

PRODUÇÃO DE ÁCIDO LÁTICO A PARTIR DO GLICEROL EM MEIO BÁSICO COM CATALISADORES DE Cu/MgO, Cu/Al₂O₃ E Cu/ZnO

ARTHUR B. F. MOREIRA¹, ROBINSON L. MANFRO¹, NIELSON F. P. RIBEIRO¹, MARIANA M. V. M. SOUZA¹

¹Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química - EQ/UFRJ
E-mail para contato: robinson@eq.ufrj.br

RESUMO - A demanda crescente por biodiesel tem gerado um enorme excedente de glicerol no mercado nacional e mundial e isto tem impulsionando diversas pesquisas visando a transformação do glicerol em produtos de maior importância industrial. O ácido lático possui vasta aplicação na indústria, e a transformação hidrotérmica do glicerol a ácido lático apresenta-se como uma alternativa ao processo convencional de produção, assim como uma alternativa para o uso do glicerol. Neste trabalho foi investigado a produção de ácido lático a partir do glicerol em meio básico, utilizando catalisador de Cu suportado em MgO, Al₂O₃ e ZnO em sistema reacional de fluxo contínuo. As condições reacionais empregadas foram de 240 °C, 35 atm, WHSV de 2 h⁻¹, solução 10 vol.% de glicerol e razão molar de NaOH/glicerol de 1, 0,75 e 0,5. Os resultados apresentaram elevada conversão do glicerol (95 %) com rendimento e seletividade a ácido lático acima dos 80 e 90 %, respectivamente, utilizando o catalisador Cu/MgO.

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel é normalmente produzido através do processo de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais, tendo o glicerol como principal subproduto. A produção de uma tonelada de biodiesel resulta em cerca de 110 kg de glicerol bruto ou 100 kg de glicerol puro (Adhikari *et al.*, 2008). Segundo dados da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) em 2013 a produção brasileira de biodiesel (B100) foi de 2,9 milhões m³ gerando aproximadamente 290.000 m³ de glicerina, provocando um excedente de glicerina no mercado brasileiro. É esperado que a produção brasileira de biodiesel (B100) cresça ainda mais devido a adição compulsória de biodiesel no óleo diesel.

A conversão catalítica de glicerol a produtos químicos renováveis vem sendo ativamente pesquisada (Zhou *et al.*, 2008). O glicerol é uma matéria-prima bastante versátil para a produção de uma variedade de produtos químicos, polímeros e combustíveis. Alguns dos processos descritos na literatura incluem polimerização; esterificação para produzir aditivos para combustíveis como octano; desidratação para produção de acroleína, um importante intermediário na manufatura de polímeros; oxidação seletiva a dihidroxiacetona, um versátil composto extensivamente utilizado como ingrediente cosmético, entre outros (Checa *et al.*, 2012). Além disso, a transformação catalítica do glicerol com diferentes metais sob atmosfera de hidrogênio ou em atmosfera inerte pode levar a uma ampla faixa de produtos químicos (Balaraju *et al.*, 2009; Nakagawa *et al.*, 2010).

A transformação hidrotérmica do glicerol a ácido láctico apresenta-se como uma alternativa ao processo convencional de produção de ácido láctico através da rota fermentativa, assim como uma alternativa para o uso do glicerol obtido no processo de produção de biodiesel. Além disso, por questões ambientais, alguns pesquisadores apontam para uma demanda crescente de ácido láctico, por se tratar de uma matéria-prima para a produção de um polímero biodegradável (PLA- poli ácido láctico) (Shen *et al.*, 2009).

O trabalho pioneiro que mostrou ser possível produzir ácido láctico a partir do glicerol foi apresentado por Kishida *et al.* (2005). Neste trabalho, uma mistura de água e glicerol foi convertida em ácido láctico em regime de batelada, empregando-se NaOH ou KOH como catalisador em temperaturas em torno de 300 °C. Após 90 minutos de reação, utilizando 1,25 M de NaOH ou KOH e solução de 0,33 M de glicerol o rendimento de ácido láctico foi maior que 90 % (% mol) com 100 % de conversão do glicerol.

