

SÍNTESE DE ACRILATO DE BUTILA – COMPARAÇÃO ENTRE MICRO-ONDAS E RESISTÊNCIA ELÉTRICA

Júlia Sernagiotto Silveira ¹; Edmilson Renato de Castro ²; Renata Borges do Nascimento 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 presente estudo visou avaliar o processo de esterificação entre o ácido acrílico e o álcool butílico, e o efeito de aplicar micro-ondas como fonte de calor comparado ao aquecimento por resistências elétricas na produção do acrilato de butila. Os resultados foram analisados levando-se em conta os aspectos energéticos, tempo de processamento e rendimento de reação. O controle analítico bem como a quantificação energética do processo como um todo, foram acompanhadas pelo índice de acidez em paralelo a cromatografia gasosa e pelo registro das potências de micro-ondas envolvidas no processo, respectivamente. A principal conclusão deste estudo mostrou que a formação de reações paralelas e a degradação do produto formado, em reatores em batelada com volume constante, influenciam negativamente no rendimento do processo. Deste modo, na busca de se obter um rendimento do produto acrilato de butila acima ou próximo ao publicado pela literatura técnica, um novo estudo desta reação deverá ser realizado em um outro modelo de reator, como por exemplo um reator semi batelada ou contínuo, visando evitar ou minimizar os efeitos negativos descobertos.*

Introdução

As resinas acrílicas tem como matéria prima os polímeros para a sua formação e também são derivadas dos ácidos acrílicos e metacrílicos, como: metacrilato de metila, metacrilato de etila, acrilato de butila e acrilato de etila. O acrilato de butila (BAc), objeto desse estudo, é uma das matérias-primas mais utilizada na fabricação de tintas, adesivos e argamassas. Pesquisas de mercado relataram um crescimento significativo da demanda global de acrilato de butila durante a última década e essa tendência deve aumentar ainda mais nos próximos anos. O mercado global de BAc alcançará cerca de US \$ 8,1 bilhões em 2026 com expectativa de atingir 4,84 milhões de toneladas. Esse substancial crescimento do mercado deve-se ao aumento do uso de BAc na fabricação de revestimentos à base de água, que provavelmente substituirão os revestimentos à base de solvente, além de diversos usos em indústrias automotivas e de construção civil. A produção convencional e atual de acrilato de butila envolve um processo complexo de múltiplos estágios com catálise homogênea e o processo subsequente representa altos custos operacionais e de investimento (Constantino, 2019).

Com este cenário e visando pesquisar alternativas inovadoras a este processo, recentemente iniciou-se um estudo da possibilidade de produzir o acrilato de butila com aquecimento por micro-ondas e os resultados obtidos mostraram que os rendimentos alcançados, em escala laboratorial, tanto por aquecimento por resistências elétricas como por micro-ondas foram similares, porém o tempo de processamento utilizando micro-ondas como fonte de calor foi menor (Oliveira, 2020). Esta sinalização promissora de conseguir uma velocidade de reação maior encorajou a continuidade desta pesquisa, mas, com a certeza de que o uso das micro-ondas ao invés de aquecimentos convencionais ainda necessitava de mais estudos. Com essa premissa, o presente trabalho também visou avaliar o efeito de aplicar micro-ondas como fonte de calor na produção do acrilato de butila, porém alterando algumas variáveis de processo, não abordadas no trabalho anterior, a saber: nesta fase da pesquisa os estudos foram concentrados em analisar a influência da velocidade de reação na produção de acrilato de butila com e sem micro-ondas na máxima temperatura reacional possível, sem o uso de inibidores de polimerização, um componente químico usado como inibidor de reações de polimerização de ácido acrílico, além de alterar o tipo e a concentração do catalisador. A

pretensão com esta parte da pesquisa foi descobrir se estas variáveis de fato interferiam no rendimento final da reação.

Acrilato de butila

O acrilato de butila é produzido pela reação reversível de esterificação endotérmica, na qual ácido acrílico e álcool isobutílico reagem formando o éster, acrilato de butila, e a água, na presença de um catalisador ácido. O acrilato de butila é um monômero de acrilato classificado como líquido incolor com odor afrutado razoavelmente inflamável e volátil. É facilmente miscível com a maioria dos solventes orgânicos e ligeiramente solúvel em água, além de ser um monômero que confere flexibilidade e tem grande resistência à decomposição pelos raios ultravioletas, bem como resistências a óleos e graxas. As propriedades físico-químicas do acrilato de butila são: densidade à 20 °C é 0,8986 g.cm⁻³; massa molar 128,17 g.mol⁻¹; ponto de ebulição 148 °C; calor de vaporização 8,11 kcal.mol⁻¹; calor de combustão 974,46 kcal.mol⁻¹. É um polímero, que apresenta comportamento elástico e pegajoso (The Merck Index). Devido as suas características resilientes, o monômero é utilizado na fabricação de polímeros e resinas para acabamentos têxteis e de couro, formulações de tintas, adesivos, plásticos e argamassa.

