



CIC ²⁰¹⁸**CAT**
50^º Aniversario

**XXVI CONGRESSO
IBERO-AMERICANO
DE CATÁLISE**

LIVRO DE ATAS



XXVI CONGRESSO IBERO-AMERICANO DE CATÁLISE (CICAT 2018)

ISBN

978-989-8124-23-4 (Edição digital)

Editores

Helder Gomes

Adrián Silva

Bruno Machado

Filipa Ribeiro

Isabel Fonseca

Joaquim Faria

Mariette Pereira

Raquel Rocha

Edição

Sociedade Portuguesa de Química

Design editorial

Bruno Machado

Raquel Rocha

Este livro de atas foi produzido a partir dos trabalhos submetidos diretamente pelos autores. Apenas foram introduzidas pequenas alterações de edição, o que não alterou o conteúdo científico. A versão final online foi estabelecida para o XXVI Congresso Ibero-Americano de Catálise, de acordo com o modelo publicado. Os autores são responsáveis pelo conteúdo científico dos seus trabalhos.

© Sociedade Portuguesa de Química

Todos os direitos reservados. Nenhuma parte deste documento pode ser reproduzida de qualquer forma ou por qualquer meio sem o consentimento por escrito dos editores.

SÍLICA PARA CONVERSÃO CATALÍTICA DE GLICERINA RESIDUAL DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL: UM MÉTODO SUSTENTÁVEL PARA OBTER ÁCIDO FÓRMICO

Poliane Chagas^{a,*}, Mariana A. Thibau A.^a, Cinthia C. Oliveira^a, Gabriela S. Caldeira^b, Patterson P. Souza^b, Luiz C. A. Oliveira^a.

^a Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antonio Carlos 6627, 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil.

^b Departamento de Química, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Av. Amazonas 5253, 30421-169, Belo Horizonte, MG, Brasil.

*E-mail: polianechagas@gmail.com

Resumo

No presente trabalho foi utilizado um silicato mesoporoso sintético, sem adição de metal, na conversão da glicerina loira, resíduo da produção de biodiesel. O principal produto obtido foi o ácido fórmico, um composto de elevado valor agregado, utilizado na indústria de polímeros, petroquímica e também como intermediário de diversas reações químicas. As reações foram feitas utilizando reatores operando em batelada (conversão aproximadamente 45%) e em fluxo contínuo (conversão máxima de 80%). Curiosamente, para a boa conversão e alta seletividade para o produto de clivagem oxidativa do glicerol (ácido fórmico), não houve necessidade de uso de metais suportados como nos demais trabalhos da literatura. Os defeitos na superfície do catalisador SiO₂ (identificados por MET e DRX à baixo ângulo) geraram sítios ácidos de Lewis (identificados por experimentos de adsorção de piridina), que por sua vez foram responsáveis por promover a ativação de peróxido de hidrogênio, agente oxidante utilizado. Os dados apresentados nesse trabalho sugerem de forma inédita que esses sítios ácidos reagem com o H₂O₂ gerando espécies ativas de oxigênio na superfície do catalisador. O catalisador apresentou uma área superficial BET igual a 1489 m² g⁻¹ e mesoporos com diâmetro médio de 40 Å.

Palavras chave: Glicerina residual, oxidação, desidratação, ácido fórmico, sílica sintética.

Abstract

A metal-free synthetic silica (Synthetic SiO₂) with high porosity (specific area of 1489 m²g⁻¹) was used in the conversion of residual glycerin from the production of biodiesel supplied by Petrobras. The reactions are carried out using reactors operating in continuous flow and batch. The material showed a high selectivity to formic acid (65% approximately in continuous flow and 45% in batch). Interestingly, for the good conversion and high selectivity for the oxidative cleavage product (formic acid) there was no need for the use of supported metals as in the other works of the literature. The surface defects in the synthetic SiO₂ generated Lewis acidity (identified by pyridine adsorption experiments), which in turn could activate the hydrogen peroxide that was used with oxidizing agent. The data presented in this work suggests, unprecedentedly, that these acid sites decompose the H₂O₂ generating active species of oxygen in the surface of the catalyst.

Keywords: residual glycerin, oxidation, dehydration, formic acid, synthetic silica.