O objetivo deste trabalho é investigar a produção de ácido láctico a partir do glicerol em meio alcalino, utilizando catalisador de cobre suportado em MgO, Al₂O₃ e ZnO em sistema reacional de fluxo contínuo e avaliar o efeito de diferentes razões molares de NaOH/Glicerol sobre o rendimento e a seletividade a ácido láctico. O emprego de três diferentes suportes catalíticos tem como objetivo avaliar o efeito do suporte no desempenho das reações.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores de cobre suportado (Cu/MgO, Cu/Al₂O₃ e Cu/ZnO) foram preparados através da metodologia de impregnação úmida com 20 % em massa de CuO. Os suportes catalíticos MgO e ZnO foram preparados a partir dos respectivos nitratos metálicos, os quais foram calcinados a 500 °C durante 3 h, a fim de obter a forma óxida. Já a γ -alumina (Al₂O₃) encontra-se na forma de óxido, o qual também foi calcinado a 500 °C por 3 h. Uma quantidade apropriada de nitrato de cobre, calculada a fim de obter 20 % em peso de óxido de cobre no catalisador calcinado, foi solubilizada em 80 mL de água destilada e deionizada. Esta solução foi adicionada a um balão que já continha o suporte a ser impregnado. A água foi removida em um evaporador rotativo TECNAL TE – 211. O balão contendo a solução de nitrato de cobre e os respectivos suportes foram mantidos em rotação por 1 h para homogeneização da mistura, e em seguida a mistura foi aquecida até 80 °C, iniciando-se então o vácuo para a evaporação da água. Ao término desta etapa de impregnação, as amostras foram secas em estufa a 110 °C durante 12 h e posteriormente foram calcinadas a 500 °C por 3 h a uma taxa de 10 °C.min⁻¹ sob fluxo de ar (60 mL.min⁻¹).

2.2. Caracterização dos Catalisadores

Para determinação da composição química dos catalisadores foi utilizada a técnica de fluorescência de raios X (FRX). Foi utilizado um espectrômetro da marca Rigaku modelo Primini, dotado de tubo gerador de raios X de paládio. Para realização das análises, as amostras calcinadas foram prensadas em forma de pastilha.

Medidas de difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro da marca Rigaku modelo Miniflex II com radiação de CuK α (30 kV e 15 mA). O intervalo analisado foi de 5° ≤ 2 θ ≤

90° com passo de 0,05°, utilizando um tempo de contagem de 1 segundo por passo. A identificação das fases foi realizada com base nos dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, USA).

A análise de redução à temperatura programada (TPR) foi realizada em equipamento convencional equipado com detector de condutividade térmica (TCD), usando uma mistura de 1,52 % H₂/Ar, e argônio puro como referência, com fluxo de 30 mLmin⁻¹. As amostras eram primeiramente submetidas a secagem com argônio por 30 min a 150 °C para remover a umidade. As amostras eram então resfriadas até a temperatura ambiente e em seguida iniciava-se o aquecimento até 1000 °C, na taxa de 10°Cmin⁻¹, sob o fluxo da mistura redutora na vazão de 30 mL.min⁻¹.

2.3. Testes Catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em um reator de leito fixo de Inconel 625. Os catalisadores foram reduzidos *in-situ*, utilizando uma atmosfera redutora 30 % H₂/N₂ com fluxo de 90 mL.min⁻¹ e com aquecimento até 450 °C a uma taxa de 10 °C.min⁻¹, sendo que a temperatura foi determinada com base nos resultados das análises do TPR. A temperatura de reação adotada foi de 240 °C e a pressão de 35 atm. Esta pressão utilizada, a qual foi definida através da simulação termodinâmica, garante que os reagentes permaneçam na fase líquida. Foi utilizado uma solução de glicerol a 10 vol.% (1,37 M) e a razão molar de NaOH:Glicerol igual a 0,5, 0,75 e 1,0.

Os reagentes foram injetados ao reator através de uma bomba de HPLC (Eldex 1SM). A massa de catalisador utilizada foi de 1,25 g e a vazão de alimentação utilizada foi de 0,041 mL.min⁻¹, isto é, a velocidade espacial WHSV foi igual a 2 h⁻¹.