Micro-ondas

As micro-ondas são radiações eletromagnéticas não-ionizantes com comprimentos de ondas, no ar, de 1 mm a 1 m e a frequência variando entre 300 MHz e 300 GHz. No espectro eletromagnético, encontram-se próximas às ondas de rádio e para evitar possíveis interferências com essas, as frequências de trabalho dos aparelhos de micro-ondas para uso doméstico e industrial têm-se fixado em 2,45 GHz. O aquecimento por micro-ondas, também chamado de aquecimento dielétrico, possui 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 transferida diretamente para a amostra, aquecimento volumétrico e seletivo, velocidade de ativação e desativação e ambiente livre de poluição, pois não há produtos de combustão (Metaxas, 1983).

Materiais e Métodos

Materiais

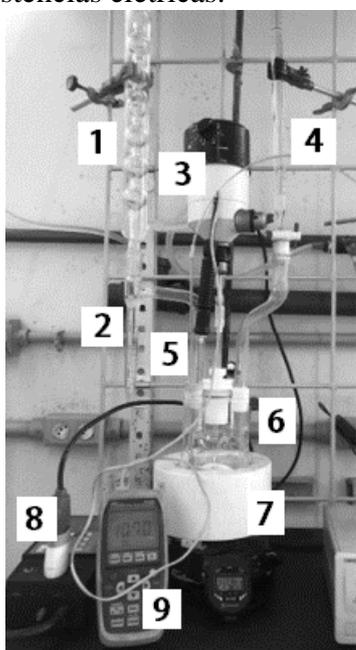
Os reagentes utilizados para esta síntese foram o ácido acrílico (densidade = 1,0610 g.cm⁻³; ponto de ebulição = 141 °C), o álcool isobutílico (densidade = 0,810 g.cm⁻³; ponto de ebulição = 108 °C). Os catalisadores foram o ácido metano sulfônico (densidade = 1,480 g.cm⁻³; ponto de ebulição = 167 °C) e o ácido sulfúrico (densidade = 1,8356 g.cm⁻³; ponto de ebulição = 337 °C). O tolueno foi usado como solvente de arraste (densidade = 0,870 g.cm⁻³; ponto de ebulição = 110,6 °C). As concentrações utilizadas estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1 – Concentração dos reagentes, do solvente de arraste e dos catalisadores utilizados na esterificação (gramas).

Teste	Tolueno	Ácido acrílico	Álcool isobutílico	Ácido metano sulfônico	Ácido sulfúrico
1	37,0815	72,06	111,18	1,8324	0
2	37,0815	72,06	111,18	0	1,8324

O sistema utilizado para produzir o acrilato de n-butila com aquecimento por resistências elétricas consiste em uma manta aquecedora para balões de 0,5 L do tipo ninho, conectada a um medidor do consumo de energia elétrica e a um conjunto de vidrarias específicas de laboratório para reações de esterificação. O equipamento completo está apresentado pela Figura 1.

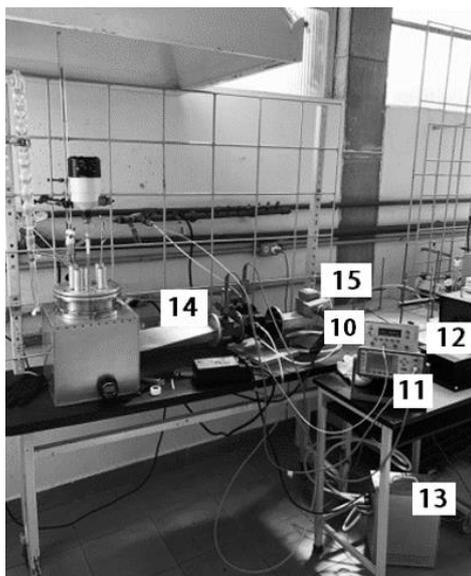
Figura 1 – Equipamento utilizado para a produção do acrilato de butila - Aquecimento por resistências elétricas.



