

# Desidratação do ácido láctico para obtenção de ácido acrílico

*Raquel Maria Vieira Ramos<sup>1</sup>, Marina Rodrigues de Amorim Santos<sup>2</sup>, Emerson Leo Schultz<sup>3</sup>, Wesley Gabriel de Oliveira Leal<sup>4</sup>, Itânia Pinheiro Soares<sup>5</sup>*

## Resumo

A indústria do petróleo é a maior produtora de ácido acrílico e seus precursores. O ácido acrílico, ou ácido propenoico, é uma comódite química de valor e demanda consideráveis, utilizado principalmente para produção de poliacrilato. Entretanto, as pesquisas sobre energias renováveis vêm sendo bastante discutidas e têm ganhando visibilidade, propondo matérias-primas alternativas e sustentáveis para a obtenção do ácido acrílico, sendo que uma das possíveis rotas a semissintética a partir da desidratação do ácido láctico, obtido por via fermentativa. Esse trabalho tem objetivo de testar catalisadores na reação de desidratação do ácido láctico comercial, visando a obtenção do ácido acrílico.

**Palavras-chave:** ácido láctico, ácido acrílico, desidratação catalítica.

## Introdução

O ácido acrílico, ou ácido propenoico, é uma comódite de valor e demanda consideráveis. A técnica mais comumente utilizada pelas indústrias para a produção do ácido acrílico é pela via sintética utilizando derivados do petróleo, como o propeno. Também, pode ser obtido por rota fermentativa, de fontes renováveis ou por rota semissintética a partir da desidratação do ácido láctico de processo fermentativo (Jaimes, 2013).

O ácido láctico ou ácido 2-hidroxiopropanóico, além de ser o ácido orgânico de maior ocorrência na natureza, pode ser obtido de uma variedade de bioprodutos, e possui ampla faixa de aplicações industriais. Pode ser obtido por síntese química e processos de fermentação baseados em biomassa. A via fermentativa é mais barata e sustentável, além de possibilitar novas rotas para obtenção de produtos químicos de fontes renováveis. A produção de ácido láctico a partir de fungos e bactérias lactâmicas (*Lactobacillus*, *Leuconostoc*, *Pediococcus*, *Streptococcus*) tem vantagens como: as condições operacionais brandas (temperatura e pressão), baixo consumo de energia, uso de matéria-prima renovável, baixa toxicidade dos catalisadores (Lunelli, 2010). Sendo assim, as indústrias teriam outro caminho para produção do ácido acrílico para produtos como polímeros absorventes de água, adesivos e agentes de tratamento têxtil.

A síntese de ácido acrílico a partir da reação de desidratação do ácido láctico foi publicada inicialmente em 1958 por Holmen et al. que descreveram, com catalisadores

<sup>1</sup> Graduanda em Farmácia, Universidade de Brasília, estagiária na Embrapa Agroenergia, raquelvieiramos@gmail.com

<sup>2</sup> Graduanda em Farmácia, Universidade de Brasília, estagiária na Embrapa Agroenergia, marinasantos38@gmail.com

<sup>3</sup> Engenheiro Químico, doutor em Engenharia Química, pesquisador da Embrapa Agroenergia, ermerson.schultz@embrapa.br

<sup>4</sup> Químico, mestre em Química, analista da Embrapa Agroenergia, wesley.leal@embrapa.br

<sup>5</sup> Química, doutora em Química, pesquisadora da Embrapa Agroenergia, itania.soares@embrapa.br

de fosfato e sulfato, conversão de 68% em temperatura de 400 °C. Embora os avanços posteriores tenham sido pequenos, ainda existem alguns desafios na produção industrial, como a redução de custos no processo, além do baixo rendimento devido às várias reações concorrentes (hidrogenação, condensação, descarboxilação e esterificação). As principais reações competidoras da reação de desidratação são a descarboxilação e a descarbonilação. A Figura 1 mostra os possíveis produtos obtidos pela desidratação do ácido láctico (adaptado de Zhang; Lin; Xu; Cen, 2008).