A fase líquida foi analisada por cromatografia líquida de alta performance (HPLC – High-performance liquid chromatography) utilizando um equipamento da marca Shimadzu, modelo LC-20A Prominence.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização dos Catalisadores

A composição química dos catalisadores após a calcinação a 500 °C foi determinada por técnica de FRX e está apresentada na Tabela 1. A composição teórica dos catalisadores era de 20 % em peso de CuO. De acordo com o esperado, a composição química nominal dos catalisadores ficou bastante próxima da desejada e as pequenas divergências podem estar relacionadas com as perdas durante o preparo e/ou devido às impurezas presentes nos precursores metálicos.

Tabela 1 - Resultados obtidos pela análise de FRX para os catalisadores calcinados a 500°C.

Amostra	MO (%)	CuO (%)
Cu/Al ₂ O ₃	80,2	19,8
Cu/ZnO	79,7	20,3
Cu/MgO	81,2	18,8

MO → Al₂O₃, ZnO e MgO.

Os suportes catalíticos e os catalisadores calcinados a 500 °C e reduzidos a 450 °C foram

caracterizados por difração de raios X (DRX). Assim, foi possível identificar as fases cristalinas presentes nos catalisadores.

A Figura 1(A) apresenta os difratogramas do suporte Al_2O_3 e do catalisador $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinado a 500°C e reduzido a 450°C . O difratograma do suporte apresenta os picos característicos da γ -alumina. Após a calcinação da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ impregnada com CuO é possível identificar, além dos picos característicos da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, os picos de difração referente a fase do CuO (JCPDS 48-1548). O catalisador $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi reduzido *ex-situ* e analisado por DRX. É possível observar no difratograma do catalisador reduzido a ausência de picos de difração referentes a fase do CuO , demonstrando que a ativação do catalisador foi eficiente. No difratograma do catalisador reduzido observam-se os picos referentes ao suporte e os picos da fase do cobre metálico (Cu°) (JCPDS 04-0836). A Figura 2(B) apresenta o difratograma do suporte ZnO (JCPDS 36-1451) e a amostra calcinada (Cu/ZnO) apresenta, além dos picos de difração do suporte, picos de difração referentes ao CuO . Com a redução *ex-situ* do catalisador calcinado observamos o desaparecimento da fase CuO com consequente surgimento de picos de difração associados ao Cu° . A Figura 1(C) apresenta o difratograma do MgO e do catalisador Cu/MgO calcinado e reduzido. O suporte catalítico MgO apresenta uma estrutura periclásio (JCPDS 45-0946) e após a calcinação a 500°C do MgO impregnado com CuO é possível identificar, além dos picos de difração da fase MgO , dois pequenos picos, com pouca cristalinidade, os quais podem ser associados a fase do CuO . Esta menor intensidade dos picos de difração da fase do CuO , em relação aos catalisadores $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e Cu/ZnO , pode estar associado a uma maior dispersão desta fase. No difratograma do catalisador reduzido observam-se os picos referentes ao suporte e os picos da fase do Cu° .

