

# PRODUÇÃO DE ÉSTER DE ÁCIDO ACRÍLICO INCENTIVADA POR MICRO-ONDAS

Livia Barbosa de Oliveira <sup>1</sup>; Edmilson Renato de Castro <sup>2</sup>; Renata Borges do Nascimento <sup>2</sup>

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

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

**Resumo.** *O presente trabalho visou avaliar o efeito de aplicar micro-ondas como fonte de calor, comparado ao aquecimento convencional, ao processo de esterificação entre o ácido acrílico e álcool butílico, quantificando o rendimento durante o processo. Os testes com micro-ondas foram executados em equipamento desenvolvido pelo Laboratório de Micro-ondas do Instituto Mauá de Tecnologia para esta finalidade e os testes como aquecimento convencional forma realizados em equipamento de bancada tradicional de laboratório químico. Em ambos as formas de aquecimento os rendimentos da reação foram controlados por análises de cromatografia gasosa e os resultados dos dois conjuntos de processos demonstraram uma igualdade de rendimento, em torno de 47%, porém com a obtenção de uma produção 50% mais rápida com o incentivo das micro-ondas.*

## Introdução

Os polímeros possuem uma importância significativa na sociedade do século XXI, uma vez que, apresentam uma vasta aplicação em diversos setores, sendo necessários para muitos processos de fabricação e transformação. As resinas acrílicas são um dos produtos mais fabricados pelo setor devido a grandes aplicações na indústria de adesivos, de químicos para construção, de tintas decorativas e para sua produção, necessitam de matéria prima polimérica derivadas dos ácidos acrílicos, conhecidos como ésteres acrílicos. Estes ésteres, como por exemplo, acrilato de metila, de etila, de butila, etc, são os mais importantes derivados do ácido acrílico. Segundo a ABIQUIM – Associação Brasileira da Indústria Química, apenas 3 empresas produzem esta matéria prima, sendo muitas vezes, devido a demanda, necessário à sua importação. Para corroborar com esta informação, atualmente no Brasil, 25 empresas estão produzindo resinas acrílicas desde as mais básicas até as mais especiais. Visando fornecer alternativas para a produção de acrilatos em geral, a proposta deste trabalho, poderá contribuir futuramente na obtenção de um processo de esterificação mais eficiente energeticamente, mais rápido e com melhores rendimentos. Deste modo, os estudos nesta etapa inicial, concentraram-se em estudar a influência da velocidade de reação na produção do acrilato de butila com e sem micro-ondas, comparando os rendimentos atingidos nas duas formas de aquecimento, em reator de batelada. A escolha deste éster acrílico em especial foi devido a facilidade operacional disponível no laboratório. Apesar da tecnologia de produção de acrilato de n-butila ser consolidada tanto tecnicamente como economicamente, ainda é possível pesquisar alternativas inovadoras para este processo. Este panorama impõem a inovação tecnológica e o uso da energia de micro-ondas em substituição a processos tradicionais de aquecimento, poderá ser a otimização de tempo e custo que o mercado produtor tanto procura.

## Acrilato de n-butila

Para a produção dos acrilatos em geral, ocorre uma reação reversível de esterificação, na qual ácido carboxílico e álcool reagem formando éster e água. No caso do acrilato de n-butila, são utilizados o ácido acrílico e o n-butanol na presença de um catalisador ácido. Os acrilatos são resinas versáteis podendo ser: elásticas ou rígidas e termoestáveis ou termoplástica. Sua principal característica é a grande resistência à decomposição pelos raios ultravioletas, bem como resistências a óleos e graxas. Sendo assim, têm uma excelente retenção de cor, sem amarelar na presença de intempéries.

O acrilato de n-butila é um monômero de acrilato classificado como um líquido razoavelmente inflamável e volátil. Este acrilato possui uma facilidade de formar compostos poliméricos na presença de moléculas monoméricas e, como a grande maioria dos compostos orgânicos, é ligeiramente solúvel em água. Os principais mercados de usuários finais do acrilato de n-butila são as indústrias de água, plásticos, couros, tintas, adesivos e têxteis. Esse acrilato é majoritariamente utilizado na produção de homopolímeros ou copolímeros, mas também é encontrado como intermediário químico por conta da reatividade da insaturação em sua molécula.

