

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Oxidação catalítica do glicerol - um coproduto do processo de produção do biodiesel

AUTORES:

Glenda Evelyn Maria de Freitas, Eliane Bezerra de Moraes Medeiros e Nelson Medeiros de Lima Filho

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Pernambuco

OXIDAÇÃO CATALÍTICA DO GLICEROL - UM COPRODUTO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Resumo

O presente trabalho dedicou-se à síntese de catalisador trimetálico a base de níquel, cobre e paládio suportados em carvão ativado (Ni-Pd-Cu/CA), aplicado a oxidação do glicerol para produção de ácido glicérico. Em trabalhos anteriores foram avaliados parâmetros reacionais como concentração de hidróxido de sódio, fazendo valer a influência da razão molar NaOH/glicerol, vazão volumétrica de oxigênio, tempo de reação e temperatura, de modo a observar as respostas em termos de seletividade, conversão e rendimento da oxidação catalítica do glicerol para produção de alfa-hidroxiácidos (AHA) que, economicamente, possuem valores de mercado superiores ao glicerol. A reação de oxidação do glicerol foi conduzida em um reator do tipo leito de lama feito em vidro borossilicato, com capacidade de 1 litro, munido de agitação mecânica, encamisado, operando em batelada para as fases líquida e sólida e contínua para fase gasosa. As condições operacionais, neste estudo, foram as seguintes: concentração inicial de glicerol 70 g/L, massa de catalisador de 7g, massa de NaOH de 60 g, volume da solução de 700 mL, agitação de 500 rpm, vazão de oxigênio de 150 L/h e tempo de reação de 150 minutos, e cujas temperaturas estudadas foram 50°C, 60°C e 70°C, obtendo-se conversão do glicerol da ordem de 92,77% e seletividade em ácido glicérico de 83,7% em 75 min. Diante do exposto, pode-se concluir que a temperatura com resultado mais promissor foi a 70°C.

Palavras-chave: oxidação, glicerol, catalisador trimetálico, temperatura.

Abstract

This work was dedicated to synthesizing a trimetallic catalyst based on nickel, copper, and palladium supported on activated carbon (Ni-Pd-Cu/CA), applied to glycerol oxidation to produce glyceric acid. Previous work has evaluated reaction parameters such as the concentration of sodium hydroxide, the influence of the NaOH/glycerol molar ratio, volumetric oxygen flow, reaction time, and temperature to observe the responses in terms of selectivity, conversion, and yield of the catalytic oxidation of glycerol for the production of alpha-hydroxy acids which, economically, have higher market values than glycerol. The glycerol oxidation reaction was carried out in a borosilicate glass slurry bed reactor with a capacity of 1 liter, equipped with mechanical stirring, jacketed, and operating in batches. The operating conditions were as follows: initial glycerol concentration of 70 g/L, catalyst mass of 7 g, NaOH mass of 60 g, solution volume of 700 mL, agitation of 500 rpm, oxygen flow of 150 L/h and reaction time of 150 minutes, and the temperatures studied were 50°C, 60°C and 70°C, obtaining glycerol conversion of around 92.77% and glyceric acid selectivity of 83.7% in 75 minutes. Because of the above, it can be concluded that temperature was the parameter that most interfered in the reaction, the most promising result of which was at 70°C.

Keywords: Oxidation, glycerol, trimetallic catalyst, temperature.

Introdução

O rápido crescimento na indústria de biodiesel devido à sua alta eficiência e sustentabilidade resultaram em excesso de glicerol, cerca de 4.000.000 de toneladas por ano (ZHANG et al., 2022), levando a uma queda acentuada no preço do glicerol. A transformação catalítica de glicerol de baixo custo em produtos de maior valor agregado é considerada uma das tecnologias mais promissoras para a atualização do glicerol em produtos renováveis (ZHANG et al., 2022). Vários processos de conversão catalítica têm sido propostos para a transformação de glicerol em produtos químicos com alto valor agregado, como 1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol, ácido succínico, poliésteres de ácido láctico e poligliceróis. Além de uma variedade de produtos de interesse para as indústrias farmacêuticas e de química fina, tais como os ácidos glicérico e tartrônico (KONG et al., 2016). Nesse contexto, o potencial do ácido glicérico e sua importância como produto na plataforma química é claramente visível no mercado químico.