1. Introdução

Existe hoje no mercado um grande volume de glicerina residual, oriunda da produção de biodiesel e conseqüentemente uma inerente necessidade de se consumir esse excedente [1][2]. Essa glicerina, após o processo de neutralização, apresenta aproximadamente 75% de glicerol, H₂O, metanol e sais dissolvidos [3][4], sendo que essas impurezas podem ocasionar a desativação dos catalisadores em diversas reações [5]. Porém, para que essa glicerina se torne pura, são necessários vários tratamentos onerosos, que torna a purificação da glicerina residual, muitas vezes, economicamente inviável, por isso a importância de transformar esse composto em produtos com elevado valor agregado.

Devido a elevada área específica BET, a acessibilidade de moléculas maiores aos seus poros e estabilidade térmica, os silicatos mesoporosos são bastante utilizados como suporte catalítico para diversos metais [6]. Porém, quando utilizados como catalisadores, os silicatos geralmente não apresentam uma boa performance. Existem vários relatos na literatura do uso de catalisadores com diferentes metais suportados em silicatos, na conversão do glicerol em diferentes produtos, no entanto, os autores na maioria das vezes, utilizam glicerina pura para seus testes.

O glicerol pode ser convertido em diversos produtos devido a versatilidade dessa molécula, sendo um deles, o ácido fórmico, que é um composto bastante estudado atualmente, pois é considerado um eficiente transportador de hidrogênio, podendo ser utilizado em células a combustível [7]. Além disso, os produtos de decomposição do ácido fórmico, podem ser utilizados diretamente em diferentes processos químicos [7].

O presente trabalho estuda o comportamento de um silicato mesoporoso sintético, SiO₂, usado diretamente como catalisador na presença de H₂O₂, na conversão da glicerina residual em ácido fórmico, utilizando reatores que operam em batelada e em fluxo contínuo.

2. Experimental

2.1. Síntese do catalisador SiO₂

O catalisador mesoporoso SiO₂ foi sintetizado a partir da completa solubilização de 16 g de CTAB (Brometo de Cetiltrimetil Amônio) em 300 mL de uma solução 0,3 mol.L⁻¹ de NaOH. À solução, foram adicionados lentamente 37 mL de TEOS e o sistema foi deixado sob agitação magnética por 24 horas. O sólido formado foi filtrado e lavado com H₂O destilada até pH 7. O SiO₂ obtido foi

submetido a um tratamento térmico a 550°C por 5 horas, para retirada do surfactante.

2.2. Caracterização do catalisador

A natureza ácida do material foi determinada pelo método de adsorção de piridina. Primeiramente, foram pesados 10mg material em pequenos cadinhos (a análise foi feita em triplicata), esses foram colocados em um tubo de quartzo dentro de um forno. Para a limpeza da superfície dos materiais, elevou-se a temperatura do forno até 100°C, permanecendo por 2 horas, sob um fluxo contínuo de N₂, logo após, a temperatura do forno foi diminuída para 50°C e sob um fluxo contínuo de piridina, os materiais permaneceram por 1 hora. Após a adsorção, a temperatura do forno foi elevada a 100°C e sob o fluxo de N₂, a piridina que estava fisiossorbida foi removida. Para a aquisição dos espectros na região do Infravermelho, foram feitas pastilhas do material com piridina adsorbida. Essas pastilhas foram feitas, misturando 10 mg dos materiais com 80 mg de KBr, prensando sob vácuo a 6 t/cm² por 3 minutos. Os espectros foram registrados na região de 1800-1400 cm⁻¹, passos de 2 cm⁻¹ e 32 scans.

Os catalisadores foram caracterizados por difratometria de raios-X (DRX), utilizando-se um aparelho Rigaku Geigerflex, munido de um tubo de cobre e monocromador de grafite. As análises foram realizadas sob corrente de 30 mA e tensão de 45kV. A velocidade utilizada foi de 20.min⁻¹ para a varredura entre os ângulos 10° < 2θ < 80° e de 10.min⁻¹ para a varredura entre os ângulos 1° < 2θ < 10°, usando-se constantes de tempo de 5 segundos por incremento.

As imagens de MET forneceram informações texturais e morfológica do material sintetizado. Essas foram obtidas por um microscópio Tecnai G2-20-FEI 2006 operando a 200 kV. A amostra foi dispersa em água com o auxílio de banho de ultrassom por 15 min e uma gota da solução foi colocada em uma grade suporte de cobre. Após a evaporação do solvente a grade foi recoberta com um filme polimérico para proteção do canhão de elétrons. As análises foram feitas no Centro de Microscopia da UFMG.