Um problema recorrente, é que processos para a produção de ésteres acrílicos são realizados geralmente sob condições que resultam baixos rendimentos devido principalmente ao uso de reatores em batelada, pois os mesmos propiciam um alto tempo de residência favorecendo as reações secundárias que ocorrem entre e durante a reação e a degradação ou polimerização dos produtos da reação.

### Micro-ondas

As micro-ondas são ondas eletromagnéticas não-ionizantes, com frequências que se encontram entre 300 MHz e 300 GHz, as quais correspondem a comprimentos de onda, no ar, de 1 mm a 1 m. No espectro eletromagnético, encontram-se próximas às ondas de rádio. Para evitar possíveis interferências com essas, as frequências de trabalho dos aparelhos de micro-ondas para uso doméstico e industrial têm-se fixado em 2450 MHz (Sanseverino, 2002). O aquecimento por micro-ondas é um processo dentro de uma família de técnicas de eletroaquecimento, como indução, radiofrequência, resistência direta ou aquecimento por infravermelho, que utilizam partes específicas do espectro eletromagnético. Esses processos complementam e, em casos específicos, substituem totalmente os sistemas convencionais de aquecimento usados na indústria ou em pesquisas. Isso ocorre porque alguns sistemas convencionais são muito volumosos, não são fáceis de operar, podem poluir o meio ambiente devido a emissões prejudiciais e, acima de tudo, podem ser muito ineficientes. As principais vantagens do uso de micro-ondas para processamento industrial são: rápida transferência de calor, aquecimento volumétrico e seletivo, compactidade do equipamento, velocidade de ativação e desativação e ambiente livre de poluição, pois não há produtos de combustão (Metaxas, 1983).

## **Materiais e Métodos**

### Materiais

O sistema de produção de acrilato de n-butila com aquecimento convencional foi montado com uma manta aquecedora e um balão de fundo redondo de três bocas 24/40, ambos de 250 mL. A estas bocas foram acoplados um sistema de agitação mecânica composto por um motor com rotação variável e controlada, uma pá de agitação tipo turbina construída em Teflon rosqueada na extremidade de um bastão de vidro centralizado por selo mecânico também fabricado em Teflon, um termômetro com escala entre -10°C a 360°C, uma bureta de adição de 100 mL, um separador de fases de 25 mL (Dean Stark) para a retirada e quantificação da água formada pelo meio reacional (esta extração desloca a reação em prol dos produtos) e um condensador tipo bolas para refluxo dos voláteis. O equipamento está apresentado pela figura 1.



Figura 1 – Sistema de produção convencional.

A mesma aparelhagem de vidro utilizada no aquecimento convencional foi utilizada para o aquecimento incentivado por micro-ondas. O equipamento de micro-ondas usado nestes testes compreende em uma cavidade metálica de geometria cúbica, com entrada para os acessórios (termômetro, separador de fases, agitação mecânica e condensador) e para irradiar micro-ondas. O sistema de irradiação por micro-ondas compreende um gerador de micro-ondas (uma válvula magnetron ligada a uma fonte de alta tensão e resfriada a ar frio), um controlador da potência de micro-ondas irradiada a cavidade e um sistema de medição de potência de micro-ondas (um acoplador direcional e um medidor de potência analógico, isto é, um sensor acoplado em um trecho de guia usado para medições em dBs ou watts das potências envolvidas no processo). O equipamento está apresentado pela figura 2.



Figura 2 – Sistema de produção com micro-ondas.

As análises dos produtos obtidos nos experimentos foram feitas no cromatógrafo gasoso Shimadzu modelo 2030, apresentado pela figura 3.



Figura 3 – Cromatógrafo Shimadzu 2030.

A fase móvel utilizada foi o gás hélio e coluna polar com fase estacionária em polietilenoglicol (Carbowax). A Tabela 1 apresenta as condições de rampa de temperatura utilizadas, e as demais informações necessárias para o desenvolvimento do método no equipamento.

