

ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE GLICEROL A ÁCIDO LÁCTICO EMPLEANDO CATALIZADORES SÓLIDOS A BASE DE COBRE

Geyzar Alejandra Tróchez Sánchez, † Julián Diel Urresta *

alejandra.trochez@correounivalle.edu.co

† Departamento de Química, Universidad del Valle, AA. 25360, Cali, Colombia.

Resumen:

Se realizó la síntesis de catalizadores a base de cobre soportados en CaO, MgO y TiO₂, para la obtención de ácido láctico a partir de la oxidación del glicerol. Las reacciones fueron llevadas a cabo a una temperatura de 473 K, presión 5 atm y tiempos de reacción de 4, 6 y 8 horas en atmósfera inerte. El medio de reacción fue NaOH 1.0 M en reactor Batch con agitación constante. Se encontró que el catalizador 15% Cu en presencia de CaO presentó la mejor selectividad hacia el ácido láctico debido a su mayor concentración de metal y mejor carácter básico del óxido soporte mientras que los catalizadores de 10%Cu/TiO₂ presentaron la menor selectividad debido a su carácter ácido.

Palabras claves: Glicerol, ácido láctico, soporte básico, catalizador de cobre, basicidad.

INTRODUCCIÓN

El uso de combustibles fósiles ha generado un problema ambiental mundial por lo que se hizo necesario encontrar alternativas que ayudaran a resolver este inconveniente, es así como se estudió que combustibles de segunda y tercera generación pueden disminuir el efecto invernadero que ocasionan los gases generados de la combustión. En la actualidad, el biodiesel está siendo empleado como sustituto o aditivo del diésel. Este es un combustible orgánico compuesto por ésteres de ácidos grasos, provenientes principalmente de plantas o de grasas animales ¹. En la producción de biodiesel se obtiene un producto de gran viabilidad económica como lo es la glicerina ², sin embargo, la alta producción de biodiesel ha conllevado a un exceso de glicerol proveniente de este proceso ³. El consumo de glicerol a nivel industrial se presenta principalmente en la industria alimenticia y cosmética (figura 1) ⁴, por lo cual se buscan nuevas vías de transformación en diversos productos mediante esterificación, deshidratación y oxidación.

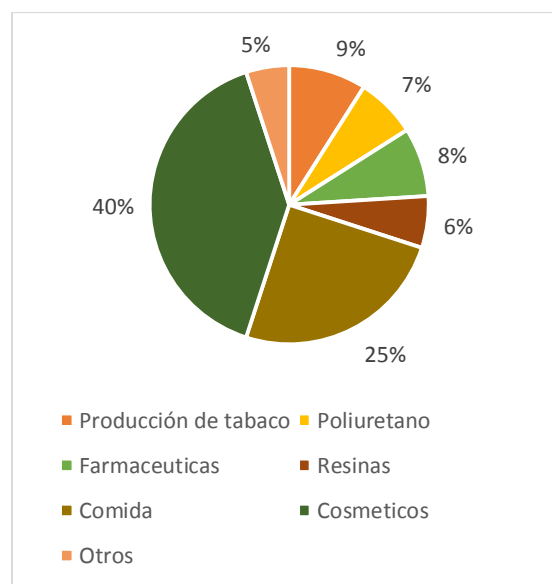
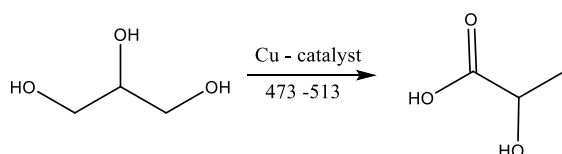


Figura1. Distribución del consumo de glicerol a nivel industrial

Una de estas vías es la producción de ácido láctico, molécula orgánica de importancia industrial en las aplicaciones farmacéuticas, en la industria cosmética y alimentaria, también se ha convertido en una materia prima

atractiva para la producción química debido a su alta reactividad derivada de contener dos hidroxilos conjugados y un grupo carboxílico, además la conversión de este incluye la formación de varios productos químicos valiosos y biopolímeros, principalmente para la síntesis de ácido poliláctico, un polímero biodegradable que exhibe propiedades mecánicas y termoplásticas, lo que lo hace atractivo a la industria de envases, fibras textiles, entre otros ⁵. Además existen otras reacciones de este como la deshidratación catalítica hacia ácido acrílico, reducción hacia ácido propanóico, deshidrogenación hacia ácido purúvico, condensación hacia 2,3 pentanodiona y acetaldehído mediante descarboxilación o descarbonilación ⁶

La producción de ácido láctico a partir de glicerol mediante catálisis fue reportado por primera vez mediante un catalizador basado en cobre (Cu), teniendo en cuenta la influencia de la temperatura (473 K) siguiendo la reacción del esquema 1 ⁷.