Os valores de área específica BET, as informações sobre a isoterma de adsorção e dessorção de N₂ e a distribuição de poros do material estudado foi obtida em um equipamento *Quantachrome Autosorb1*. As medidas foram realizadas utilizando nitrogênio (gasoso) com 40 ciclos de adsorção e dessorção. A amostra (100mg) foi degaseificada a temperatura de 200°C durante 15 horas antes da análise. Os dados obtidos foram analisados pelo método BET

(Brunauer, Emmett e Teller) e pelo método BJH para determinação do diâmetro de poro.

Foi realizada a degradação de peróxido de hidrogênio monitorando-se o volume de O₂ liberado. Para isso, o material foi colocado sob agitação dentro de um xilenque contendo água ou solução de quinolina e H₂O₂, 50%, e o volume de O₂ formado pela decomposição do H₂O₂ é acompanhado em função do tempo. Para o teste de decomposição de H₂O₂ foram utilizados 100 mg de catalisador, 5 mL de água destilada ou 5 mL de uma solução de quinolina 500 mg L⁻¹ e 3 mL de H₂O₂, 50%.

2.3. Testes catalíticos

A capacidade do catalisador SiO₂ de converter o glicerol residual à ácido fórmico foi averiguada primeiramente em um reator em batelada (Figura 1.A). Para isso, foram feitas reações em diferentes tempos (15, 30, 45, 60 e 120 minutos) e em diferentes velocidade de reação (500, 1000 e 1400 rpm), e todas foram feitas em uma mesma temperatura, 150°C e utilizando a mesma massa de catalisador, 50 mg.

Foram feitas três reações em um reator que opera sob fluxo contínuo, semelhante ao esquema da Figura 1.B. A carga de alimentação do reator consiste de uma mistura de glicerina residual e H₂O₂, 35%, 1:1 v/v e fluxo utilizado foi de 0,3 mL. min⁻¹. A cada hora de reação eram retirados todo o volume de produto formado durante esse período e uma alíquota de cada tempo foi analisada por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa (CG-EM). Para as análises de CG-EM, utilizou-se um equipamento Agilent 7190 e os parâmetros usados foram: temperatura do injetor 225°C, volume de injeção 1 μL, fluxo de He de 1,3 mL min⁻¹, rampa de aquecimento de 3°C min⁻¹, de 90 a 150°C e coluna HP-5 (5% de polimetilfenilsiloxano). A conversão e seletividade foram determinadas a partir de uma curva de calibração.

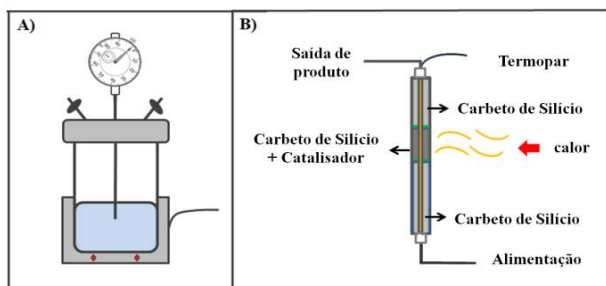


Figura 1: Esquema dos reatores utilizados nas reações, A. batelada e B. Reator em fluxo contínuo.

3. Resultados e discussão

3.1. Adsorção/dessorção de N₂

O catalisador SiO₂ apresentou uma área específica BET de 1489 m² g⁻¹ e a isoterma de adsorção/dessorção do tipo IV, típica de material mesoporoso com um diâmetro médio de poro igual 40 Å, como mostrado pela distribuição de poros.

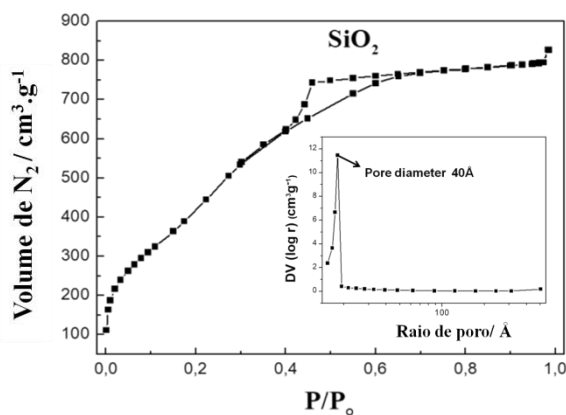


Figura 2: Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ e distribuição de poros para SiO₂.