O ácido glicérico é empregado como matéria-prima na produção de surfactantes funcionais e polímeros (SOARES, 2013), e tem aplicação na indústria de química fina, especialmente na fabricação de cosméticos, como descrito por Sato et al., 2021, que destaca seu potencial em formulações de cuidados com a pele e antienvelhecimento. A seletividade e a conversão de tais compostos estão sendo objeto de estudo aprofundado nos últimos anos. A escolha do catalisador e do suporte, as condições operacionais do reator dos processos adsorptivos e químicos ajudam a compreender o mecanismo de reação, permitindo a modelagem precisa dos reatores e consequentemente a obtenção de resultados que ajudem a viabilizar a produção de biodiesel através da valorização do glicerol, fundamentais para obtenção de melhores resultados. Neste cenário, este trabalho tem como objetivo geral estudar a reação de oxidação do glicerol em presença de catalisador trimetálico (Pd, Cu e Ni) suportado em carvão ativado (CA) em meio alcalino.

Metodologia

O método de preparação dos catalisadores suportados, por via úmida, ocorreu em cinco etapas: impregnação, filtração, secagem, calcinação e redução. Os reagentes utilizados foram nitrato de cobre trihidratado – $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, como sal precursor, com pureza ~ 99%, e com concentração nominal adequada de 5%, solução aquosa com o sal precursor de nitrato de níquel hexahidratado – $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, com pureza ~ 97%, e com concentração nominal adequada de 10% e uma solução aquosa com o sal precursor de cloreto tetramina paládio monohidratado – $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, com pureza ~ 97% , e com concentração nominal adequada de 1% de modo a obter-se a composição de metal na proporção desejada, mantida a relação massa de suporte/volume de solução igual a 1/15. Os métodos de caracterização utilizados foram selecionados com base na viabilidade de aplicação da técnica analítica para os sólidos em forma de pó e no acesso ao equipamento. Sendo eles: Análise de difração de raios X (DRX) e Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

Os experimentos foram realizados em um reator do tipo de leito de lama em vidro borossilicato e encamisado, processando-se soluções aquosas de glicerol, com concentração inicial de

100 g/L em presença de Ni-Cu-Pd/CA a 5% relativo à massa do glicerol, hidróxido de sódio, oxigênio, volume de 0,7 L, e com velocidade de agitação de 500 rpm. O sistema foi operado em batelada para as fases líquida e sólida e contínuo para a fase gasosa (O_2 vazão volumétrica de 150 L/h). O oxigênio foi introduzido através de uma válvula agulha no topo do reator mantendo-se a pressão do mesmo constante (1atm). A temperatura de reação foi regulada segundo controladores específicos do banho termostatizado. Amostras foram coletadas de forma manual no tempo 0 e 15 min e depois a cada 30 minutos até aproximadamente 180 minutos. Em seguida, as amostras foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com detecção por índice de refração, utilizando uma coluna AMINEX HPX-87H da marca Bio-Rad.

Os cálculos de Conversão, Seletividade e Rendimento seguem as respectivas fórmulas apresentadas nas Equações (1), (2) e (3):

