

PROCESSO INCENTIVADO POR MICRO-ONDAS PARA A PRODUÇÃO DE FTALATO DE DI-2 ETILHEXILA (2ª FASE)

Bianca Martines ¹; Luiz Alberto Jermolovicius ²

¹ Aluno de Iniciação Científica da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT);

² Professor da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT).

Resumo. *O projeto estuda a produção de dioctil ftalato (DOP) do ponto de vista de produtividade de processo químico e de compatibilidade com o meio ambiente. Para isso, foi adotada a catálise sólida ácida incentivada por micro-ondas, pois: 1) o catalisador sólido gera menos poluição no tratamento final do plastificante e 2) em trabalhos anteriores se observou forte sinergia ente micro-ondas e catalisadores ácidos. A zeolita ZSM-5 ácida foi testada, obtendo resultados promissores que preconizam a viabilidade técnica do processo proposto. Além disso, foi possível estabelecer algumas variáveis que influenciam no processo como a potência de micro-ondas aplicada, a relação catalisador/carga e outros parâmetros.*

Introdução

A indústria nacional de plastificantes tem uma capacidade instalada da ordem de 266.000 t.ano⁻¹. Estas fábricas não focam sua produção somente no di-2-etilhexil ftalato (DOP), mas sim em diversos ésteres que possuem características que se assemelham à plastificantes, como dibutil ftalato (DBP), di-isobutil ftalato (DIBP) e diisodecil ftalato (DIDP).

O DOP além de ser o plastificante mais produzido mundialmente, é também o mais utilizado e reconhecido como um dos melhores para a plastificação do cloreto de polivinila, sendo que cerca de 85 % de sua produção é aplicada na fabricação de artigos de PVC.

Sua utilização em brinquedos e na indústria médica foi restrita devido à suspeita de prejudicar a fertilidade, no entanto nas outras áreas de aplicação ele continua sendo o plastificante preferencial.

Sua produção tradicional consiste na esterificação de anidrido ftálico com 2-etilhexanol com catálise homogênea. O ácido sulfúrico é o catalisador mais antigo, porém o tetra n-butil titanato, por possuir a melhor qualidade de produto obtido, vem substituindo o H₂SO₄. No entanto, a catálise homogênea torna o processo mais longo e complicado, visto que é necessária a separação do catalisador do produto final.

Além disso, esta operação pode ser prejudicial ao meio ambiente, visto que há riscos de contaminações dos efluentes pelo catalisador. Atualmente, há um crescente esforço para tornar a indústria química ecologicamente mais amigável, principalmente pela redução da geração de poluentes. Portanto, optar pela catálise heterogênea, é a melhor solução, pois o catalisador sólido é de fácil separação e contaminação ínfima.

Logo, a possibilidade de utilizar um catalisador sólido na fabricação do DOP é muito atrativa. Entretanto, no estado da técnica, não há referências de catalisador sólido para esterificações.

Mais ainda, em trabalhos anteriores identificou-se uma sinergia entre micro-ondas e catalisadores ácidos, que permite reduzir até pela metade o tempo de esterificação, podendo dobrar a produção de DOP.

Sendo assim, a utilização de um catalisador sólido ácido sob campo de micro-ondas torna-se muito interessante, visto que pode reduzir o de tempo de processamento, como também a quantidade de efluentes, originando um processo de DOP mais produtivo e competitivo.

Material e Métodos

Preparo de zeólita ZSM-5

Foi preparada a zeólita ZSM-5 ácida conforme o procedimento implantado no LMO. Após o preparo da zeólita, bentonita e água foram adicionadas, formando uma massa densa, que foi modelada em formato de pequenas pérolas (Figura 1). Estas também passaram pela etapa de secagem e calcinação, formando um catalisador sólido e resistente.

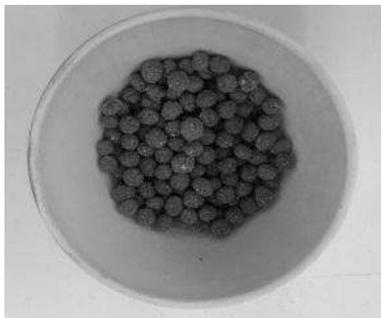


Figura 1 – Pelotas de zeólita e bentonita

Preparo de DOP

A fabricação tradicional do DOP consiste na reação de anidrido ftálico com 2-etilhexanol, sendo duas reações em série. A primeira, entre anidrido e álcool, é rápida e irreversível. Já a segunda, entre o monoéster resultante da primeira reação e o álcool, é lenta e de equilíbrio com formação de água.

Para realizar a produção de DOP foi utilizado um reator de batelada em cavidade acoplada a um gerador de micro-ondas de 2,45 GHz com potência regulável até 3 kW carregado com anidrido ftálico e 2-etilhexanol-1(Figura 2). Para forçar a conversão total do anidrido ftálico foi adicionado xilol, para eliminar a água formada na segunda reação do processo (Figura 3).