Tabela 1 – Condições nominais de execução do método cromatográfico

Volume de amostra	0,1 $\mu$ L
Temperatura do injetor	250 °C
Temperatura inicial	50 °C por 2 min
Rampa	10 °C/min até 100 °C, 2 min a 100 °C 10 °C/min até 150 °C, 5 min a 150 °C
Tempo total da corrida	19 min
Split	20:1

Os produtos químicos utilizados no processo de esterificação foram o álcool butílico (111 g) e o ácido acrílico (72g) como reagentes e o ácido metano sulfônico (8,21g) como catalisador. Essa reação também teve a opção de utilizar os inibidores nitrobenzeno (0,29g) e hidroquinona (0,21g) além do ácido hipofosforoso (0,56g) como base ácida. O separador de fases (Dean Stark) foi completado com um solvente inerte ao meio reacional (tolueno).

### Métodos

Na produção do acrilato de n-butila com aquecimento convencional e micro-ondas foram feitos dois testes diferentes, em duplicada, diferenciando entre adição ou não de hidroquinona, nitrobenzeno e ácido hipofosforoso como mostra a Tabela 2.

Tabela 2 – Testes realizados nos experimentos

Teste	Hidroquinona	Nitrobenzeno	Ácido Hipofosforoso
1	Não	Não	Não
2	Sim	Sim	Sim

O balão de três bocas funcionou como um reator de batelada alimentada e a temperatura da reação foi monitorada durante todo o experimento. A adição de ácido acrílico foi feita pela bureta de alimentação, após a mistura do reator atingir 90°C e finalizada em média com duas horas de reação.

De dois em dois minutos, os dados de temperatura do meio reacional e de volume de água no separador de fases (Dean Stark) eram anotados. Ao final da reação, as amostras foram neutralizadas com bicarbonato de sódio, filtradas, e então inseridas no cromatógrafo.

Uma curva de calibração com acrilato de butila padrão foi construída para relacionar a concentração e a área do pico detectada pelo software do cromatógrafo. Sabendo a concentração das amostras com base na curva de calibração, o volume final de 204 mL e a massa estequiométrica de acrilato de n-butila de 121,3g foram calculados os rendimentos conforme a equação 1.

$$\text{rendimento} = \frac{\text{concentração final} \cdot \text{volume final da reação}}{\text{massa teórica de produto}} \cdot 100 [\%] \quad (1)$$

Os dois testes realizados no sistema convencional foram submetidos ao aquecimento com micro-ondas a fim de comparar os métodos. A adição dos reagentes seguiu a mesma condição do experimento com aquecimento convencional. De dois em dois minutos, os dados de potência irradiada e refletida, de temperatura do meio reacional e do volume de líquido no separador de fases (Dean Stark) foram anotados durante quatro horas. A análise do produto obtido foi realizada igualmente e então calculado o rendimento da produção. Para calcular a potência efetiva no teste, foi utilizada a diferença das potências anotadas, sendo descrita pela equação 2.

$$\text{Potência Efetiva} = P_{\text{irradiada}} - P_{\text{refletida}} [W] \quad (2)$$

## Resultados e Discussões

Tabela 3 – Rendimento dos experimentos com aquecimento convencional

Testes	Concentração (g.L <sup>-1</sup> )	Rendimento (%)	Média	Desvio Padrão
1	332	56	51	7
1.1	27	46		
2	64	11	27	23
2.1	260	44		

A Tabela 3 apresenta os resultados dos testes com aquecimento convencional analisando concentração final, rendimento, média e desvio padrão. O experimento sem a adição de nitrobenzeno, ácido hipofosforoso e hidroquinona obteve maior média de rendimento com baixo desvio padrão. O segundo teste além de demonstrar menor média também teve um maior desvio. Sendo assim, o primeiro teste possui melhores condições para a formação do acrilato de n-butila.

A fim de entender a tendência do rendimento ao decorrer da reação, amostras foram retiradas do reator de trinta em trinta minutos da condição de melhor desempenho, ou seja, do teste 1 sem adição de hidroquinona, nitrobenzeno e ácido hipofosforoso. Para isso, três

repetições foram feitas no experimento 1. O rendimento no aquecimento convencional começa a aumentar com uma hora de reação, se mantém crescente até o final da reação e então atinge seu máximo, como mostra a figura 4.