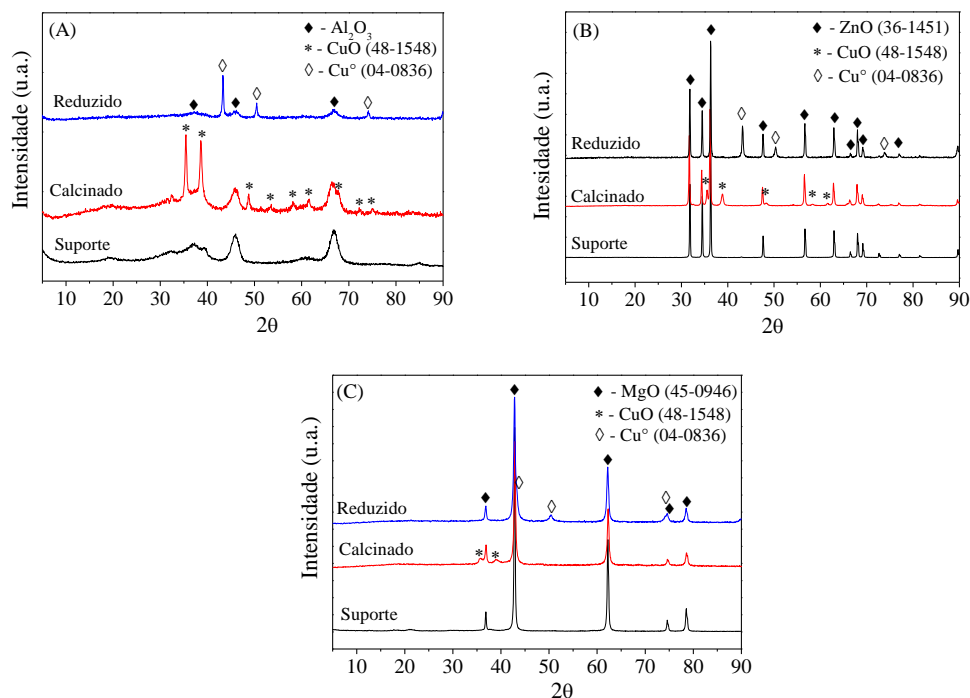


Figura 1 - Difração de raios X do Al_2O_3 , $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ reduzido em (A); ZnO , Cu/ZnO e Cu/ZnO reduzido em (B); MgO , Cu/MgO e Cu/MgO reduzido em (C).

A Figura 2 apresenta os perfis obtidos da redução a temperatura programada (TPR) para os três catalisadores de cobre suportado em Al_2O_3 , ZnO e MgO . O óxido de cobre puro (CuO) possui uma temperatura de redução na faixa dos 200 a 400 °C (Dussault *et al.*, 2005). O catalisador $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresenta dois picos de redução do Cu^{2+} a Cu^0 , um em 275 °C e outro pico em 330 °C. O pico de baixa temperatura pode ser atribuído a redução do cobre disperso sobre a superfície do catalisador, apresentando uma menor interação com o suporte, e o pico na maior temperatura pode ser atribuído a redução mássica do cobre (bulk). A análise de TPR do catalisador Cu/ZnO apresentou um pico de redução em 383 °C, no entanto, observou-se a presença de um ombro em uma temperatura mais baixa, 330 °C. Isso pode estar associado a diferentes formas de interação entre o CuO e o suporte ZnO , assim como ocorreu com o catalisador $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$. O catalisador Cu/MgO apresentou um único pico de redução, com máximo de redução na temperatura de 370 °C. Através do perfil apresentado por este catalisador, observa-se a existência de uma fase de óxido de cobre bastante homogênea com boa interação com o suporte.

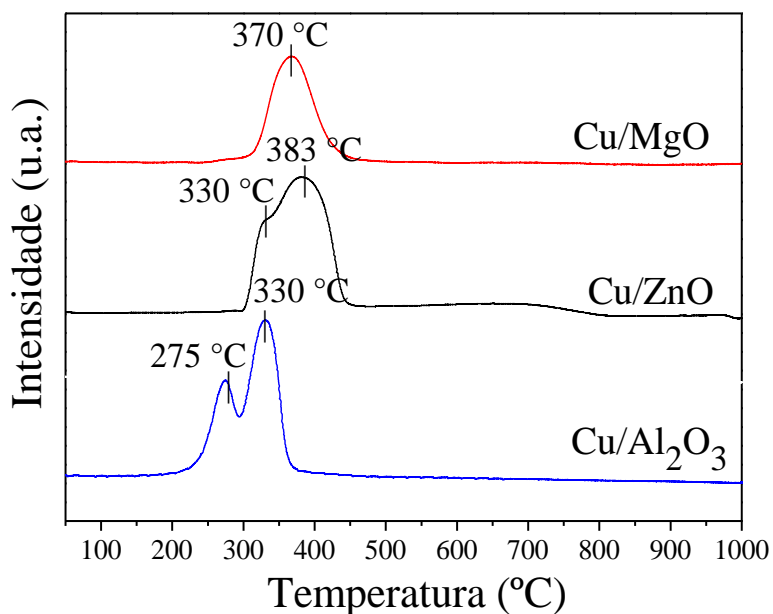


Figura 2 - Perfis de TPR dos catalisadores de cobre calcinados a 500°C.