Esquema 1. Reacción general de formación de ácido láctico a partir de glicerol.

En este proceso se realizó la conversión de glicerol a ácido láctico por el método hidrotermal, con lo cual se encontró que la temperatura de reacción y el medio de reacción (NaOH) son los parámetros fundamentales para la reacción. Por este método se alcanzó un 84.5 % de ácido láctico con temperatura de 553 K. Sin embargo la desventaja de este método permanece en la alta temperatura de reacción, que eleva los costos del proceso y lo hace poco atractivo a nivel industrial ⁸.

Para reducir la temperatura de reacción se propuso el uso de catalizadores heterogéneos, como por ejemplo catalizadores de Ru, Rh, Pt y Au soportados en carbono o CeO₂ ⁹ a una temperatura de 473 K, lo cual arrojó alta

conversión y alta selectividad ^{10,11}, sin embargo estos metales promueven el rompimiento entre los enlaces de carbono por lo que se produce otros productos como ácido oxálico, etilenglicol, etanol, metanol y metano ¹². Por su parte Gandarias, Wu y coll estudiaron metales como Cu y Ni que presentaron actividad catalítica alta, y a diferencias de los metales nobles tienen un menor costo lo que los hace más atractivos a nivel industrial ^{13,14}. En estudios previos realizados en el laboratorio ¹⁵ se encontró que el catalizador al 10% en Cu soportado en ZnO (Cu10/ZnO) presentó conversión y selectividad hacia ácido láctico del 99% sin embargo el tiempo de reacción (12 horas) lo hace un proceso demorado, por lo que se propuso evaluar otros sistemas ácidos y básicos que fueran más activos, así como también diferentes tiempos de reacción variando la carga nominal del metal y de esta forma tener una mejor entendimiento del comportamiento catalítico de reacción.

SECCIÓN EXPERIMENTAL

Materiales

Los reactivos ácido láctico 87 % y ácido sulfúrico 96% (H₂SO₄) fueron suministrados por Sigma-Aldrich, el glicerol, el nitrato de cobre trihidratado (Cu(NO₃)₂·3H₂O) y el hidróxido de sodio 98% (NaOH) fueron Panreac, el dióxido de titanio (TiO₂) Merk, el óxido de magnesio (MgO) Mellinkrodt y el carbonato de calcio Impadoc CaCO₃). Todos los reactivos fueron utilizados sin ninguna purificación previa a su uso. A lo largo del experimento las soluciones se prepararon con agua desionizada en Millipore Milli Q con una conductividad en promedio de 7 µS/m a 298 K.

Preparación óxidos soportes

El óxido de calcio fue preparado a partir del CaCO₃ mediante calcinación directa en una mufla con una rampa de temperatura de 8 grados Kelvin por minuto hasta estabilización a 1073 K durante 4 horas. El sólido se dejó en

reposo durante 24 horas antes de ser usado como soporte.

Los catalizadores soportados fueron preparados mediante método de impregnación húmeda ¹⁶, en la que se preparó una solución con una carga nominal total de cobre 10 % a partir de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ el cual fue adicionado gota a gota durante 12 horas sobre 2.00 g de cada óxido (MgO , CaO y TiO_2). Después de finalizado el goteo, se calentó durante 3 horas entre 343 y 363 K hasta la reducción de volumen y apariencia semisólida, posterior a esto se elevó la temperatura hasta 383 K durante 3 horas para remover el agua restante. Los sólidos formados fueron calcinados en una rampa de 4 grados por minuto hasta 673 K durante 6 horas.

Caracterización de catalizadores

La identificación de grupos funcionales en los catalizadores sintetizados se llevó a cabo mediante espectroscopía FT - IR en un equipo de espectroscopía infrarroja Perkin Elmer 1600, en un rango de $600 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, por la técnica de KBr proporción 10 mg del catalizador en 100 mg.