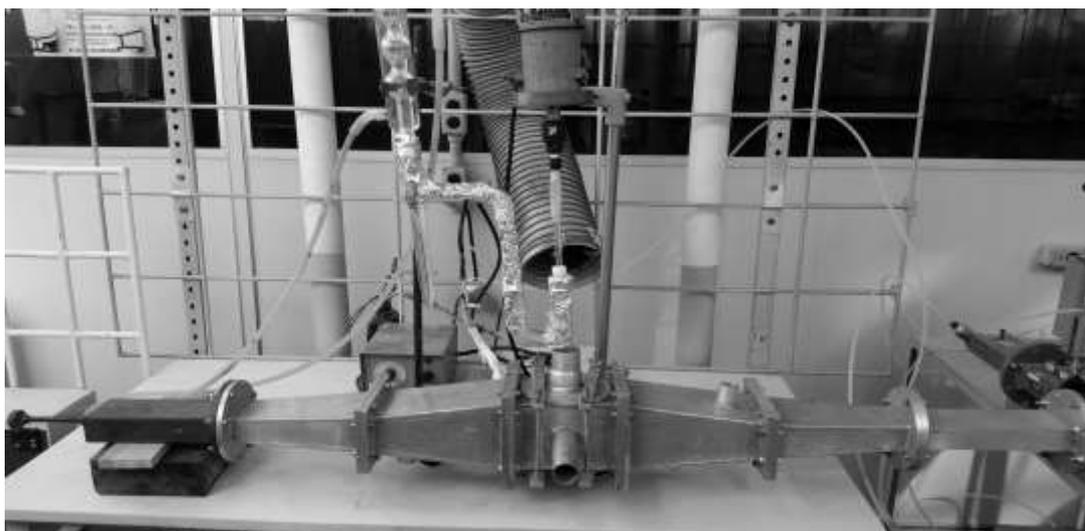


Figura 2 - Foto do Sistema

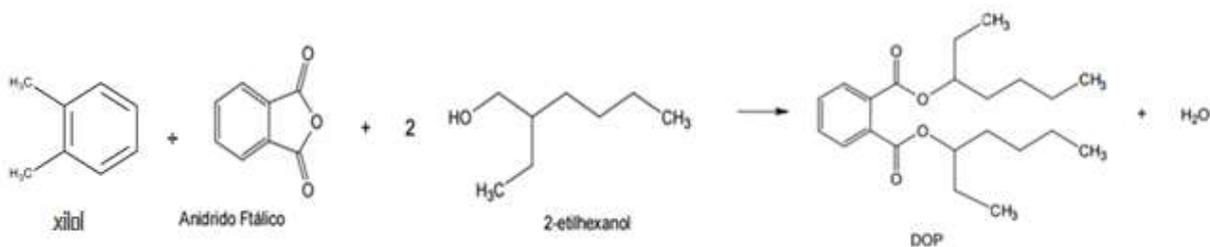


Figura 3 - Reação de esterificação do anidrido ftálico com 2-etilhexanol e xilol

As condições de esterificação foram de 50g de anidrido ftálico, 87,77ml de octanol e 28,42ml de xilol (suficiente para preencher 2/3 do volume do balão). Como catalisador foram usadas três gotas de ácido metano sulfônico (no caso de catálise homogênea) ou 2g de pérolas de zeólita ZSM-5 (no caso de catálise heterogênea).

Nestas condições, a esterificação ocorreu com reagentes em proporção estequiométrica, temperatura máxima de 139°C, catalisadores ácidos, potência efetiva de 60W à 100W, sob agitação constante e com tempo de reação de aproximadamente 60 minutos.

Após a conversão total do anidrido ftálico, a carga do reator é descarregada e o catalisador é separado e submetido a uma queima para regeneração. Foi estudado o comportamento da reação entre o aquecimento convencional em relação às micro-ondas.

Análise das amostras

A fim de estudar as influências sobre o processo de esterificação do anidrido ftálico com 2-etilhexanol, foi realizado um estudo sobre sete variáveis: potência de micro-ondas efetiva, relação catalisador/carga, proporção entre reagentes, relação carga/solvente, velocidade de agitação do meio reagente, tempo de reação. O parâmetro de controle foi o rendimento em DOP.

No entanto, a dosagem de DOP foi realizada por método de cromatografia em fase gasosa. O equipamento utilizado foi um cromatógrafo a gás, modelo 7890^a, da marca Agilent Technologies, com uma coluna DB-17 de dimensões 30 m x 250µm x 0,25µm. As condições adotadas no CG foram: injeções de 1µL no modo splitless e temperatura do detector FID à 300°C. A coluna foi mantida a 150°C por 1 min após a injeção, depois programou-se para que a temperatura subisse 30°C.min até 280°C, mantendo durante 7 minutos.