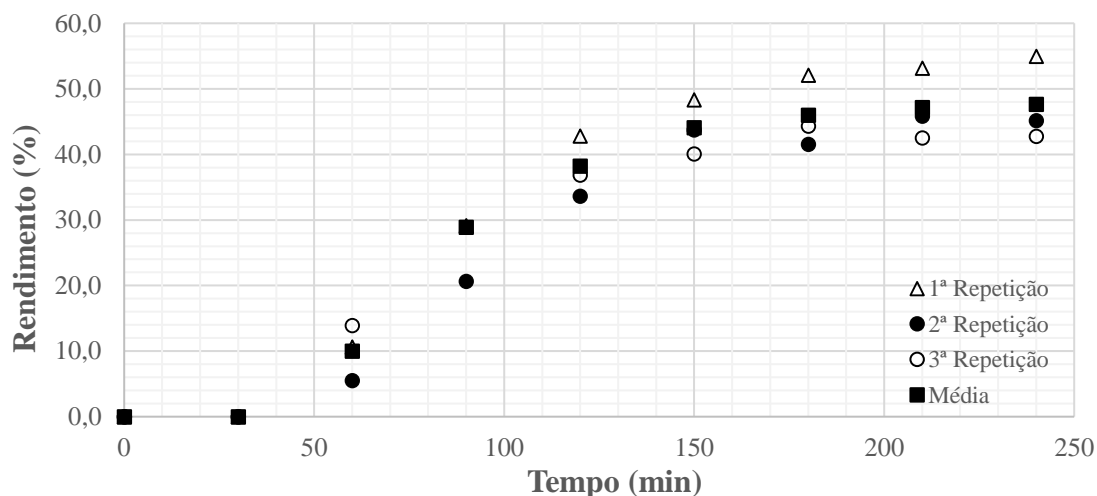


Figura 4 – Rendimento do teste 1 com aquecimento convencional em função do tempo.

No aquecimento incentivado por micro-ondas, os rendimentos foram menores do que no convencional. Porém, a condição sem as substâncias químicas adicionais também foi a melhor neste aquecimento como descreve a Tabela 4.

Tabela 4 – Rendimento dos experimentos com aquecimento incentivado por micro-ondas.

Testes	Concentração (g.L <sup>-1</sup> )	Potência Efetiva Média (W)	Rendimento (%)	Média	Desvio Padrão
<b>1</b>	3,9	350,8	20,3	23,3	4
<b>1.1</b>	2,9	377,2	22,5		
<b>1.2</b>	4,0	313,4	27,2		
<b>2</b>	75,0	358,6	12,6	16,1	5
<b>2.1</b>	3,3	425,3	19,7		

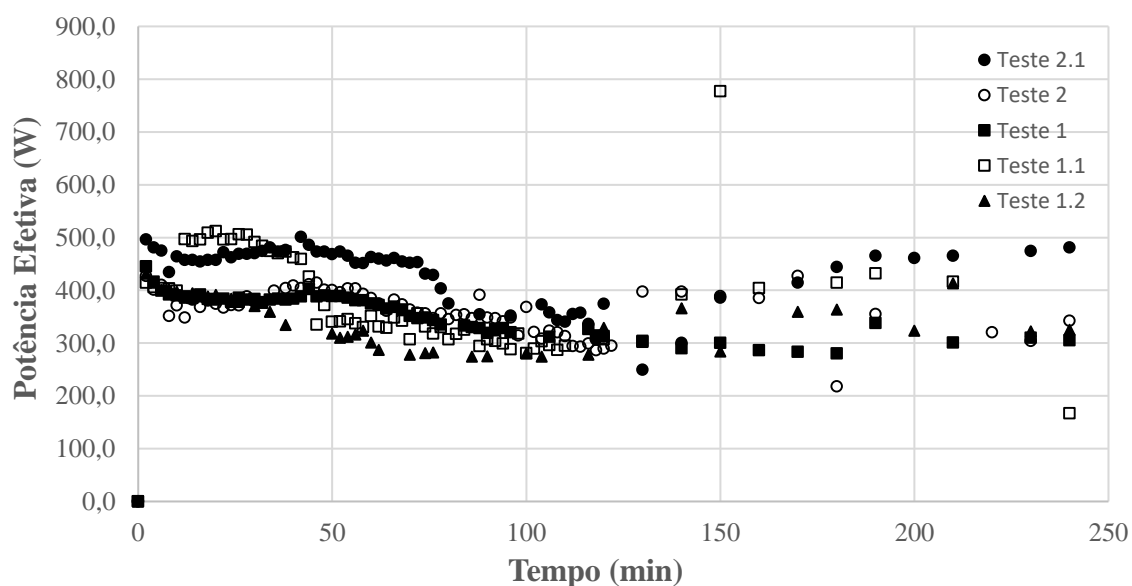


Figura 5 – Potência efetiva nos testes com micro-ondas.