1. Condensador Allihn, tipo bolas para refluxo dos voláteis;
2. Separador de fases de 25 mL, tipo Dean Stark para a retirada e quantificação da água formada pelo meio reacional;
3. Sistema de agitação mecânica (motor de rotação controlada e variável, haste de vidro e pá de teflon tipo meia lua);
4. Bureta de adição de 0,1 L com controle de vazão para adição do reagente ácido;
5. Coletor de amostras para análise cromatográfica;
6. Balão de fundo redondo de 0,5 L com cinco bocas 24/40;
7. Manta aquecedora com resistências elétricas, tipo ninho para balões de fundo redondo de 0,5 L (Fisatom - Modelo 52M, 240 W);
8. Medidor do consumo de energia elétrica da rede (MCP5000 – Yokogawa);
9. Termômetro (ICEL - Modelo RD-880) com termopar tipo J e escala entre 0 °C a 400 °C.

O equipamento utilizado para a produção do acrilato de butila com micro-ondas consiste, em sua maioria, em vidrarias e acessórios utilizados no aquecimento por resistências elétricas, tendo como principal diferença o acoplamento de um termômetro de fibra ótica específico para ambientes no qual as micro-ondas são utilizadas como fonte de calor e a troca da manta aquecedora tipo ninho por um dispositivo metálico utilizado para irradiar micro-ondas ao meio reacional. Este dispositivo consiste em uma cavidade cúbica metálica de 27 L em volume, acoplada a guias de ondas para transportar as micro-ondas geradas pela válvula magnetron na frequência 2,45 GHz, a um sistema para proteger e quantificar as micro-ondas (acoplador direcional, circulador, sensores e medidores de potência Agilent E4419B) e a um dispositivo de controle que possibilita variar a emissão da energia eletromagnética gerada pela válvula magnetron até a sua capacidade máxima (~ 900 W). Por segurança, o monitoramento de possíveis escapes das micro-ondas foi efetuado com o medidor de vazamento Lindgren ETS. O equipamento completo está apresentado pela Figura 2.

Figura 2 – Equipamento utilizado para a produção do acrilato de butila – aquecimento por micro-ondas.



- 10. Controlador de temperatura por fibra ótica - FISO TMI 4.
- 11. Medidor de potência de micro-ondas - Agilent E4419B.
- 12. Controlador de potência de micro-ondas.
- 13. Fonte de alta tensão.
- 14. Cavidade cúbica de 27 L (guia de ondas, sistema reacional)
- 15. Gerador de micro-ondas – Válvula magnetron.

Métodos

Para a determinação da qualidade dos reagentes utilizados na síntese do acrilato de butila realizou-se as seguintes caracterizações físico-químicas: densidade, índice de refração e teor de água.

A determinação da densidade consiste em transferir uma alíquota representativa (~ 200 mL) da amostra para uma proveta e deixar a temperatura entre ambos estabilizar-se. Mergulhar o densímetro selecionado na amostra e aguardar a estabilização da temperatura, deixando-o flutuar. Após alcançar a temperatura de equilíbrio, realizar a leitura da escala e anotar a temperatura da amostra.

Para determinação do índice de refração, utilizou-se um refratômetro óptico tipo Abbé, adicionando-se duas gotas de amostra a ser medida entre os dois prismas refrigerados por água a 20 °C. Aguardou-se de 1 a 2 minutos até que a amostra entrasse em equilíbrio térmico com os prismas refrigerados e iluminou-se o conjunto de prismas obtendo-se o acromatismo do campo e através da leitura pela lente ocular, obteve-se o índice de refração.

O método para determinar o teor de água consistiu na titulação de uma amostra diluída, geralmente em metanol, com o reagente Karl Fischer, que é uma solução contendo amina, iodo e dióxido de enxofre. Com a presença de água, iodo e dióxido de enxofre são consumidos com rapidez, possibilitando que a medição possa ser realizada e relacionada com o teor de água na amostra analisada. Todo o processo de leitura até o ponto final da titulação é detectado pelo eletrodo presente na amostra.

As análises químicas das amostras coletadas durante a síntese do acrilato de butila foram feitas por dois métodos analíticos: pela cromatografia gasosa, Shimadzu modelo 2030, para acompanhar e quantificar a concentração do produto formado durante a síntese, o equipamento utilizado está apresentado pela Figura 3, e por titulação ácido-base, para determinar a variação da acidez do meio reacional durante o processo. O índice de acidez corresponde à quantidade (em mg) de base (KOH ou NaOH) necessária para neutralizar os ácidos presentes em 1 g de amostra.

Figura 3 – Cromatógrafo a gás Shimadzu 2030.



- 01.** Válvula reguladora de pressão para o controle de fluxo gasoso;
- 02.** Gás hélio;
- 03.** Ar sintético;
- 04.** Gás hidrogênio;
- 05.** Coluna polar (Carbowax);
- 06.** Injetor (vaporizador) de amostra.

Na análise cromatográfica a fase móvel utilizada foi o gás hélio em uma coluna polar com fase estacionária em polietilenoglicol. A Tabela 2 apresenta as condições de rampa de temperatura utilizadas e as demais informações necessárias para a aplicação do método analítico por cromatografia gasosa.