Resultados e Discussão

Após o preparo da zeólita, para verificar sua eficiência, foi realizada a monitoração da reação, neste estágio exploratório, por meio da medida da água gerada na reação, pois é uma forma rápida e barata de controle.

Após a realização de três testes, foi possível verificar, no atual estágio, que é possível a produção do plastificante DOP estimulado por micro-ondas de 2,45 GHz utilizando as pérolas de zeólitas/bentonita tratadas com ácido como catalisador sólido. Isso porque o catalisador não se fragmentou e a produção de DOP foi próxima do valor esperado de 6,0 mL de gerados, como podemos verificar na tabela 1 abaixo:

Tabela 1 - Comparação entre os testes realizados.

	Aquecimento elétrico e catálise homogênea	Uso de micro-ondas e catálise homogênea com CH ₃ SO ₂ OH	Uso de micro-ondas e catálise heterogênea com zeólita ZSM-5 ácida
Volume de H₂O	3,1 mL	5,7mL	5,1mL
Potência efetiva	-----	60W~100W	60W~100W
Temperatura	137,0 °C	138,3 °C	139,4 °C
Tempo de reação	80 minutos	65 minutos	60 minutos

Após a verificação da possibilidade da utilização da catálise heterogênea, foi aplicado o controle de produção do DOP por meio de cromatografia gasosa, variando os parâmetros: potência de micro-ondas efetiva, relação catalisador/carga, proporção entre reagentes, relação carga/solvente, velocidade de agitação do meio reagente, tempo de reação.

No entanto, estudos ainda devem ser realizados a fim de aprimorar o equipamento e, sobretudo as variáveis envolvidas no processo.

Conclusões

Ao analisar os resultados obtidos é possível concluir que é viável a produção do plastificante DOP estimulada por micro-ondas, empregando a catálise heterogênea com zeólitas ZSM-5 ácida.

É importante, também, ressaltar que na catálise homogênea há a liberação de efluentes prejudiciais ao meio ambiente, que seriam reduzidos caso a catálise heterogênea fosse adotada.

Referências Bibliográficas

- ABIQUIM, *Anuário da Indústria Química Brasileira de 2014*. São Paulo, 2014.
- ABIQUIM. *Atuação Responsável*. Disponível em <http://www.abiquim.org.br/programa/atuacao-responsavel>. Acessado em 23 de junho de 2014.
- BACELLAR NETTO, M. A. *Proibição de ftalatos em brinquedos. Boletim Informativo do CRQ IV*, num 200. Disponível em http://www.crq4.org.br/informativomat_200. Acesso em 22 de junho de 2014.
- BRUNS, R. E., SCARMINIO, I. S. e BARROS NETO, B. B. *Planejamento e Otimização de Experimentos*. Campinas, UNICAMP, 1995, cap 7.
- CANTAGESSO, L. C. M., JERMOLOVICIUS, L. A., DO NASCIMENTO, R. B., DE CASTRO, E. R. e SENISE, J. T. *Processo Irradiado por Micro-ondas para Produção de Biodiesel*. Anais do 2º Seminário de Pesquisa do Grande ABC (SPGABC), 7 de novembro de 2012, São Bernardo do Campo, Brasil
- ELEKEIROZ. FISPQ – *Diocetil Ftalato*, ver 11. São Paulo, 2014.
- ESPACENET – *European Patent Office*, disponível em http://worldwide.espacenet.com/advancedSearch?locale=en_EP. Acessado em 16/1/2015.
- FRANCK, H. G. and STADELHOFER, J. W. *Industrial Aromatic Chemistry*. Germany, Spriner-Verlag, 1988, pp 272-274.
- GROOGINS, P. H. ed. *Unit Processes in Organic Synthesis*. 5 ed, Tokyo, McGraw-Hill, Kogakusha, 1958, ch 12.
- JERMOLOVICIUS, L. A., SCHNEIDERMAN, B. and SENISE, J. T. *Alteration of Esterification Kinetics Under Microwaves Irradiation in: Advances in Microwave & Radio*

- Frequency Processing*. Willert-Porada, M. ed, Springer, Alemanha, 2006 (ISBN 3-540-43252-3), cap.5, pp 377-385.
- JERMOLOVICIUS, L. A., SENISE, J; T; and DE CASTRO, E. R. *Microwave Enhanced Kinetics of Pseudo-Irreversible Esterification of Maleic Anhydride with 2-Ethylhexanol-1*. Anais do 10th International Conference on Microwave and High Frequency Heating, 12-15 de setembro de 2005, Modena, Itália.
- KIRK - OTHMER *Encyclopedia of Chemical Technology*. 4 ed. New York: Wiley Inter Science, 2008. v 1-17. DVD
- TESTA, M.A. *Contribuição ao estudo da preparação de zeólitas ZSM-5 com auxílio de micro-ondas*. Dissertação de Mestrado, CEUN-IMT, São Caetano do Sul, 2014.