La cuantificación del contenido de Cu en el catalizador se realizó mediante espectrofotometría de absorción atómica de llama mediante un equipo Perkin Elmer Analyst – 100 con una lámpara selectiva para Cu a una longitud de onda de 324.8 nm. Las muestras se prepararon tomando 100 mg de cada catalizador los cuales se disolvieron en una solución HNO_3 1 M y se llevaron a 100 mL, seguido a esto se tomaron alícuotas de 3.00 mL de cada solución anterior y se aforaron a 100 mL. Las muestras fueron medidas dentro de una curva de calibración en intervalos de concentración de 1 a 5 ppm.

Evaluación de la reacción de oxidación del glicerol

Para las pruebas catalíticas se pesó 1.0 g de glicerol y 19.0 g de solución NaOH 1.0 M, se agregaron a un vaso de teflón y posteriormente se adicionaron 0.500 g de catalizador previamente activado durante 3 horas a 473 K con flujo de H_2 . La reacción se realizó en un

reactor tipo Batch el cual fue purgado con N_2 a 5 atm antes de cada reacción. Para cada catalizador se hicieron ensayos a 4, 6 y 8 horas a una temperatura de 473 K. Las reacciones estuvieron en agitación constante de 450 rpm. Después de finalizada la reacción se enfrió con baño de hielo hasta temperatura ambiente.

El contenido de cada reacción se centrifugó durante 15 minutos a 6000 rpm y de esta forma se aseguró el aislamiento del catalizador del producto de reacción, el cual posteriormente fue pesado.

- Análisis de reacción

Los análisis de cuantificación se llevaron a cabo en un equipo de HPLC-UV LC 2010A HT Shimadzu con las condiciones mostradas en la tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de cromatografía HPLC usadas

<i>Condición cromatográfica</i>	<i>Característica</i>
Tipo de columna	Empaquetada Shodex SH1011
Dimensiones de columna	8.00 mm * 300 mm
Tamaño de partícula	8 μm
Temperatura de horno	313 K
Presión	721 psi
Velocidad de flujo	0.800 mL/min
Fase móvil	H_2SO_4 0.01 M (pH ~2)
Tipo de detector	Ultravioleta
longitud de onda	210 nm

De cada producto de reacción previamente centrifugada se tomaron 2.5 mL, se acidularon con 1.0 mL de H_2SO_4 1.0 M (pH ~2) y se diluyó a 10.00 mL con agua desionizada.

- Conversión del glicerol

Se llevó a cabo mediante porcentaje de conversión (% X)

$$\% X = \frac{\text{moles de glicerol consumidas}}{\text{moles iniciales de glicerol}} (100) \text{ Ec. 1}$$

- Selectividad del glicerol a ácido láctico

Se evaluó mediante porcentaje de selectividad

$$\% Sel_i = \frac{\text{moles del producto } i}{\text{moles iniciales de glicerol}} (100) \text{ Ec. 2}$$

- Rendimiento

$$\% Y_i = \% X \left(\frac{\% Sel_i}{100} \right) \text{ Ec. 3}$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

- Análisis por FT-IR

En los espectros de infrarrojo se observan en los catalizadores a base de cobre la aparición de bandas en 868, 942 y 1040 cm^{-1} , 850 y 1398 cm^{-1} , 818 y 1399 cm^{-1} , dichas bandas corresponden a nitratos provenientes del precursor usado para impregnación del metal al óxido para los catalizadores de calcio, magnesio titanio respectivamente, estos grupos (NO_3) a pesar de estar presentes en los catalizadores, se pudieron convertir en $\text{Cu}(\text{OH})_2$ al momento de reacción, y reducirse por el H_2 generado y de esta forma no disminuir la actividad catalítica de los catalizadores, ya que de otra forma, estos grupos se podrían depositar en el soporte o competir con este para la formación de enlaces con el glicerol. Por su parte los espectros en la figura 3 y 4 se presenta bandas entre 3642 y 3696 cm^{-1} características de la vibración OH posiblemente proveniente de la humedad del medio ambiente, lo que nos indica que los óxidos y catalizadores pudieron presentar absorción de humedad del ambiente, sin embargo no se observó que las reacciones fueran afectadas por esto, además se observó aparición de bandas en la región entre 600 y 1060 cm^{-1} como se observa en la figura 2 (796 cm^{-1}), 3 (690 cm^{-1}) y 4 (1044 cm^{-1}) pertenecientes al enlace metal oxígeno, lo que aseguró presencia del cobre en el catalizador.