$$X_G = \frac{C_{G0} - C_{Gf}}{C_{G0}} \times 100 \quad (1)$$

$$S_{AC} = \frac{C_{AG}}{(C_{AG} + C_{AT} + C_{AGL})} \times 100 \quad (2)$$

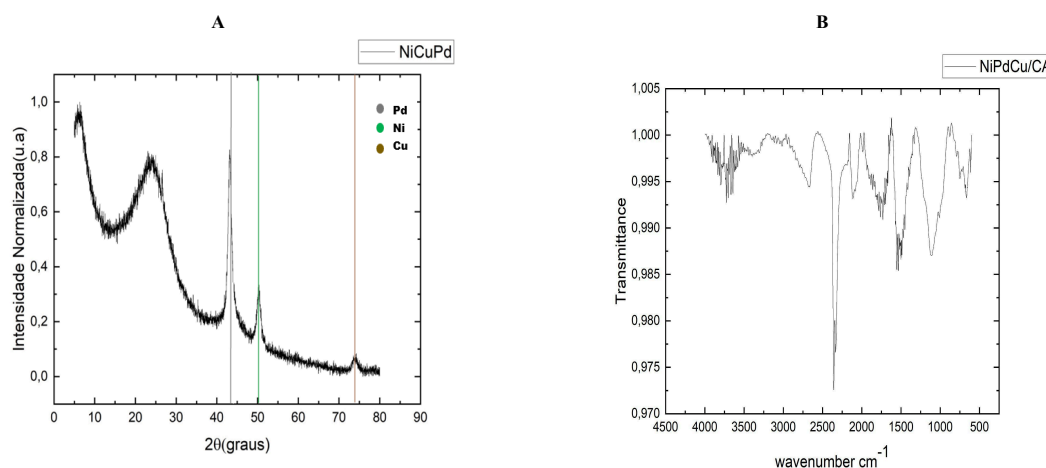
$$R_{AC} = \frac{C_{AG}}{C_{G0}} \times 100 \quad (3)$$

Sendo: C_{G0} – Concentração inicial de glicerol (mol/L); C_{Gf} – Concentração final de glicerol (mol/L); C_{AC} – Concentração de ácido orgânico (mol/L).

Resultados e Discussão

O difratograma de raio-X para o catalisador utilizado e o espectro do catalisador Ni-Pd-Cu/CA obtido da FTIR são mostrados nas Figuras 1A e 1B respectivamente.

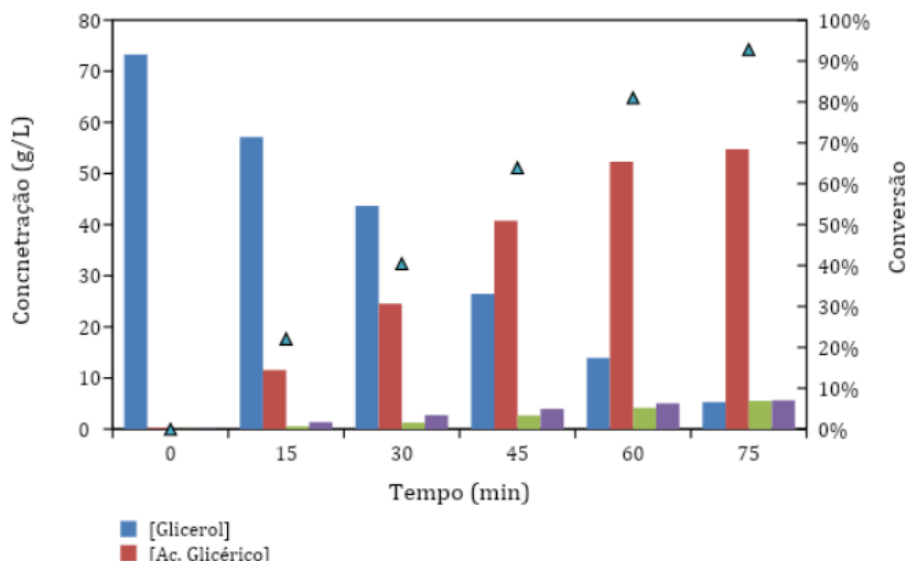
Figura 1 – Caracterização do catalisador Ni-Pd-Cu/CA: A) Difratograma de Raio-X; B) espectro FTIR