Tabela 2 – Condições nominais de execução do método analítico cromatográfico.

Volume de amostra	0,1 µL
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

Para determinação do índice de acidez adotou-se o seguinte procedimento: preparou-se e fatorou-se uma solução de hidróxido de potássio 0,1 mol L⁻¹, pesou-se 1,0 g de amostra do meio reacional em um frasco Erlenmeyer, adicionou-se 50 mL de álcool etílico absoluto e 3 gotas de solução alcoólica de fenolftaleína e titulou-se a amostra até a viragem de incolor para rosa, e anotou-se o volume gasto de solução de KOH. O índice de acidez do meio reacional é calculado através da Equação 1.

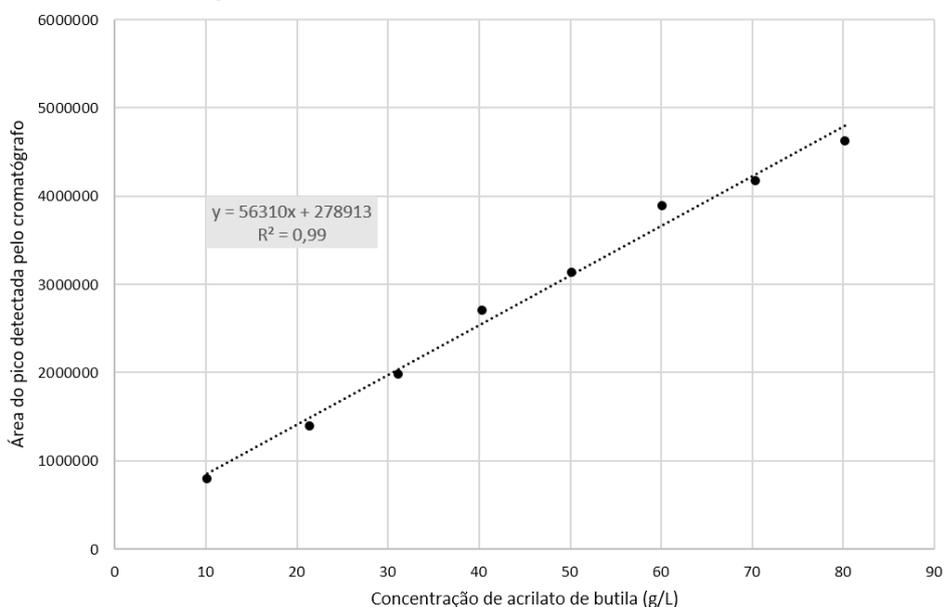
$$\text{Acidez} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot M}{W \cdot PM} \quad (1)$$

- V1 - Volume gasto de KOH na amostra (L);
- V2 – Volume de KOH gasto no branco (L);
- M - Concentração do KOH, padronizada (mol/L);
- W - Massa de amostra (g);
- PM – Peso molecular do KOH (g/mol);

Na produção do acrilato de n-butila com aquecimento por resistências elétricas e com micro-ondas utilizou-se as concentrações dos reagentes e dos catalisadores conforme descritos pela Tabela 1, em triplicata. O balão funcionou como um reator de batelada alimentada e a temperatura da reação foi anotada durante todo o experimento. A adição de ácido acrílico foi

feita pela bureta de alimentação, após a mistura do reator atingir 116 °C e finalizada, em média, após duas horas de reação. Após esta etapa, a reação prosseguiu por mais duas horas até o final da produção de água. As amostras coletadas do meio reacional durante o processo (~ 2 mL) eram realizadas de 30 em 30 minutos, e armazenadas em frasco hermeticamente fechado e mantido sob refrigeração para cessar imediatamente a reação. De 3 em 3 minutos os dados de temperatura do meio reacional, do volume de água formado no separador de fases, e das potências envolvidas no processo eram anotados. Ao final do processo, as amostras coletadas foram separadas, isto é, 1 mL transferido para um balão volumétrico de 10 mL, avolumada com tolueno, e então, analisadas no cromatógrafo a gás seguindo as condições nominais de execução do método analítico apresentado pela Tabela 2. A outra parte da amostra foi utilizada para obter o índice de acidez, calculado pela Equação 1. Uma curva de calibração com acrilato de butila padrão foi construída para relacionar a concentração e a área do pico detectada pelo cromatógrafo e está apresentada pela Figura 4.

Figura 4 - Curva de calibração do acrilato de butila.