O padrão de difração de raios X à baixo ângulo apresenta um pico de difração em 2θ = 2,7 (Figura 3A), que pode ser atribuído à formação de canais hexagonais, parecido ao da MCM-41. Porém, se comparado à literatura, observa-se um deslocamento desse pico de difração, que pode ser atribuído a uma possível organização desses canais em diferentes direções, o que não acontece para a MCM-41, que apresenta canais unidirecionais. Analisando o padrão de DRX com 2θ entre 10-80, Figura 3B, pode-se inferir que as paredes dos poros, que são formadas por Si e O, apresentam um perfil amorfo.

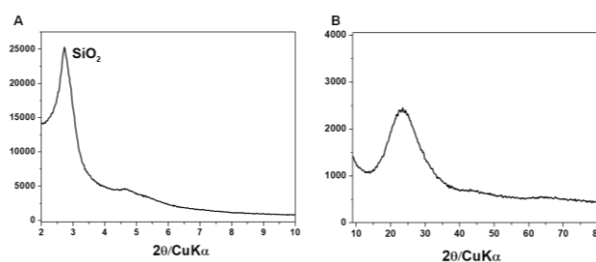


Figura 3: A. DRX à baixo ângulo para o catalisador SiO₂. B. DRX com 2θ entre 10-80 para o SiO₂ sintético.

As propriedades ácidas do material foram avaliadas por teste de adsorção de piridina. O espectro na região do Infravermelho após a adsorção da piridina está apresentado na Figura 4, mostrando que o SiO₂ apresenta somente a banda correspondente à piridina adsorvida nos sítios

ácidos de Lewis (1447 cm^{-1}). Esses sítios ácidos podem estar relacionados à existência de sítios vacantes sobre alguns átomos de Si.

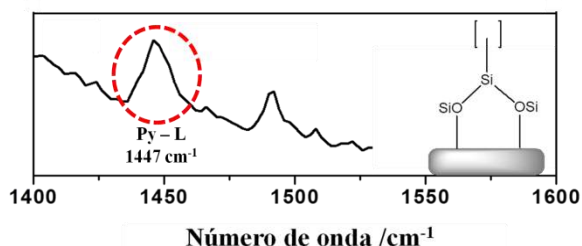


Figura 4: Espectro na região do Infravermelho após a adsorção da molécula de piridina nos sítios ácidos de Lewis do catalisador SiO_2 .

Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) foram obtidas para o catalisador, assim como o Espectro de Perda de Energia do Elétron (EELS), Figura 5. No espectro de EELS não se observa a perda de energia de elétrons de outros elementos a não ser, o de Si, e esse por sua vez, apresenta um perfil de perda semelhante a estrutura do SiO_2 e não do elemento em seu estado fundamental, Figura 5A. Os canais hexagonais foram revelados quando o feixe eletrônico foi introduzido ao longo dos canais, Figura 5B. Quando o feixe foi introduzido perpendicular aos canais, pode-se observar uma pequena organização dos canais em variadas direções, Figura 5C. Os dados de MET corroboram aqueles obtidos por DRX.

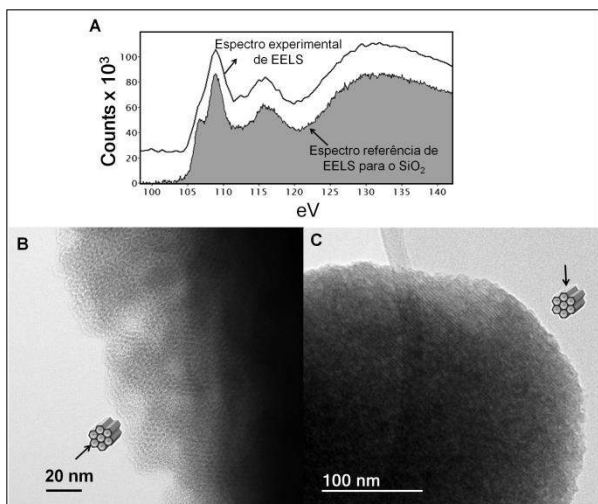


Figura 5: A. Espectro de EELS para o material SiO_2 . Imagens de MET para o catalisador, A. quando o feixe eletrônico foi inserido ao longo dos canais e C. quando o feixe foi introduzido perpendicular aos canais.