A figura 5 demonstra o comportamento da potência efetiva nos experimentos. Os pontos apresentados pela curva foram calculados utilizando a equação 2. A curva inicia em alta para aquecer o meio reacional, logo após há uma pequena diminuição e novamente um aumento da potência. Esta energia efetiva foi direcionada ao meio reacional, mas não se pode afirmar que, necessariamente foi absorvida totalmente pela reação. Sendo assim, uma fração desta energia pode aquecer também as paredes internas da cavidade, haver alteração da absorção no meio reacional devido a formação de produtos indesejáveis ou até mesmo do próprio acrilato de butila, entre outros fatores que alteram o comportamento das micro-ondas. Assim como no aquecimento convencional, foram realizadas três análises da melhor condição de rendimento, ou seja, do teste 1, conforme o tempo. As amostras retiradas do reator de trinta em trinta minutos foram inseridas no cromatógrafo e então calculado seu rendimento.

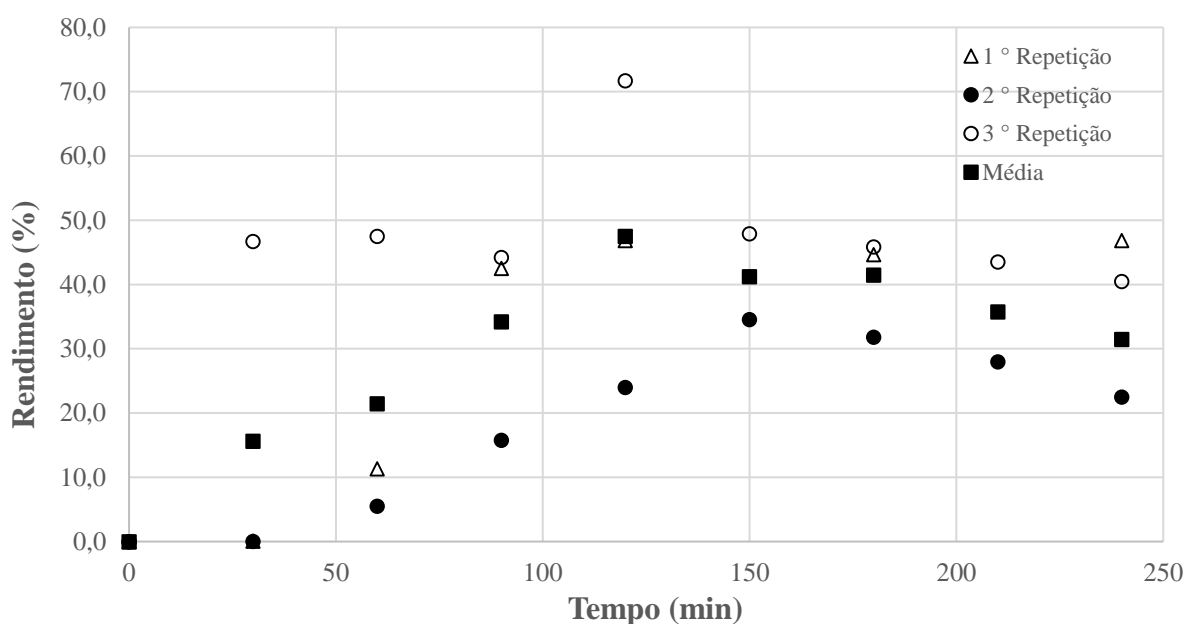


Figura 6 – Rendimento do teste 1 com aquecimento incentivado por micro-ondas em função do tempo.

Na figura 6, é possível identificar que a curva média do rendimento em função do tempo no aquecimento com micro-ondas começa a subir com aproximadamente trinta minutos e obtém um máximo em cento e vinte minutos. Este é o tempo médio de finalização da adição do ácido acrílico no reator. E então o rendimento decai a partir do final da adição de reagente, tendo como possível motivo a polimerização e/ou degradação do produto devido a maior energia no processo.