Quantificou-se, com base na curva de calibração, as concentrações de acrilato de butila em cada amostra retirada do meio reacional durante a síntese, utilizando o volume final de 204 mL e a massa estequiométrica de acrilato de n-butila de 121,3 g. O valor 10 na equação significa o volume preciso da amostra coletada (1 mL) diluída em balão volumétrico de 10 mL (fator de diluição) e o valor 1000 significa a concentração por litro. Os rendimentos foram calculados conforme a Equação 2.

$$\text{Rendimento} = \frac{\text{concentração final} \cdot \text{volume final da reação} \cdot 10}{1000 \cdot \text{massa teórica de produto}} \cdot 100 [\%] \quad (2)$$

Para calcular a potência efetiva no teste, foi utilizada a diferença entre as potências de micro-ondas irradiadas menos as potências de micro-ondas refletidas, descrita pela Equação 3.

$$\text{Potência efetiva} = P_{\text{irradiada}} - P_{\text{refletiva}} [\text{W}] \quad (3)$$

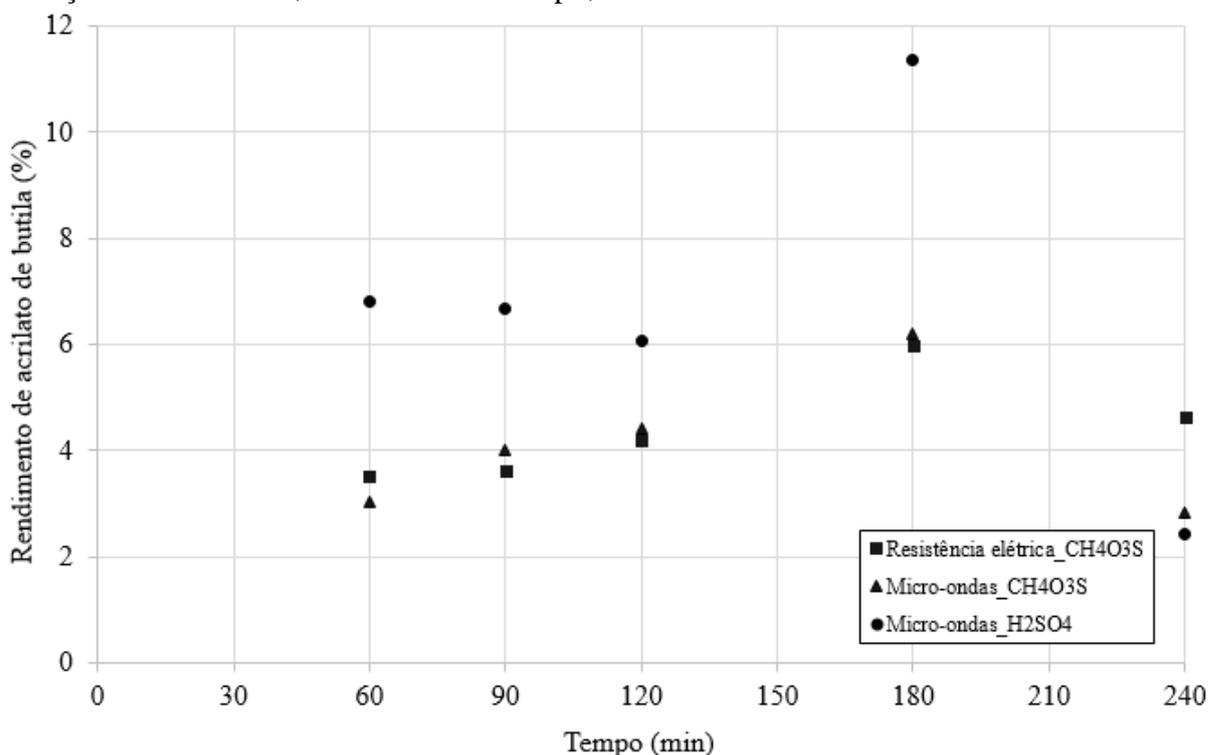
Resultados e Discussões

Os ensaios de caracterização dos reagentes e do produto acrilato de butila padrão, apresentados pela Tabela 3, comprovaram ter as concentrações padrões da literatura técnica (The Merck Index), de modo a não ser uma variável que prejudique o rendimento reacional, objeto principal desse estudo.