3.2. Testes catalíticos no reator em Batelada

Para determinar se as condições de reação

operam sob regime cinético, foram feitos testes de limitação difusional do catalisador SiO_2 na conversão da glicerina residual em diferentes tempos e velocidades de agitação. Os resultados estão apresentados no gráfico da Figura 6, onde percebemos que em todas as condições estudadas, a reação ocorre sob regime cinético, visto que se observa um mesmo comportamento em todas as condições. Além disso, a reação atinge o equilíbrio após 45 minutos de reação.

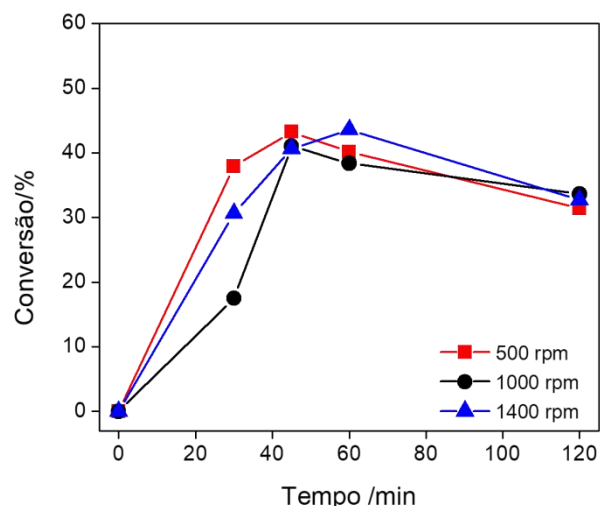


Figura 6: Gráfico das conversões em função do tempo em diferentes velocidades e tempo de reação, em uma temperatura de 150°C .

Porém, dentre as condições analisadas, aquela que apresentou uma maior seletividade para ácido fórmico foi em 60 minutos e com uma velocidade de agitação de 1000 rpm, como apresentado no gráfico da Figura 7. Nessas condições a conversão do glicerol residual foi de 39% e uma seletividade para ácido fórmico igual a 46%.

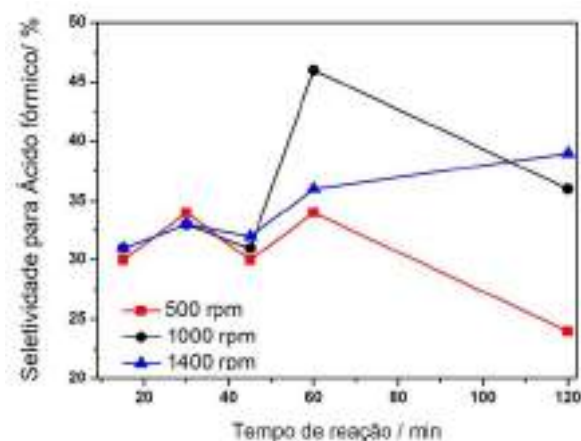


Figura 7: Seletividade para ácido fórmico em diferentes velocidades e tempos de reação, em uma temperatura de 150°C , utilizando o catalisador SiO_2 .

3.3. Testes catalíticos no reator em Fluxo

A reação de conversão do glicerol residual foi feita em um reator que opera em fluxo, a uma temperatura de 150°C, durante 7 horas ininterruptas. A conversão do glicerol e seletividade para ácido fórmico foram determinados por uma curva de calibração e os resultados estão apresentados nos gráficos da Figura 8.

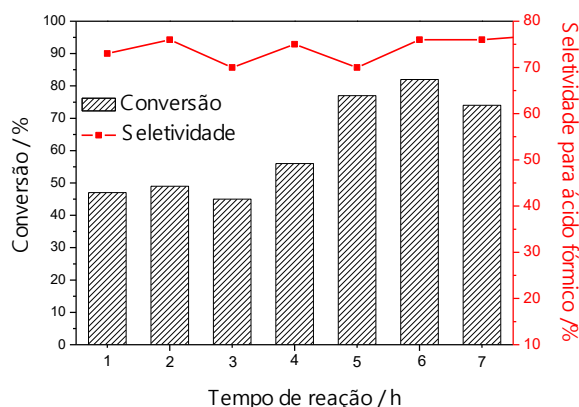


Figura 8: Conversão do glicerol residual e seletividade para Ácido fórmico, para a reação em um reator em fluxo.