A análise da difração de raios-X (DRX) do catalisador trimetálico Ni-Cu-Pd suportado em carvão ativado fornecida pela Figura 1A, mostra a intensidade normalizada (u.a.) em função do ângulo 2θ (graus), onde é possível observar que há picos de difração em $\sim 11^\circ - 15^\circ$. Estes picos podem estar relacionados ao carvão ativado, que muitas vezes exibe uma ampla banda de difração devido à sua natureza amorfa (MENG, 2022). Picos agudos e bem definidos no padrão de DRX indicam a presença de fases cristalinas. A presença de vários picos no padrão sugere que o material pode ser composto de mais de uma fase cristalina. O pico em torno de $2\theta = 40^\circ$ pode ser atribuído ao plano cristalográfico (111) do paládio (Pd). Tais observações foram constatadas por Jerome et al. (2024). O pico principal (cerca de $2\theta = 44-45$ graus) é bastante intenso, sugerindo que é uma fase dominante no material. Para metais, este pico geralmente corresponde ao plano (111) de uma estrutura cúbica de face centrada (FCC), que é comum em metais como Ni, Cu e ao plano (200) do paládio. O que corrobora com o estudo de Bakkar, Alattas e Alshabanat (2021). Nota-se, ainda, em $2\theta = 50^\circ$, um pico secundário que pode corresponder ao plano (200) Cobre. Pode-se observar, ainda, um pico de difração em $2\theta = 74^\circ$, que está relacionado ao plano cristalográfico do cobre, também visto por Wang et al. (2007). A análise de FTIR, Figura 1B, mostra uma banda localizada na região de 3800 cm^{-1} que pode ser atribuída às vibrações de alongamento e flexão dos grupos hidroxilas (O-H) adsorvidos na superfície do catalisador ou água. Em torno de 600 cm^{-1} , a banda pode estar relacionada à vibração δ -OH, como destaca Wang et al. (2018). O pico próximo de 1600 cm^{-1} pode estar relacionado ao estiramento C=O de grupos carbonila, possivelmente devido a compostos oxigenados presentes no carvão ativado. Também, podem ser atribuídos a várias vibrações de grupos funcionais no suporte de carvão ativado e/ou interações com os metais Ni, Pd e Cu. O paládio pode estar presente na forma de espécies de PdO altamente dispersas. A redução dessas espécies com H_2 em altas temperaturas, como 500°C , pode ter levado à formação de pequenos aglomerados de Pd. O uso de um catalisador trimetálico como Ni-Cu-Pd/CA pode oferecer vantagens em termos de atividade catalítica e seletividade devido às sinergias entre os metais e viabilidade econômica, como é possível comparar no estudo de Flores-Lopes et al. (2024) com catalisador monometálico de Cu e na pesquisa de Yan et al. (2020) com catalisador bimetálico de Ni-Co.

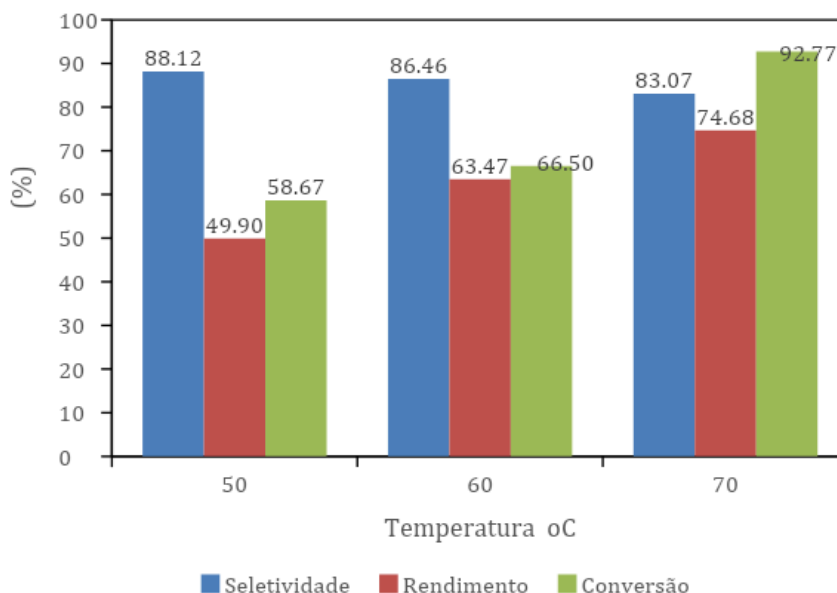
Os ensaios de oxidação foram realizados no intuito de avaliar a conversão e seletividade na reação utilizando o catalisador Ni-Cu-Pd/CA. As condições das reações foram estabelecidas com base nos estudos de Farias (2023) e Brainer (2014). Para a reação realizada na temperatura de 70°C , constatou-se um aumento da velocidade de reação, com a liberação de calor devido a boa atividade catalítica, confirmada a partir da conversão do glicerol de 85% e excelente seletividade em ácido glicérico de 90% nos primeiros 60 minutos de reação, além da formação de outros componentes, como ácido tartrônico e glicólico em menor quantidade, conforme é mostrado na Figura 2. Comportamentos diferentes para as temperaturas mais baixas de 50 e 60°C , constataram uma diminuição na velocidade de reação e a necessidade do aumento do tempo de reação para se obter os resultados próximos aos da temperatura de 70°C . O catalisador de Ni-Cu-Pd/CA, mostrou-se seletivo na produção de ácido glicérico, mas com a limitação do tempo de reação dependendo da temperatura utilizada para a oxidação (50 , 60 e 70°C), quando comparadas nas condições operacionais idênticas, como a massa de catalisador, velocidade de agitação, razão molar $[\text{NaOH}]/[\text{glicerol}]$ em pressão atmosférica.