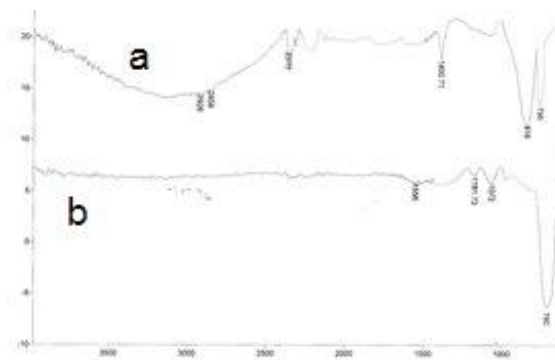


Figura 2. Espectro FT-IR a) Cu/TiO₂ y b) TiO₂

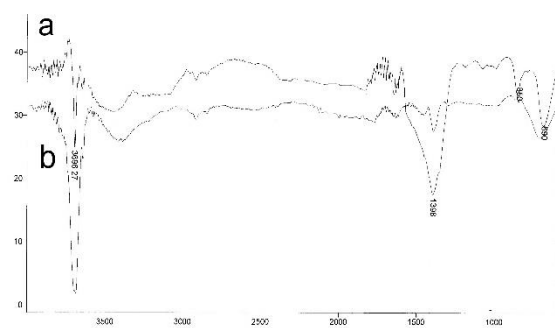


Figura 3. Espectro FT-IR a) Cu/MgO y b) MgO

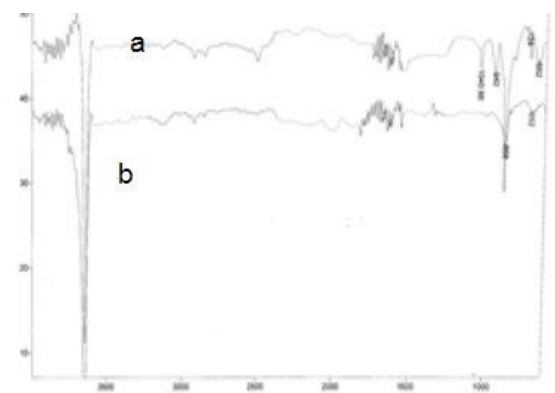


Figura 4. Espectro FT-IR a) Cu/CaO y b) CaO

- Análisis de la reacción

En la tabla 2 se muestran los resultados de las reacciones con los diferentes catalizadores. Se puede observar que los blanco (reacciones sin

presencia de catalizador) presentan una transformación del glicerol del 49%, siendo esta conversión debida a una reacción térmica, sin embargo, la selectividad hacia el producto de interés fue muy baja con un porcentaje del 12%.

Teniendo en cuenta la tabla 3, se observó que al utilizar TiO_2 como soporte a pesar obtenerse un porcentaje alto de conversión, la selectividad hacia el producto deseado (ácido

láctico) fue muy bajo, lo cual pudo ser atribuido a que este óxido actuó como ácido de Lewis capturando el grupo hidroxilo primario del glicerol inhibiendo la deshidrogenación al oxidar las especies de cobre presente; otra explicación posible fue el envenenamiento del catalizador ya que óxido al reaccionar con el grupo hidroxilo del medio pudo haber formado titanatos¹⁷.

Tabla 2 . Análisis de las reacciones de glicerol con distintos óxidos

Óxido	Tiempo de Reacción (horas)	Conversión (%)	Selectividad (%)	Rendimiento (%)
TiO_2	4	34	0	0
	6	78	2	1.56
	8	82	3	2.46
MgO	4	54	8	4.32
	6	82	20	16.4
	8	85	25	21.25
CaO	4	65	12	7.8
	6	85	23	19.55
	8	90	26	23.4

También se identificó que es necesario un tiempo de reacción de 8 horas para encontrar las mayores conversiones, siendo el sistema catalítico 10% Cu/MgO el que presentó conversión completa al cabo de este tiempo, sin embargo, la mayor selectividad hacia ácido

láctico en este sistema se presentó a 6 horas, lo que indicó una posible reacción secundaria por efecto del medio básico o directamente con el catalizador.

