



XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo - SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo - SP

OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE GLICEROL PARA OBTENÇÃO DE ÁCIDO GLICÉRICO E DERIVADOS.

GUSMÃO CG¹, SILVA TEP¹, SOARES CHM¹, MEDEIROS EBM¹, LIMA FILHO, NM¹

¹ Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química.

E-mail para contato: carolina.argusmao@gmail.com

RESUMO – *As reações de oxidação do glicerol em meio alcalino utilizando catalisador de ouro 3% suportado em carvão ativado mostraram eficientes a produção de ácido glicérico. Estudos experimentais realizados a pressão atmosférica e temperatura ótima de 60°C em reator trifásico do tipo de leito de lama apontaram para um aumento da conversão superior a 90% e seletividade em ácido glicérico de 83,58% a partir da comparação dos resultados obtidos com diferentes proporções molares Glicerol/Au. O catalisador com teor de ouro (3%), preparado por impregnação úmida, seguiu a metodologia da Solução de ouro, utilizando como agente redutor o THPC, tendo sido caracterizado pelos métodos de DRX, TGA e BET, e relacionado com o seu desempenho nas reações de oxidação, possibilitando previsões ótimas de conversão, seletividade e estabilidade da fase metálica.*

1. INTRODUÇÃO

A reestruturação do modelo energético mundial, que progressivamente investe em economia verde, resultou no excesso de glicerol no mercado, visto que este é o maior coproduto da indústria do biodiesel. A fim de conter a depreciação e agregar valor ao produto, novas pesquisas foram publicadas acerca da conversão do glicerol em compostos de maior valor agregado. Dentre esses, se destacam os alfa-hidroxiácidos, que adquiriram certa relevância por ter aplicações promissoras, nas indústrias de cosméticos (Brainer Neto *et al*, 2014).

O processamento da oxidação catalítica do glicerol para a produção de alfa-hidroxiácidos tem sido estudado com a atualização de diversos catalisadores mono, bi e tri-metálicos, usando fases metálicas como o ouro, a platina e paládio, suportados em materiais diversos, como o carvão ativado, obtendo boas conversões entre 70 a 90%, segundo Villa *et al* (2015), Ribeiro *et al* (2016) e Ning *et al* (2016). Contudo, a necessidade de intensificar o processo em busca de seletividades em produtos desejados é fundamental ao processo.

Diante do exposto, o objetivo desta pesquisa foi desenvolver a oxidação catalítica do glicerol para a produção de alfa-hidroxiácidos, em particular o ácido glicérico, a partir do glicerol, analisando a conversão e a seletividade da reação nas diferentes condições estudadas.

2. MATERIAIS E METÓDOS

2.1. Preparação do catalisador

Os materiais utilizados foram: THPC (80%), $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99.99%), NaOH (VETEC QUÍMICA FINA LTDA) e carvão ativado (CARBOMAFRA S/A). O catalisador de ouro suportado em carvão ativado foi preparado pelo método de solução de ouro com teor de ouro 3%, utilizando como agente redutor o THPC, segundo a metodologia realizada por Onal *et al* (2004). Posteriormente, o Au adsorvido foi filtrado, lavado e seco. A matéria orgânica foi removida do suporte através de tratamento térmico com gás inerte (3h/350°C/ N_2) e o catalisador foi ativado por redução através de tratamento com H_2 (3h/350°C/ H_2).

2.2. Caracterização do catalisador

A caracterização foi realizada pelos métodos de caracterização textural (Brunauer, Emmett, Teller – BET- N_2), Análise Termogravimétrica (TGA) e difração de Raios-X (DRX).

2.3. Reação

Foram preparados 500 mL de uma solução alcalina de glicerol (1,08M) com razão molar $[\text{NaOH}]/[\text{Glicerol}]$ igual a 1,5. Em seguida, a solução de glicerol foi adicionada em um reator de vidro do tipo agitado mecanicamente e encamisado com capacidade de 1 litro, que operou em sistema batelada para as fases líquida e sólida a 60°C, e aberta para a fase gasosa em pressão atmosférica. A velocidade de agitação foi de 480 RPM e a vazão volumétrica de oxigênio de 120 mL.min⁻¹. Os ensaios para 3, 5 e 7 gramas foram realizados mantendo o tempo total de reação em 3 h com amostragem na fase líquida a cada 30 minutos. As amostras foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por índice de refração, utilizando-se uma coluna HPX-87H (BIORAD) e fase móvel H_2SO_4 (4mmol.L⁻¹).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização do catalisador

Os resultados obtidos na caracterização por difração de raios-x e na análise termogravimétrica do catalisador Au-3%/C estão apresentados na Figura 1.