Figura 2 – Evolução cinética da oxidação do glicerol na presença do catalisador de Ni-Cu-Pd/CA. Condições operacionais: T= 70°C, P= 1 atm, N= 500 rpm, NaOH/Glicerol=1,2 e Q_{O₂}= 150 L/h; A)



Os resultados obtidos para conversão, seletividade e rendimento a partir da influência da temperatura são mostrados na Figura 3.

Figura 3 - Conversão do glicerol, Seletividade e Rendimento do ácido glicérico nas temperaturas de 50°C, 60°C e 70°C. Efeito da temperatura na formação do ácido glicérico.



Como esperado, a conversão do glicerol é melhorada com o aumento da temperatura de reação, especialmente para temperaturas menores que 80°C (YAN et al. 2020). De posse dos valores encontrados para a conversão do glicerol e seletividade em ácido glicérico, uma comparação foi feita com alguns trabalhos descritos na literatura (Tabela 1).

Tabela 1 – Comparação de estudos da literatura para a oxidação de glicerol (GL) em ácido glicérico (AG) em meio alcalino.

Catalisador	Conversão do GL (%)	Seletividade de AG (%)	Autor
Ni-Co	20	75	Yan et al. (2020)
Au-Nb ₂ O ₅	49	92,7	Wolski (2020)
Ni-Cu-Pt/CA	81	83	Farias (2023)
Pd-Pt-Bi/CA.	98	46,3	Brainer (2014)
Ni-Pd-Cu/CA	92,77	83,07	Presente trabalho

No presente trabalho, foram alcançados notáveis índices de conversão de glicerol e seletividade para o ácido glicérico, a partir do catalisador trimetálico Ni-Pd-Cu/CA, que superaram alguns resultados de conversão e seletividade encontrados na literatura utilizando catalisadores com metais mais caros como os de ouro estudados por Wolski, 2020.

Conclusões

Diante do exposto, conclui-se que a temperatura de 70°C mostrou-se a mais eficiente, considerando NaOH/Glicerol=1,2 e uma vazão de oxigênio de 150 L/h, obtendo conversões da ordem de 92,77% e seletividade em ácido glicérico da ordem de 83,7%. Esse conjunto de condições favoreceu a seletividade do ácido glicérico, um produto de maior valor comercial em comparação aos outros produtos das reações consecutivas e/ou paralelas, como o ácido glicólico e o ácido tartrônico. Além disso, o estudo demonstrou a eficácia do catalisador trimetálico Ni-Pd-Cu/CA, que apresentou desempenho em termos de conversão e seletividade comparável a outros estudos da literatura utilizando metais mais nobres como platina e ouro.

Agradecimentos

Os agradecimentos vão para o Laboratório de Processos Catalítico (LPC) da Universidade Federal de Pernambuco, onde foi possível realizar os experimentos, e ao laboratório de refino (LABREFINO) do LITPEG, onde foram feitas as análises de caracterização. Ao PRH e à ANP pelo fomento à pesquisa.