Tabla 3 . Análisis de las reacciones de glicerol con distintos catalizadores

Catalizador	Carga nominal (%)	Carga efectiva (%)	Tiempo de Reacción (horas)	Conversión (%)	Selectividad (%)	Rendimiento (%)
Cu/TiO_2	10	10.5	4	63	3	1.89
			6	83	8	6.64
			8	95	9	8.55
Cu/MgO	10	11.1	4	78	71	55.38
			6	87	85	73.95
			8	99	81	80.19
Cu/CaO	10	10.1	6	91	89	80.99
			4	80	85	68.0
			6	89	87	77.43

		8	94	87	81.78
15	16.5	6	93	97	90.21

Con el sistema 10% Cu/CaO no se observó conversión completa en ninguno de los tres tiempos y aunque la conversión fue mayor a 8 horas, el porcentaje de selectividad fue el mismo para 6 y 8 horas, con lo que se pudo concluir que después de 6 horas la reacción va encaminada hacia la formación de otros productos y no al ácido láctico.

Teniendo en cuenta los resultados anteriores se comparó la actividad catalítica a 6 horas de los catalizadores soportados en MgO y CaO, aumentando la carga nominal de metal a 15%. A pesar de que con 10% Cu los porcentajes de conversión y de selectividad entre estos dos catalizadores fue similar (figura 5), al realizar

los ensayos con 15% Cu se pudo observar que la selectividad se vio afectada por el carácter básico del óxido soporte ya entre los dos sistemas se presentaron selectividades de 89% y 97%, mientras que con 10% Cu fueron de 85% y 87%. Lo anterior pudo ser debido a que una mayor cantidad de especies de Cu^{1+} y Cu^0 favorecieron la deshidrogenación^{18,19}, y siendo el calcio a su vez menos polarizante que el magnesio hizo que se perturbara menos la nube electrónica del oxígeno adyacente a él y de esta forma este pudo actuar como una mejor base de Lewis con el glicerol²⁰,.

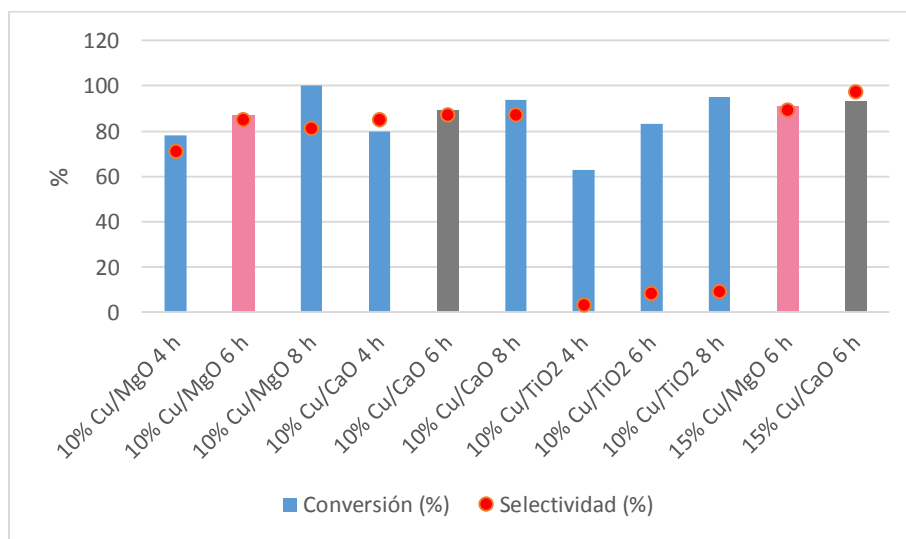
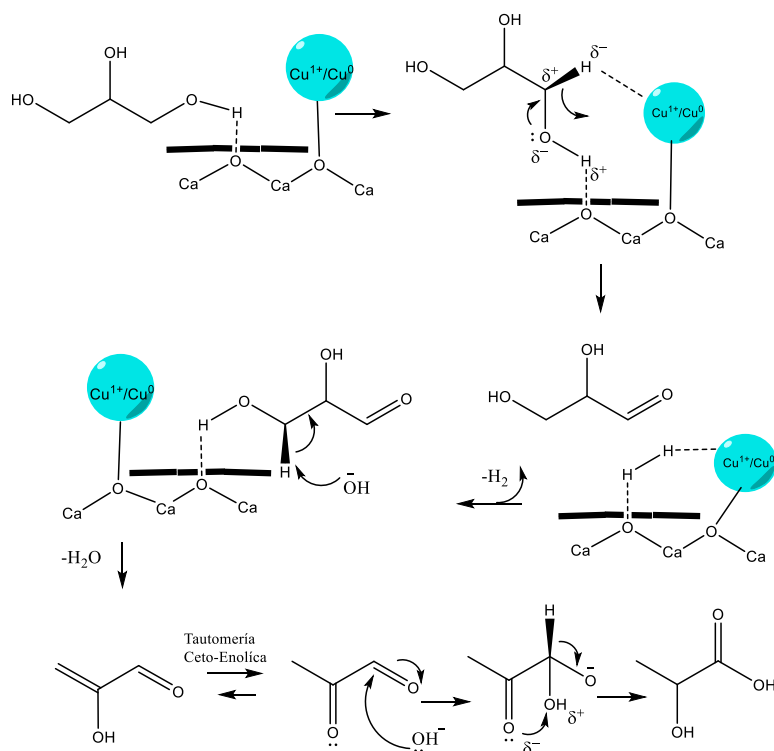