A Tabela 2 apresenta o consumo teórico e experimental de H_2 e o grau de redução dos catalisadores considerando-se a redução da espécie Cu^{2+} a Cu^0 , de acordo com a equação $\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{H}_2\text{O}$. Observa-se que o catalisador suportado em ZnO apresenta grau de redução superior a 100 %, fato que pode estar relacionado a uma redução adicional do suporte. Isso pode ser evidenciado pela elevação da linha base na análise de TPR, a qual retorna a base somente em temperaturas acima dos 800 °C. Os catalisadores $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e Cu/MgO apresentam grau de redução igual a 95,4 e 70,7 %, respectivamente. O menor grau de redução observado para o catalisador Cu/MgO pode estar associado a maior interação do CuO com o suporte MgO .

Tabela 2 - Grau de redução dos catalisadores calcinados a 500 °C.

Amostra	Consumo de H ₂ (10 ⁻³ mols/g _{cat})		Grau de Redução (%)
	Teórico	Experimental	
Cu/Al ₂ O ₃	2,490	2,377	95,4
Cu/ZnO	2,552	2,923	114,5
Cu/MgO	2,365	1,671	70,7

3.2. Testes Catalíticos

O desempenho dos catalisadores foi avaliado em termos de rendimento e seletividade a ácido láctico e aos subprodutos líquidos obtidos. Analisando a fase líquida dos testes catalíticos, foram encontrados apenas dois subprodutos, o acetol (1-hidroxiacetona) e o 1,2-propanodiol (propilenoglicol). Destes subprodutos, o acetol foi obtido em baixíssimas concentrações, apresentando um rendimento máximo de 0,4 %.

A Figura 3 apresenta os resultados de seletividades e rendimentos médios obtidos para o ácido láctico e para 1,2 propanodiol. Os testes catalíticos tiveram duração de 6 h e alíquotas foram obtidas em intervalos de 1 h. Nas primeiras 2 h de reação, observou-se que a unidade catalítica não apresentava-se estabilizada, e após este período inicial, os resultados apresentaram valores relativamente estáveis até o final do teste, não apresentando indícios de desativação catalítica. Assim, optou-se em realizar uma média dos pontos compreendidos no período de 3-6 h de reação.

Analisando a Figura 3 (A) e (B), é possível observar para todos os catalisadores que o aumento da razão molar NaOH/glicerol de 0,5 para 0,75, resulta em um significativo aumento nas seletividades e nos rendimentos a ácido láctico, tendo o 1,2 propanodiol um comportamento oposto. Porém, maiores aumentos na razão molar NaOH/glicerol resultam em aumentos menos acentuados nas seletividades e nos rendimentos a ácido láctico, exceto o catalisador Cu/ZnO que apresentou um aumento no rendimento de 19,3 %.

O maior rendimento a ácido láctico, Figura 3 (B), foi obtido no teste catalítico realizado com o catalisador Cu/MgO na razão molar NaOH/glicerol igual a 1, obtendo-se um valor médio igual a 85,8 %. No entanto, observamos pouca diferença nos rendimentos a ácido láctico nesta razão molar, entre os catalisadores, já em menores razões molares de NaOH/glicerol é possível observar o efeito diferenciado do suporte catalítico no desempenho das reações.

As seletividades e os rendimentos a 1,2 propanodiol, Figura 3 (C) e (D), respectivamente, foram maiores nas reações realizadas na menor razão molar NaOH/glicerol, chegando a obter 38,0 % de seletividade com o catalisador Cu/MgO e um rendimento de 23,1 % com o catalisador Cu/Al₂O₃.