Tabela 3 – Caracterização dos reagentes e do produto desejado

Compostos	Densidade, 20 °C (g/cm ³)		Índice de Refração		Teor de água, 20 °C (%)	
	Literatura	Experimental	Literatura	Experimental	Literatura	Experimental
Ácido acrílico	1,061	1,062	1,4224	1,4237	-	1,49
Álcool n-butílico	0,81	0,812	1,3993	1,4	-	1,85
Acrilato de butila	0,9117	0,9	1,419	1,4198	-	2,24

Figura 5 – Rendimento de acrilato de butila, com resistência elétrica e com micro-ondas, e variação de catalisador, no decorrer do tempo;



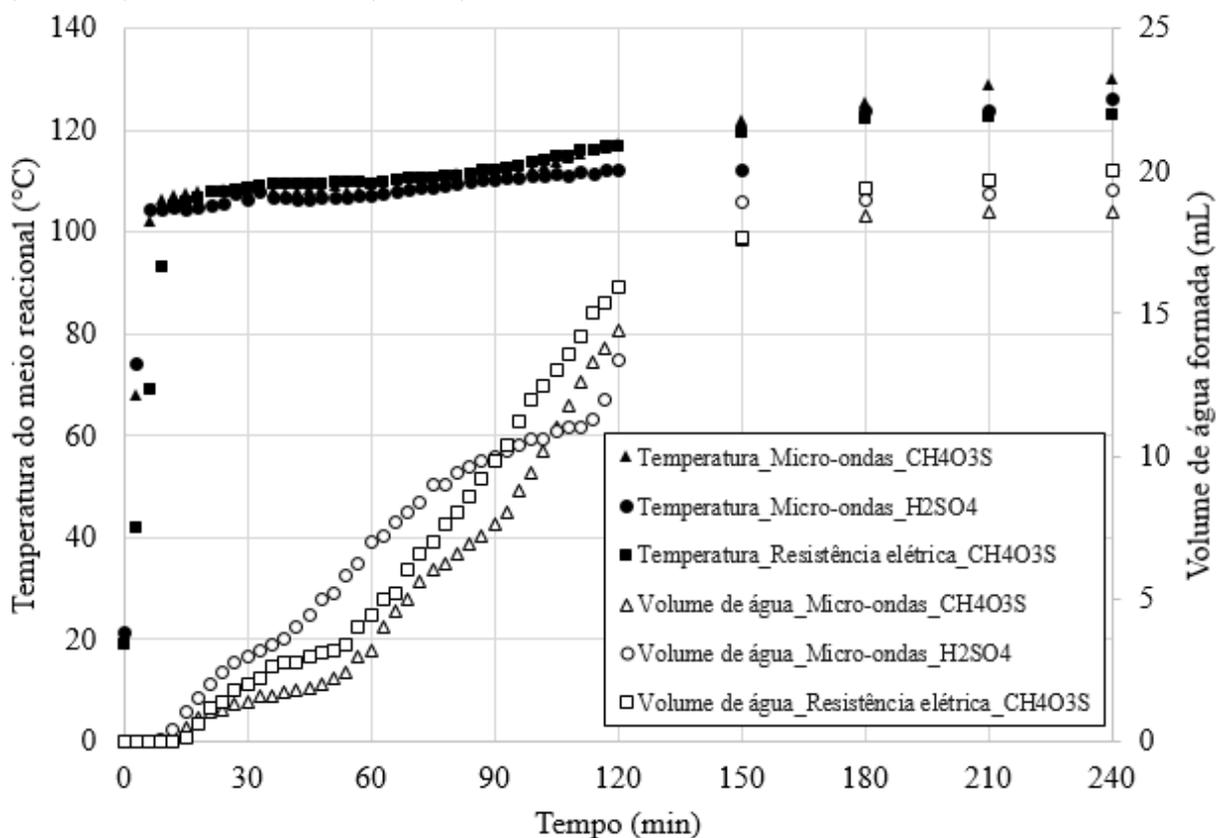
O rendimento da reação com relação ao tempo está representado na Figura 5, em que se pode observar um melhor resultado, aproximadamente 11,5% aos 180 minutos, quando foi usado o catalisador ácido sulfúrico e aquecimento por micro-ondas. Após este período, nota-se um decréscimo do rendimento para todas as variáveis estudadas. Isso provavelmente é devido a degradação térmica imposta ao meio reacional, e por consequência, do produto formado acrilato de butila.

As temperaturas dos meios reacionais e o volume de água de reação formada, utilizando, ora ácido metano sulfônico, ora ácido sulfúrico como catalisador, ora aquecimento por resistência elétrica, e ora por micro-ondas, como fonte térmica, estão apresentados pela Figura 6. Nota-se claramente que as curvas de aquecimento do meio reacional possuem comportamento praticamente idênticos e isso, indica que independe a forma que o calor está

disponível, isto é, a mistura reacional absorverá a energia térmica disponível de formas muito semelhantes.

Como o processo estudado é uma reação de esterificação, ou seja, quando um ácido carboxílico reage com um álcool produzindo éster e água, é possível e muito comum acompanhar o progresso da reação através da quantificação da formação da água durante o processo. Ao atingir os 150 minutos de ensaio, atinge um patamar indicando o término da esterificação. Isso ocorre devido ao total consumo dos reagentes presentes na mistura reacional.