Figura 5. Comparación entre la selectividad del catalizador a diferente carga del metal

Como se puede observar, la presencia en el catalizador del metal cobre fue factor fundamental en la oxidación del glicerol hacia ácido láctico, y de acuerdo con lo reportado por Zhang, Yin, Chen, Dai, Yang, se pudo proponer el mecanismo ilustrado en el esquema 2²⁰⁻²⁴, donde muestra que se realiza primeramente la quimisorción del glicerol sobre el metal Cu, a través de un grupo hidroxilo primario con el soporte del catalizador, creando una carga parcial positiva

en el hidrógeno del grupo hidroxilo. Por otra parte las especies de cobre facilitaron la salida del hidruro terminal y posteriormente la liberación de la molécula de hidrógeno. Luego se dio una deshidratación asistida por el catalizador y el medio básico generando la molécula de piruvaldehído, la cual reacciona con el OH- presente en el medio realizando una reacción interna de Canizarro donde finalmente se forma el ácido láctico.



Esquema 2. Mecanismo propuesto de reacción para la conversión de glicerol a ácido láctico

CONCLUSIONES

En esta evaluación de la reacción del glicerol se encontró que al emplear un sistema catalítico a base de cobre al 10 % se logran conversiones y selectividades altas para los catalizadores soportados en MgO y CaO, mientras que el soportado en TiO₂ muestra porcentajes altos de conversión pero bajos de selectividad hacia el ácido láctico (máximo 9% a 8 horas de reacción).

Por otro lado el aumentar el porcentaje de cobre al 15% y empleando el óxido soporte con mayor basicidad (CaO) se obtuvo una alta conversión del glicerol y la mayor selectividad hacia ácido láctico (97%), ya que se reveló que a mayor carga de metal mayor selectividad. Lo anterior muestra que se hace necesario emplear un óxido soporte que sea lo suficientemente básico para iniciar el proceso de deshidrogenación en el glicerol, además un medio básico de reacción fue el paso clave en la formación del ácido láctico, ya que sin este

no se produciría reacción interna de Canizarro, paso fundamental para la formación de ácido láctico.

Adicionalmente, el tiempo de reacción necesario del sistema 10% Cu/MgO para lograr conversión completa es de 8 horas. Por lo anterior, el mejor catalizador de este trabajo fue el 15% Cu/CaO ya que presentó la selectividad más alta (93%) comparado con los demás catalizadores donde el mayor fue 15%Cu/MgO con 89%.

INFORMACIÓN DEL AUTOR

Correo electrónico:

E-mail:
alejandra.trochez@correounivalle.edu.co

Contribución de los autores:

El presente artículo fue escrito con la contribución de todos los autores. Todos los

autores han dado su aprobación de la versión final del manuscrito.

AGRADECIMIENTOS

Los autores están agradecidos con la Universidad del Valle y con el Laboratorio de Investigación en Catálisis y Procesos por el apoyo para la realización de este proyecto.