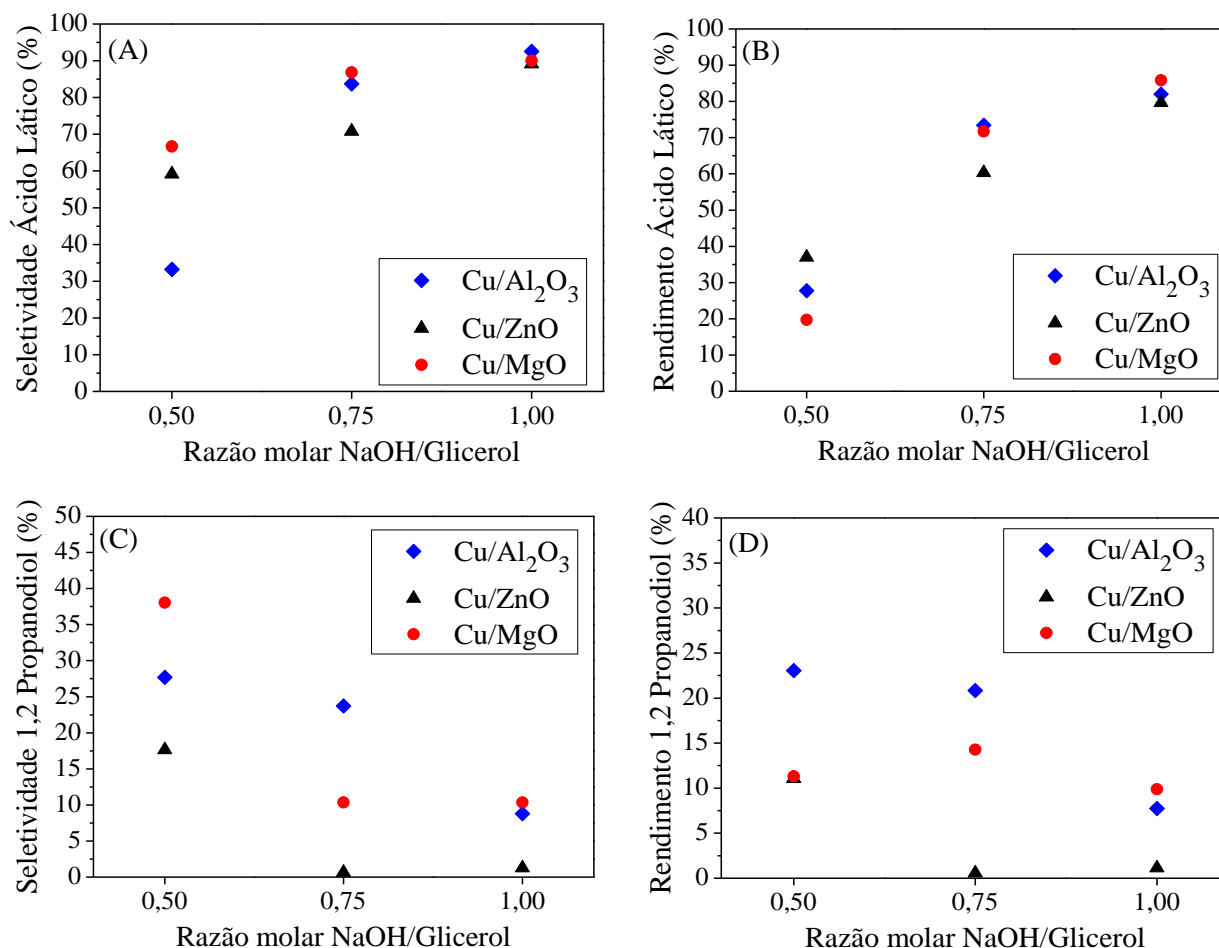


Figura 3 – Valores médios de seletividade a ácido láctico (A), rendimento a ácido láctico (B), seletividade a 1,2 propanodiol (C) e rendimento a 1,2 propanodiol (D) em diferentes razões molares de NaOH/glicerol, obtidos no período de 3-6 h de teste, utilizando 1,25 g de catalisador, fluxo de alimentação de 0,041 mL.min⁻¹, WHSV = 2 h⁻¹, 240 °C/35 atm e solução de glicerol a 10 vol.%.