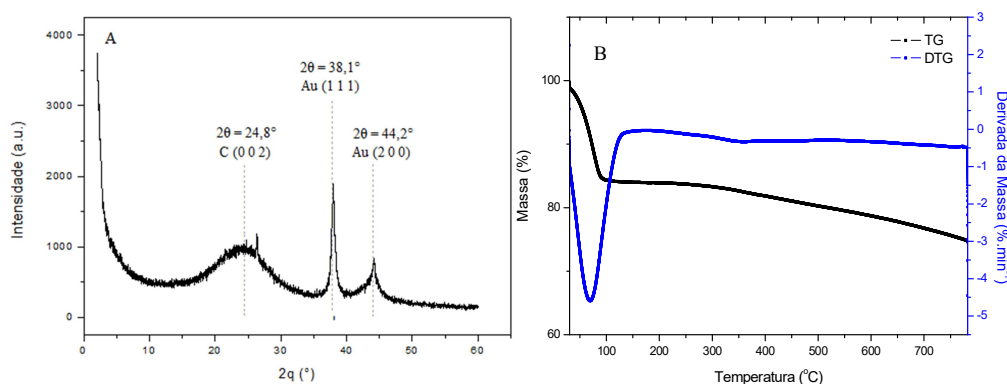


Figura 1- A) Difratoograma de Raios-X; B) Análise termogravimétrica.

De acordo com a Figura 1A, o difratograma de raios-x apresentou um pico de difração $2\theta = 24,8^\circ$ (002), correspondente ao carbono do suporte, $38,1^\circ$ (111) e $44,2^\circ$ (200), correspondentes aos

planos cristalográficos do ouro. O grau dos picos sugere a presença de ouro metálico, segundo *Yan et al.* (2013), o que demonstra que a etapa de redução foi bem sucedida e o cloreto de ouro foi reduzido para ouro metálico. A razão da intensidade entre os picos de difração (200) e o (111) foi 0,442, menor do que a razão de intensidade convencional ($\sim 0,53$), segundo *Yan et al.* (2013). Isso sugere que as partículas de ouro nesse catalisador são abundantes no plano (111).

Já na Figura 1B, observou-se uma perda de massa, que ocorreu em aproximadamente 100°C e possivelmente está relacionada à perda de umidade. Mesmo ocorrendo uma leve decomposição do material de carbono a partir de 300°C, a análise termogravimétrica evidencia a estabilidade térmica do catalisador, já que até 800°C não houve gaseificação. Isso está de acordo com os estudos realizados por *Gil et al.* (2013), que utilizaram catalisadores de ouro suportados em materiais de carbono e observaram que a gaseificação ocorreu em temperaturas superiores a 800°C. O método de caracterização textural (BET) mostrou que, após a preparação do catalisador, houve redução no carvão ativado de sua área superficial de 710 m².g⁻¹ para 607 m².g⁻¹ e de seu volume de poros de 0,4 m³.g⁻¹ para 0,352 m³.g⁻¹, o que sugere que o processo de impregnação do ouro na superfície do suporte foi eficiente.

3.2. Avaliação Reacional

Na avaliação reacional foram mantidas constantes a razão molar [NaOH]/[Glicerol] e a temperatura, investigando-se a influência da variação de massa de catalisador. Os resultados da conversão e seletividade para os produtos podem ser observados na Figura 2 e na Tabela 1.

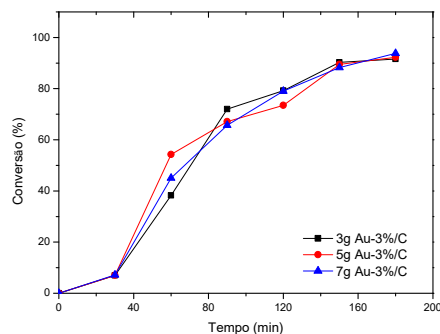


Figura 2. Evolução da Conversão do glicerol em função do tempo para as três condições de massa de catalisador Au(3%)/C. Condições Operacionais: T=60°C; P=1atm; Razão Molar [NaOH]/[Glicerol]=1,5; [Glicerol]=100g.L⁻¹; V_{solução}= 500 mL; Tempo de reação: 3 horas.

Tabela 1 - Conversão e seletividade para os produtos em 3h de reação.