REFERENCIAS

- (1) Acosta, F.; Cortijo, P. C. y E. *Manual de construcción y uso de reactor para producción de biodiésel a pequeña escala*; Soluciones Practicas: Lima, 2008.
- (2) Hernández, P. N. B.; Santamaría, J. R. A.; Rios, L. A. *Biodiésel: Producción, calidad y caracterización*; Universidad de Antioquia, 2009.
- (3) Quispe, C. A. G.; Coronado, C. J. R.; Carvalho, J. A. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2013**, 27, 475–493.
- (4) Razali, N.; Abdullah, A. Z. *Appl. Catal. A Gen.* **2017**, 543 (December 2016), 234–246.
- (5) Turner, T. L.; Zhang, G. C.; Kim, S. R.; Subramaniam, V.; Steffen, D.; Skory, C. D.; Jang, J. Y.; Yu, B. J.; Jin, Y. S. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2015**, 99 (19), 8023–8033.
- (6) Sad, M. E.; González Peña, L. F.; Padró, C. L.; Apesteguía, C. R. *Catal. Today* **2017**, 302, 203–209.
- (7) Avhad, M. R.; Marchetti, J. M. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, 50, 696–718.
- (8) Roy, D.; Subramaniam, B.; Chaudhari, R. V. *ACS Catal.* **2011**, 1 (5), 548–551.
- (9) Purushothaman, R. K. P.; van Haveren, J.; van Es, D. S.; Melián-Cabrera, I.; Meeldijk, J. D.; Heeres, H. *J. Appl. Catal. B Environ.* **2014**, 147, 92–100.
- (10) Nakagawa, Y.; Tomishige, K. *Catal. Sci. Technol.* **2011**, 1 (2), 179.
- (11) Nakagawa, Y.; Shinmi, Y.; Koso, S.; Tomishige, K. *J. Catal.* **2010**, 272 (2), 191–194.
- (12) Ayoub, M.; Abdullah, A. Z. *Chem. Eng. J.* **2013**, 225, 784–789.
- (13) Gandarias, I.; Requies, J.; Arias, P. L.; Armbruster, U.; Martin, A. *Journal of Catalysis*. 2012, pp 79–89.
- (14) Wu, Z.; Mao, Y.; Song, M.; Yin, X.; Zhang, M. *Catalysis Communications*. 2013, pp 52–57.
- (15) Knudson, M. (Universidad del V. *Síntesis y caracterización de catalizadores soportados de Cu, Li y Sn y su desempeño en la reacción de oxidación de glicerol Síntesis y caracterización de catalizadores soportados de Cu, Li y Sn y su desempeño en la reacción de oxidación de glicerol*; Santiago de Cali, Colombia, 2015.
- (16) Moreira, A. B. F.; Bruno, A. M.; Souza, M. M. V. M.; Manfro, R. L. *Fuel Process. Technol.* **2016**, 144, 170–180.
- (17) Rodríguez-Páez, J. E. *Síntesis de Óxidos Industriales de Interés Industrial*, Primera.; Universidad del Cauca: Popayán, 2013.
- (18) Li, K. T.; Li, J. Y.; Li, H. H. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2017**, 79, 74–79.
- (19) Gao, D.; Yin, H.; Feng, Y.; Wang, A. *Can. J. Chem. Eng.* **2015**, 93 (6), 1107–1118.
- (20) Chen, L.; Ren, S.; Ye, X. P. *Fuel Process. Technol.* **2014**, 120, 40–47.
- (21) Zhang, M.; Zhao, Y.; Liu, Q.; Yang, L.; Fan, G.; Li, F. *Dalt. Trans.* **2016**, 45 (3), 1093–1102.
- (22) Yin, H.; Yin, H.; Wang, A.; Shen, L. *J. Ind. Eng. Chem.* **2018**, 57, 226–235.

- (23) Dai, C.; Sun, L.; Liao, H.; Khezri, B.; Webster, R. D.; Fisher, A. C.; Xu, Z. *J. J. Catal.* **2017**, 356, 14–21.
- (24) Yang, G. Y.; Ke, Y. H.; Ren, H. F.; Liu, C. L.; Yang, R. Z.; Dong, W. S. *Chem. Eng. J.* **2016**, 283, 759–767.