Figura 6 – Comparação de temperatura e volume por tempo do aquecimento por resistência elétrica e do aquecimento por micro-ondas com os catalisadores: ácido metano sulfônico ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) e ácido sulfúrico (H_2SO_4).



A Figura 7 apresenta os resultados obtidos do índice de acidez do meio reacional ao longo do tempo. Nota-se que até os 120 minutos de reação, os valores dos índices sempre estavam aumentando. Este aumento está diretamente relacionado com a adição do reagente ácido acrílico até duas horas. Após este tempo, os reagentes e também os catalisadores ácidos foram sendo consumidos, sem reposição, e o meio reacional mudou de pH, diminuindo o índice de acidez.

A Figura 8 apresenta o comportamento da potência de micro-ondas efetiva ao longo do tempo, isto é, a sua disponibilidade ao sistema/meio reacional. Nota-se que até 60 minutos de reação a potência de micro-ondas efetiva decresce e após este período aumenta. Este fenômeno se deve a, provavelmente, variações de propriedades dielétricas, física e químicas no meio reacional. Em outras palavras, conforme o acrilato de butila e outros produtos de reação eram produzidos e os reagentes consumidos, a interação entre as micro-ondas e as substâncias químicas presentes, era menor até os 60 minutos, e maior após os 60 minutos.

Figura 7 – Teor de acidez das amostras coletas pelo tempo de reação.

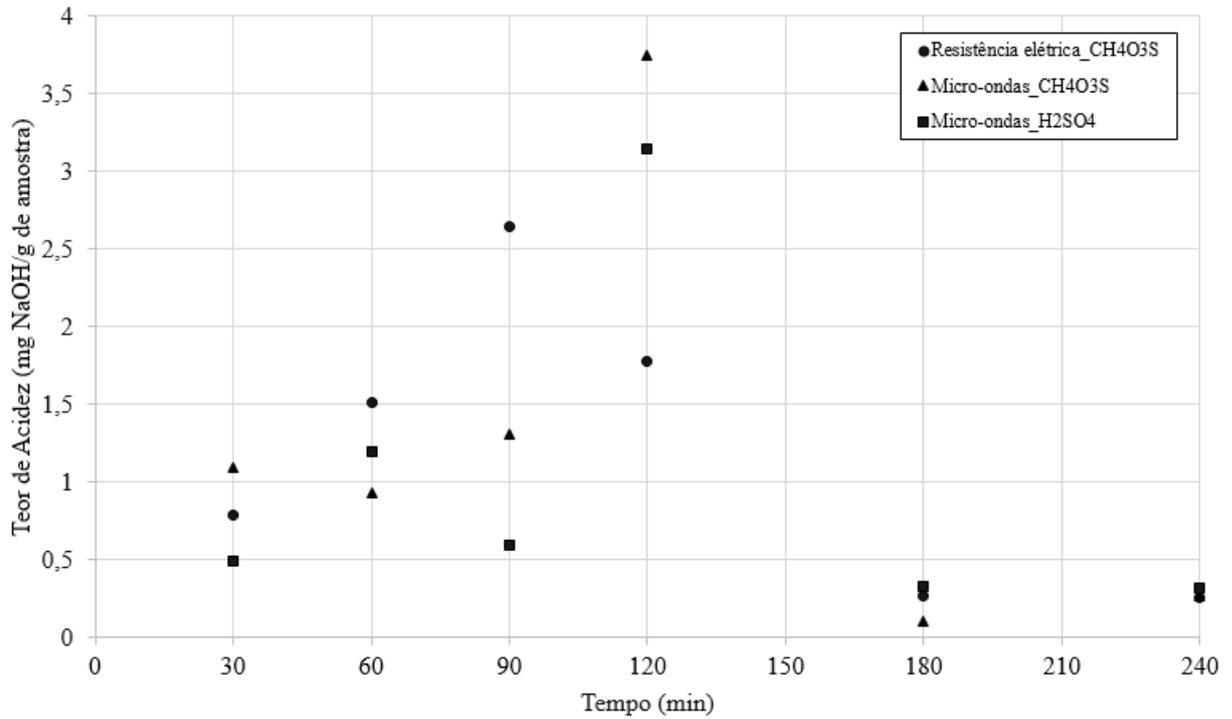
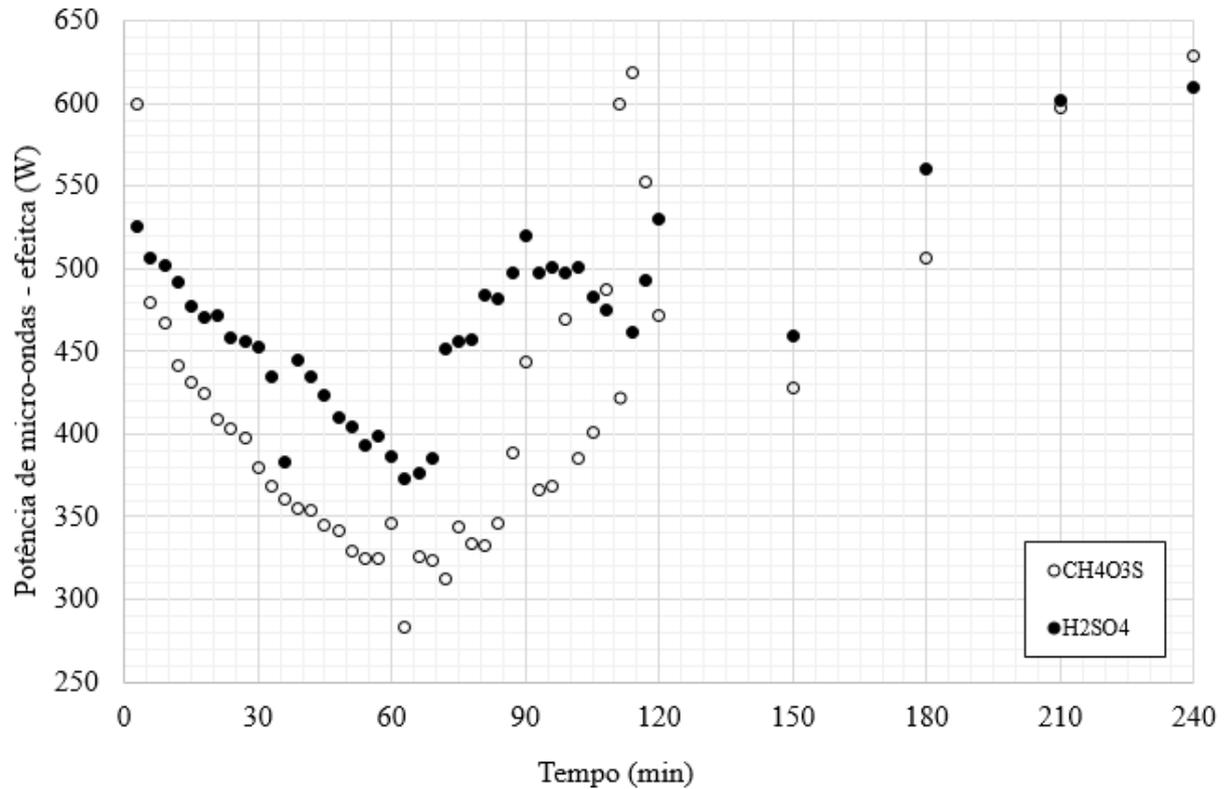