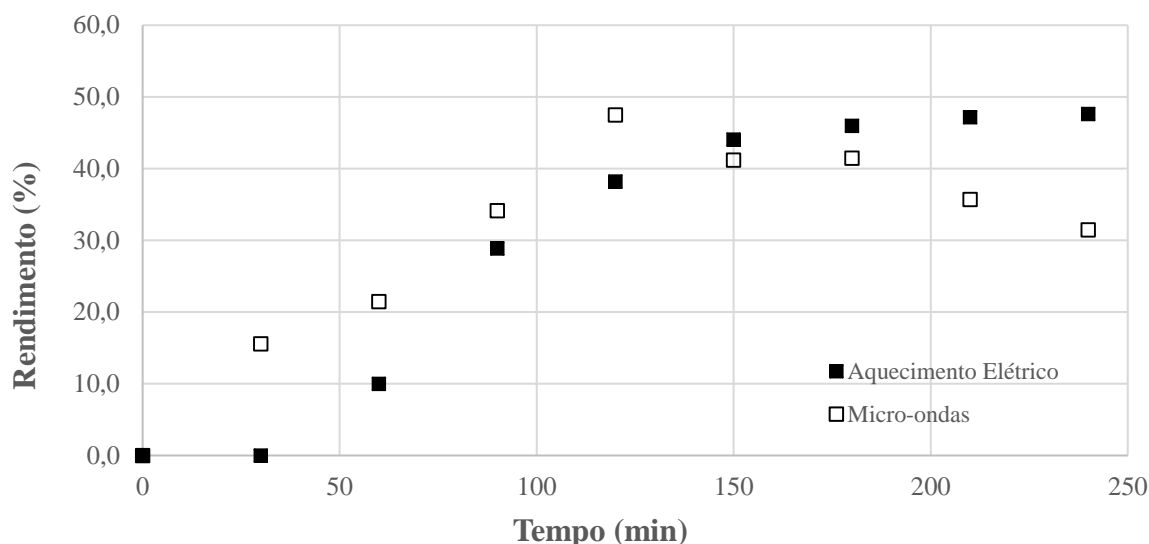


Figura 7 – Comparação dos rendimentos médios de cada método de aquecimento.

Em uma análise macro, os rendimentos médios dos métodos foram comparados na Figura 7. A utilização de micro-ondas fez com que a primeira aparição de acrilato de n-butila fosse mais rápida comparada com a do convencional. O rendimento máximo médio dos dois métodos foi próximo de 47%. Entretanto, o estudo com micro-ondas chega a este resultado na metade do tempo total da análise da reação de quatro horas.

## Conclusão

Ao contrário das expectativas iniciais deste projeto, os rendimentos com aquecimento convencional e por micro-ondas foram equivalentes. Porém, na análise do rendimento em função do tempo de reação obteve-se um resultado interessante. Enquanto o aquecimento tradicional requer quatro horas de reação para alcançar o rendimento médio de 47%, a produção com micro-ondas precisou apenas do tempo da adição de ácido acrílico que foi aproximadamente de duas horas. Em suma, a produção do acrilato de butila na irradiação por micro-ondas foi 50% mais rápida em relação ao aquecimento convencional para atingir o rendimento médio dos experimentos. Deste modo, o potencial de uso das radiações de micro-ondas neste segmento constitui-se em uma área de grande interesse para ser desenvolvida futuramente.

## Referências Bibliográficas

- Sugimoto, L. (2007) *Tudo o que se obtém do petróleo*. Jornal da UNICAMP
- Pereira, F. S.; Silva, M. F. O. (2018); *Panorama Setorial 2015-2018 Indústria Química*. São Paulo, SP.
- Chemical, Haofei; *Acrilato de Butilo*. Disponível em: <<http://pt.haofeichemical.com/info/butyl-acrylate-26624793.html>> Acesso em 3 agosto 2020.
- Sanseverino, A. M. *Microondas em Síntese Orgânica*, Quim. Nova, 25 (4), 660 – 667, 2002.
- Bello, F. O. (2008) *Desenvolvimento Tecnológico Orientado Ao Mercado – Um Estudo de Caso da Cadeia Produtiva do Ácido Acrílico*. Rio de Janeiro, RJ.