O catalisador SiO_2 sintetizado apresentou uma boa atividade na conversão do glicerol residual e uma considerável estabilidade durante as 7 horas de reação, comprovando que as impurezas presentes no substrato não desativam o catalisador. Não encontra-se reportado literatura materiais sem a presença de uma fase ativa, ou seja, de um metal/óxido, com igual atividade, principalmente nas condições estudadas, utilizando um resíduo da produção de biodiesel (sem purificação). Além disso, consideramos como inédito também o uso de um reator em fluxo contínuo (que simula melhor as condições industriais) e uma sílica pura, sem metal impregnado ou dopado.

Foram feitas reações nas mesmas condições anteriores, porém, a primeira foi realizada na ausência do catalisador, ou seja, foram utilizados o glicerol e H_2O_2 . A outra, foi realizada na ausência do agente oxidante, H_2O_2 , ou seja, no reator havia o catalisador e a alimentação do mesmo foi feita somente com o glicerol residual. Os dados estão apresentados na figura 9 e comprovam a atividade sinérgica entre o catalisador e o agente oxidante.

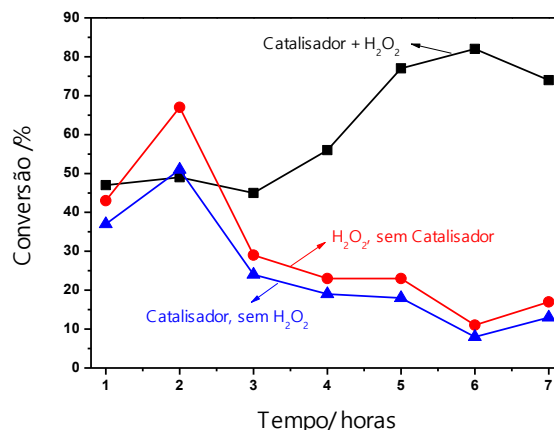


Figura 9: Conversão do glicerol residual em diferentes condições.

Um dos mecanismos proposto para a formação do ácido fórmico a partir do glicerol, sugere que ocorre a desidratação do glicerol e sucessivas clivagens oxidativas [8]. Logo, para que seja atendido esse mecanismo, é necessário um catalisador bifuncional, ou seja, que apresente sítios ácidos, que provoquem a desidratação do glicerol e sítios oxidantes para que as clivagens sejam possíveis.

Os sítios ácidos do SiO_2 sintético já foi comprovado nos testes de adsorção de piridina, logo, para comprovar a formação de sítios oxidantes no material, foram feitos testes de decomposição de H_2O_2 . Quando o teste é realizado na presença de um composto orgânico (no trabalho apresentado foi utilizado uma solução de quinolina) e o volume de O_2 formado, comparado ao teste sem orgânico é menor, pode-se inferir que o mecanismo ocorre via radicalar, pois no teste, o catalisador em contato com o H_2O_2 gera um radical que atua preferencialmente no composto orgânico e não na decomposição do H_2O_2 . Caso o perfil de formação de O_2 , tanto na presença quanto na ausência de orgânico, em função do tempo, sofra pequena ou quase nenhuma influência, o mecanismo de reação segue via vacância [9-11]. E a presença do mecanismo radicalar foi comprovada após os testes, pois como mostrado na Figura 10, o perfil de formação de O_2 é similar, na ausência ou na presença da quinolina.

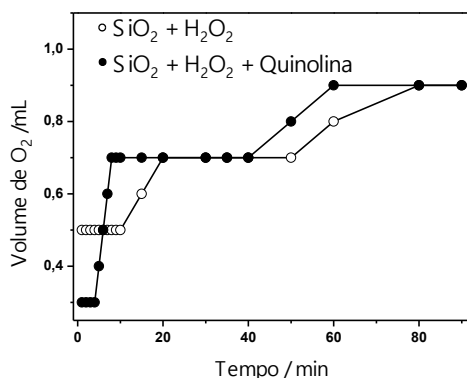


Figura 10: Perfil de formação de O₂ no teste de decomposição de H₂O₂ na ausência e na presença de quinolina.

Logo, pode-se concluir, que o catalisador sintetizado, SiO₂, apresenta a bifuncionalidade desejável para a formação do ácido fórmico a partir de glicerol, e que seus sítios oxidantes são formados pela deposição de um átomo de oxigênio em alguns dos seus sítios vacantes, como ilustrado na Figura 11.