Figura 8 – Comportamento da potência de micro-ondas efetiva (média de ensaios em triplicata) durante o processamento do acrilato de butila com catalisador ácido metano sulfônico ($\text{CH}_4\text{O}_3\text{S}$) e ácido sulfúrico (H_2SO_4).



Conclusões

Um rendimento do produto acrilato de butila aceitável está diretamente associado a diminuir ou evitar a formação de reações paralelas e a degradação do produto formado. Deste modo, para a otimização deste processo, testes com reatores que propiciem um tempo de residência menor ao meio reacional se faz necessário, como um equipamento semi-batelada, com retirada do produto formado, alimentação dos reagentes e controle preciso da temperatura. Esta pesquisa, nas condições trabalhadas, mostrou-se ser muito improvável atingir um rendimento do produto acrilato de butila de interesse industrial.

Referências Bibliográficas

- Constantino, D. S. (2019) Butyl Acrylate production: A review on process intensification strategies. GloboNewswire; Global Butyl Acrylate Market to Reach Around US\$ 8.1 Bn by 2026. Disponível em: <<https://www.globenewswire.com/news-release/2018/09/03/1564510/0/en/Global-Butyl-Acrylate-Market.html>> Acesso em 27 de abril de 2021.
- Sanseverino, A. M. (2002) Microondas em Síntese Orgânica, Quim. Nova.
- Oliveira, LB. (2020) Produção de Éster de Ácido Acrílico Incentivada por Micro-Ondas. Metaxas. A.C.; Meredith, R.J. (1983) Industrial Microwave Heating. Peter Peregrinus Ltd., London, United Kingdom.
- The Merck Index: an encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals. 12 ed. Whitehouse Station, NJ: Merck, 1996. 1741p.