Referências Bibliográficas

BAKKAR, Houssam Eddine; ALATTAS, Mohammad; ALSHABANAT, Mohammed. Synthesis of Trimetallic NiCuPd Catalysts Supported on Activated Carbon and Their Application in Catalytic

Hydrogenation. *Applied Sciences*, [s.l.], v.11, p.4822, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2076-3417/11/11/4822>. Acesso em: 10 jul. 2024.

BRAINER, J. E. N. Biorrefino da Glicerina para a Produção de Ácido Glicérico e PropilenoGlicol. Dissertação de Mestrado, Recife:PE, UFPE, 2012.

CAMPA, M. C; FIERRO, Giuseppe; DOYLE, A M; TUTI, Simonetta; CARACCHIA, C ; PIETROGIACOMI, Daniela . Uso combinado de técnicas in situ e operando-FTIR, TPR e FESEM para investigar as espécies de superfície ao longo da redução simultânea de N₂O e NO em catalisadores de Pt, Pd, Rh/TiO₂-ZrO₂ e Pt, Pd, Rh/TiO₂ -ZrO₂ -CeO₂. *Surf. Interfaces*, 42 (2023), <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.103502>.

FARIAS, P. H. M. Conversão catalítica do glicerol para produção seletiva de ácido glicérico. Dissertação de mestrado, Recife: PE, UFPE, 2023.

FLORES-LÓPEZ, S. L; GONZÁLEZ, N. G; ARENILLAS, Ana; Cadus, L. E; MORALES, María R. Papel da química de superfície de suportes baseados em xerogel de carbono e catalisadores de Cu na reação de oxidação do glicerol. *J. Ind. Eng. Química*, 130 (2024), p. 657 – 672, [10.1016/j.jiec.2023.10.039](https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.10.039).

KONG, Pei San; AROUA, Mohamed Kheireddine; DAUD, Wan Mohd Ashri Wan. Conversion of crude and pure glycerol into derivatives: a feasibility evaluation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.63, p.533-555, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.054>

MENG, Fanyu; YAN, Hao; ZHOU, Xiaoqing; ZENG, Jie; ZHOU, Xin ;LIU, Yibin ; FENG, Xiang ; CHEN, De; YANG, Chaohe. Carbon-Based Metal-Free Catalysts for Selective Oxidation of Glycerol to Glycolic Acid. *Chemical Engineering Science*, p.118394, 2022.

SATO, Shun. Application of Glyceric Acid to Bio-related Functional Materials and Improvement of Microbial Production, , v. 70, p. 289-295 . DOI: <https://doi.org/10.5650/jos.ess20307>

SOARES, C.H.M. Processamento contínuo da oxidação catalítica do glicerol em reator de leito gotejante, Dissertação de Mestrado, Recife-PE, UFPE, 2013.

SHEN, Y. LI, Y. LIU, H. Base-free aerobic oxidation of glycerol on TiO₂-supported bimetallic Au-Pt catalysts. *Journal of Energy Chemistry*, v.24, p.669–673, 2015.

WANG, S., LIN, W., ZHU, Y. Catalisadores bimetálicos baseados em Pd preparados por reações de substituição. *Catal Lett*, v.114 , p.169–173, 2007. <https://doi.org/10.1007/s10562-007-9064-2>.

WOLSKI, L. Factors affecting the activity and selectivity of niobia-based gold catalysts in liquid phase glycerol oxidation. *Catalysis Today*, v.354, p.36–43, 2020.

YAN, H. et al. Catalisadores de óxido de Ni-Co com distorções de rede para oxidação aprimorada de glicerol em ácido glicérico. *J. Catal.*, v.381, p.248-260, 2020. [10.1016/j.jcat.2019.11.001](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.11.001)

ZHANG G, Zhao J, Jin X, Qian Y, Zhou M, Jia X, Sun F, Jiang J, Xu W e Sun B (2022) Desidrogenação combinada de glicerol com hidrogenação de transferência catalítica de aceitadores de H₂ para produtos químicos: Oportunidades e desafios. *Front. Chem.* 10:962579. doi: [10.3389/fchem.2022.962579](https://doi.org/10.3389/fchem.2022.962579).