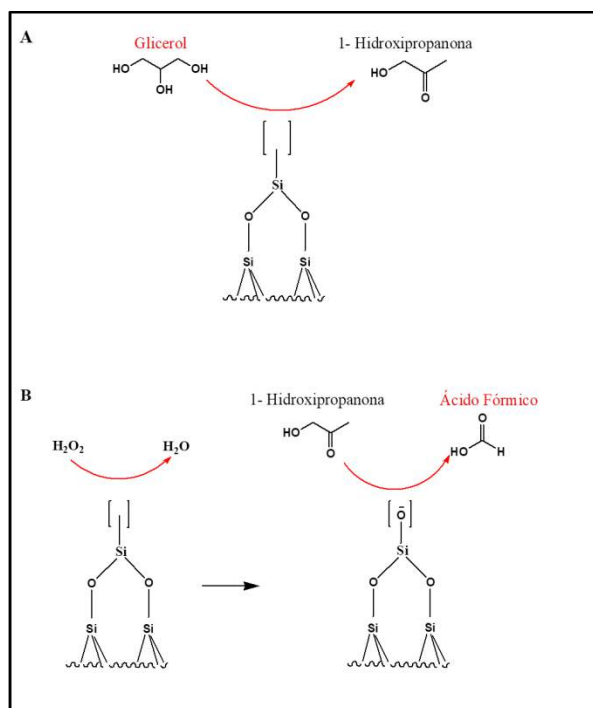


Figura 11: Esquema proposto para a formação do ácido fórmico a partir do glicerol, A. Desidratação do glicerol nos sítios ácidos de Lewis e Brønsted. clivagem oxidativa da 1-hidroxiopropanona nos sítios oxidantes formados no catalisador SiO₂.

4. Conclusões

Um catalisador de sílica pura foi sintetizado e esse apresentou uma elevada área específica BET (1489mg.g⁻¹), uma isoterma de adsorção/dessorção de N₂ e distribuição de poros

típica de materiais mesoporos. Pelos resultados de DRX à baixo ângulo e MET, pode-se comprovar a existência de canais hexagonais, organizados em diferentes direções.

O teste de adsorção de piridina comprovou a existência de sítios ácidos de Lewis, atribuídos a presença de vacância nos átomos de Si, e que esses, na presença de H₂O₂, podem formar sítios oxidantes. Os resultados apresentados mostram que foi obtido um catalisador bifuncional, capaz de converter o glicerol em ácido fórmico, passando por etapas de envolve a desidratação e clivagem oxidativa.

5. Agradecimentos

Agradecemos a Petrobrás pelo financiamento da pesquisa, ao órgão de fomento Fapemig, ao Centro de Microscopia e Departamento de Química da UFMG.

6. Referências

- [1] A. Beatriz, Y.J.K. Araújo, D.L. Lima, *Quim. Nova* 34 (2011) 306–319.
- [2] H. Duan, Y. Yamada, S. Sato, *Appl. Catal. A Gen.* 491 (2015) 163–169.
- [3] C.J. a. Mota, C.X. a. Da Silva, V.L.C. Gonçalves, *Quim. Nova* 32 (2009) 639–648.
- [4] M. Anitha, S.K. Kamarudin, N.T. Kofli, *Chem. Eng. J.* 295 (2016) 119–130.
- [5] C.X.A. da Silva, C.J.A. Mota, *Biomass and Bioenergy* 35 (2011) 3547–3551.
- [6] M. Vallet-Regi, A. Rámila, R.P. Del Real, J. Pérez-Pariente, *Chem. Mater.* 13 (2001) 308–311.
- [7] L. Piola, J.A. Fernández-Salas, F. Nahra, A. Poater, L. Cavallo, S.P. Nolan, *Mol. Catal.* 440 (2017) 184–189.
- [8] B. Katryniok, S. Paul, V. Belliere-Baca, P. Rey, F. Dumeignil, *Green Chem.* 12 (2010) 2079–2098.
- [9] A.L. Teel, C.R. Warberg, D.A. Atkinson, R.J. Watts, *Water Res.* 35 (2001) 977–984.
- [10] R. Andreozzi, V. Caprio, R. Marotta, *Water Res.* 36 (2002) 2761–2768.
- [11] L.C.A. Oliveira, M. Gonçalves, M.C. Guerreiro, T.C. Ramalho, J.D. Fabris, M.C. Pereira, K. Sapag, *Appl. Catal. A Gen.* 316 (2007) 117–124.