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos na análise de fluorescência de raios X mostraram que o método de preparo utilizado é eficiente para a síntese dos catalisadores, os quais apresentam composição química nominal próxima da teórica.

Através das análises de difração de raios X dos catalisadores foi possível comprovar a eficiência do processo de redução empregado, observando a redução da fase do CuO presente nas amostras calcinadas.

As análises de redução a temperatura programada mostraram que todos os catalisadores são reduzidos até 450 °C. Através desta análise foram identificados diferentes picos máximos de redução, os quais foram relacionados a diferentes graus de interação entre o CuO e o suporte catalítico. O

catalisador Cu/Al₂O₃ apresentou dois picos máximo de redução, a 275 °C e 330 °C. A presença do pico de redução a baixa temperatura indica a existência de partículas de CuO com fraca força de interação com o suporte (Al₂O₃) e isto possivelmente contribuiu para a formação das maiores partículas de Cu°. O catalisador Cu/ZnO apresentou um grau de redução superior a 100 % indicando que ocorre uma redução adicional do suporte. Já o catalisador Cu/MgO apresentou um grau de redução de 70,7 %, e isto sugere que o MgO proporciona uma forte estabilização para as partículas de CuO, dificultando sua redução.

Os testes catalíticos demonstraram que é possível produzir ácido láctico a partir do glicerol em meio alcalino utilizando catalisadores de cobre. Nas condições reacionais empregadas foi possível obter uma elevada seletividade a ácido láctico, chegando a apresentar valores em torno dos 90 %, além disso, o 1,2-propanodiol foi o principal subproduto formado e apenas traços de acetol foram detectados. Em condições de alta razão molar de NaOH/glicerol, os três catalisadores apresentaram rendimentos semelhantes de ácido láctico, no entanto, em razões molares de NaOH/glicerol menores que 1, apresentaram rendimentos distintos.

5. REFERÊNCIAS

- ADHIKARI, S., FERNANDO, S. D., HARYANTO, A., Hydrogen production from glycerin by steam reforming over nickel catalysts, *Renew. Energy*, v. 33, p. 1097-1100, 2008.
- BALARAJU, M., REKHA, V., PRASAD, P.S.S., DEVI, B.L.A.P., PRASAD, R.B.N., LINGAIAH, N., Influence of solid acids as co-catalysts on glycerol hydrogenolysis to propylene glycol over Ru/C catalysts, *Applied Catalysis A: General*, v. 354, p. 82-87, 2009;
- CHECA, M., AUNEAU, F., HIDALGO-CARRILLO, J., MARINAS, A., MARINAS, J.M., PINEL, C., URBANO, F.J., Catalytic transformation of glycerol on several metal systems supported on ZnO, *Catal. Today*, v. 196, p. 91-100, 2012.
- DUSSAULT, L., DUPIN, J.C., DUMITRIU, E., AUROUX, A., GUIMON, C., Microcalorimetry, TPR and XPS studies of acid-base properties of NiCuMgAl mixed oxides using LDHs as precursors, *Thermochimica Acta*, v. 434, p. 93-99, 2005.
- KISHIDA, H., JIN, F., ZHOU, Z., MORIYA, T., ENOMOTO, H., Conversion of Glycerin into Lactic Acid by Alkaline Hydrothermal Reaction, *Chemistry Letters*, v. 34, p. 1560-1561, 2005.
- NAKAGAWA, Y., SHINMI, Y., KOSO, S., TOMISHIGE, K., Direct hydrogenolysis of glycerol into 1,3-propanediol over rhenium-modified iridium catalyst, *Journal of Catalysis*, v. 272, p. 191-194, 2010.
- SHEN, Z., JIN, F., ZHANG, Y., WU, B., KISHITA, A., TOHJI, K., KISHIDA, H., Effect of Alkaline Catalysts on Hydrothermal Conversion of Glycerin into Lactic Acid, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 48, p. 8920-8925, 2009.
- ZHOU, C.-H., BELTRAMINI, J. N., FANA, Y.-X., LU G. Q., Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals, *Chemical Society Reviews*, v. 37, p. 527-549, 2008.