	Au-3%/C ^b	Au3%/C ^c	Au3%/C ^d
X ^a	91,60	93,86	93,80
S _{Ácido Glicérico}	77,38	68,39	83,58
S _{Ácido Glicólico}	7,46	13,74	7,56
S _{Ácido Tartrônico}	5,02	5,22	4,55
S _{Ácido Oxálico}	8,30	8,93	2,88
S _{DHA}	1,84	3,72	1,44

^a Conversão obtida em 3 h de reação; ^b Reação realizada com 3 g de catalisador.

^c Reação realizada com 5 g de catalisador; ^d Reação realizada com 7 g de catalisador.



XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo - SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo - SP

Através da Tabela 1 e Figura 2, foram comparados os resultados obtidos para as reações realizadas sob massa de 3, 5 e 7 gramas de catalisador Au-3%/C. É possível observar que a taxa inicial de velocidade da reação se manteve praticamente constante nas três diferentes condições, o que pode ser atribuído ao elevado teor da fase metálica na superfície do suporte. Por causa disso, um aumento na quantidade de sítios ativos não é o fator limitante para o desenvolvimento da reação, e sim a diminuição da transferência de massa ocasionada pela redução de oxigênio dissolvido no meio, devido a queda do pH do sistema de 11,8 para 5,5. Resultados semelhantes de conversão foram obtidos por Villa *et al* (2015), que alcançou conversões de 64% a 99% utilizando catalisador de ouro suportado em carvão ativado.

Nas três condições, o principal produto formado foi o ácido glicérico, com seletividade que alcançou 83,58% para reação com 7 gramas de catalisador. Villa *et al* (2015) e Gil *et al* (2013) também obtiveram maior seletividade em ácido glicérico. O produto com menor seletividade foi o DHA, formado apenas ao final da reação, possivelmente pela diminuição do pH do meio. A seletividade em ácido glicólico nas três condições foi inferior a encontrada por Villa *et al* (2015), que utilizou uma razão molar [NaOH]/[Glicerol] superior à 1,5. Isso demonstra a importância de se manter o pH do meio alcalino para o aparecimento das reações de oxidação consecutivas.

4. CONCLUSÃO

Os resultados comprovam a eficiência do catalisador Au-3%/C na oxidação do glicerol em meio alcalino, obtendo conversões acima de 90% nas três condições estudadas e seletividade máxima de 83,58% em ácido glicérico. Concluiu-se também que a variação da massa de catalisador 3, 5 e 7g praticamente não alterou a conversão respectivamente 91,60%, 93,86% e 93,80%, com a seletividade em ácido glicérico aumentando de 77% para 83,58%.

5. REFERÊNCIAS

- BRAINER JEN, SALES DCS, MEDEIROS EBM, LIMA FILHO, NM, ABREU CAM, Wet oxidation of glycerol into fine organic acids: catalyst selection and kinetic evaluation. *Brazilian J. of Chem. Eng.*, v. 31, n. 4, p. 913-923, 2014.
- GIL S, MARCHENA M, FERNÁNDEZ C M, SÁNCHEZ-SILVA L, ROMERO A, VALVERDE J L. Catalytic oxidation of crude glycerol using catalysts based on Au supported on carbonaceous materials. *A. C. Research*, v. 450, p.189– 203, 2013.
- NING X, LI Y, YU H, PENG F, WANG H, YANG Y, Promoting role of bismuth and antimony on Pt catalysts for the selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone. *J. of Catal.*, v. 335, p. 95-104, 2016.
- ÖNAL Y, SCHIMPF S, CLAUS P, Structure sensitivity and kinetics of D-glucose oxidation to D-gluconic acid over carbon-supported gold catalysts. *J. of Catal.*, v. 223, n. 1, p. 122-133, 2004.
- RIBEIRO L, RODRIGUES EG, DELGADO JJ, CHEN X, PEREIRA MFR, ÓRFÃO JJM, Pd, Pt, and Pt–Cu Catalysts Supported on Carbon Nanotube (CNT) for the Selective Oxidation of Glycerol in Alkaline and Base-Free Conditions. *Ind. & Eng. Chem. Research*, v. 55, n. 31, p. 8548-8556, 2016.
- VILLA A, DIMITRATOS N, CHAN-THAW CE, HAMMOND C, PRATI L, HUTCHINGS GJ, Glycerol oxidation using gold-containing catalysts. *A. C. Research*, v. 48, n. 5, p. 1403-1412, 2015.
- YAN S, GAL LIZ, ZHANG S, ZHANG W, LI Y, GAL LIL, Synthesis of Au/C catalyst with high electrooxidation activity. *Elect. Acta*, v. 94, p. 159-164, 2013.