas correspondes ao grupo sulfato.

Além disso, notou-se influência do agente sulfatante sobre as características físico-químicas e na esterificação do ácido oleico. Dados de difratometria de raios X revelaram que o SNbA apresentou menor cristalinidade se comparado ao SSNbA, o que pode estar relacionado a uma desorganização da estrutura cristalina pela presença de H2SO4. O SNbA apresentou maior acidez que o SSNbA. Entretanto, no teste catalítico, o SSNbA apresentou maior conversão do ácido oleico, o que sugere que o catalisador apresenta uma melhor relação entre os números de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, favorecendo a reação de esterificação.

Sendo assim, o óxido de nióbio sulfatado com (NH4)2SO4 mostra-se promissor para utilização como catalisador ácido para a esterificação heterogênea do ácido oleico.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPEMIG, CNPq e CAPES pelo suporte financeiro; ao Laboratório Multiusuário de Análises Instrumentais da UFLA pelas análises cromatográficas e de FTIR, ao LACAp-CPqMAE/UFSCar pela colaboração nas análises de DRX e à CBMN pela amostra de ácido de nióbio.

## Referências

1. C. O. P. Teixeira; K. C. N. R. Pedro; T. L. A. P. Fernandes; C. A. Henriques; F. M. Z. Zotin, *Chem. Eng. Commun*. **2019**, 206, 169–181.
2. R. F. Resende; S. S. Vieira; N. A. V. Santos; A. Fernandes; M. F. Ribeiro; Z. M. Magriotis, *Catal. Today* **2020**, 344, 150-157.
3. S. S. Vieira; Z. M. Magriotis; N. A. V. Santos; A, A. Saczk; C. E. Hori; P. A. Arroyo, *Bioresource Technol*. **2013**, 133, 248-255.
4. S. S. Vieira; I. Graça; A. Fernandes; J. M. F. M. Lopes; M. F. Ribeiro; Z. M. Magriotis, *Micro. Meso. Mat.* **2018**, 270, 189-199.
5. C. D. Prates; F. C. Ballotin; H. Limborço; J. D. Ardisson; R. M. Lago; A. P. C. Teixeira, *Appl. Catal. A-Gen*. **2020**, 600, 117624.
6. S. S. Vieira; Z. M. Magriotis; I. Graça; A. Fernandes; M. F. Ribeiro; J. M. F. M. Lopes; S. M. Coelho; N. A. V. Santos; A. A. Saczk, *Catal. Today* **2017**, 279, 267-273.
7. K-I. Shimizu; S. Siddiki; A. Rashed; T. Ali; P. Toyao; M. Hirunsit; M. Ehara; Md. Rashed, *Chem. Cat. Chem.* **2019**, 11, 383-396
8. K. Al‑Qaysi; H. Nayebzadeh; N. Saghatoleslami, *J. Inorg. Organomet*. *P*. **2020**, 30, 3999-4013.
9. Y. Luo; Z. Mei; N. Liu; H. Wang; C. Han; S. He, *Catal. Today* **2017**, 298, 99-108.
10. J. C. Juan; J. Zhang; Y. Jiang; W. Cao; M. A. Yarmo, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2007**, 272, 91-95.
11. N. R. M. Sturt; S. S. Vieira; F. C. C. Moura, *J. Environ. Chem. Eng*. **2019**, 7, 102866.
12. S. Kang; R. miao; J. Guo; J. Fu, *Catal. Today* **2021**, 374, 61-76.
13. J. B. G. Filho; G. H. M. Gomes; I. F. Silva; R. D. F. Rios; H. F. V. Victoria; K. Krambrock; M. C. Pereira; L. C. A. Oliveira, Chem. Eng. J. **2022**, 450, 137935.
14. A. T. Y. Wolek; M. A. Ardagh; H. N. Pham; S. Alayoglu; A. K. Datye; J. M. Notestein, *J. Catal.* **2021**, 394, 387-396.
15. A. S. Rocha; G. C. Costa; P. Tamiasso-Martinhon; C. Sousa; A. B. Rocha, *Mat. Chem. and Phys*. **2017**, 186, 138-145.
16. K. Ibrahim; B. Nadeem; Q. Ahsanulhaq, *ACS Appl. Energ. Mater*. **2019**, 2, 607-615.
17. M. I. Ghouri; E. Ahmed, *Ceram. Int*. **2019**, 45, 23196-23202.
18. G. Sundaresan; R. J. J. Abraham; V. R. Appa; R. B. Narendra; V. Govind; F. M. Meti, *J. Food Sdci. Tech*. **2018**, 55, 3439-3445.
19. L. L. Rade; C. O. T. Lemos; M. A. S. Barrozo; R. M. Ribas; R. S. Monteiro; C. E. Hori, *Renew. Energ.* **2018**, 115, 208-216.
20. C. C. Li; J. Dou; L. Chen; J. Lin; H. C. Zeng. *Chem. Cat. Chem*. **2012**, 10, 1675-1682.