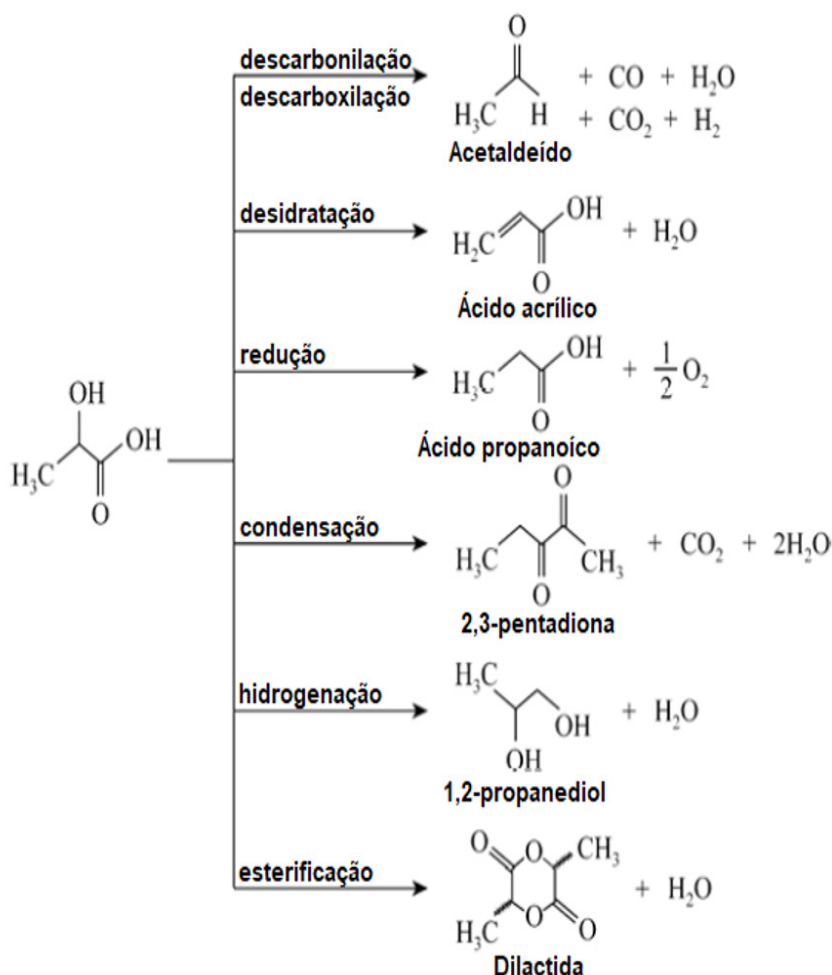


Figura 1. Vias de conversão química do ácido láctico.

Para aumentar os rendimentos da produção de ácido acrílico a partir da desidratação do ácido láctico, principalmente inibindo a produção de acetaldeído, alguns autores propõem o uso de zeólitas (aluminossilicatos cristalinos) com elementos dos grupos I e II, particularmente Na, K, Mg, Ca, Sr e Ba (Jaimes, 2013). Zhang et al. (2014) realizou estudos com a zeólita NaY modificada com sais de potássio tentando correlacionar o desempenho catalítico com estrutura de poros, acidez do catalisador e localização de íons metálicos do NaY modificados, o que ajuda a entender a química catalítica e desenvolver catalisadores sólidos mais eficientes para a desidratação de ácido para ácido acrílico.

Durante a desidratação do ácido láctico para ácido acrílico são usados gases como Ar, N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> como diluentes, para facilitar a passagem dos reagentes pelo reator. Segundo

Zhang et al. (2009) o  $\text{CO}_2$ , teria ainda outra função. Devido ao equilíbrio químico, o gás inibiria a ocorrência das reações de descarboxilação e descarbonilação. A reação de desidratação catalítica do ácido láctico inicia com a formação do estado de transição gerado entre a molécula de ácido láctico, átomos  $\text{C}_2$  e  $\text{C}_3$ , e os sítios ácidos e básicos do catalisador, átomos  $\text{O}_2$  e  $\text{K}^+$ , seguido da perda dos grupos  $\beta$ -próton e a  $\alpha$ -hidroxila mediante o mecanismo de eliminação, gerando uma molécula de ácido acrílico com posterior geração de uma molécula da água que é eliminada do catalisador (Sun et al., 2010). Vários catalisadores com diferentes locais ativos foram testados para esta reação. A fim de identificar melhor os recentes avanços catalíticos e desenvolvimentos, os catalisadores foram divididos em três grupos: zeólitas, fosfatos e sulfatos (Avasthi; Bohre; Grilc; Likozar; Saha, 2020).

Tendo em vista o grande emprego das zeólitas, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho de zeólitas comerciais, sendo que uma delas foi modificada com sódio e iodeto de potássio, na desidratação de ácido láctico para produção de ácido acrílico.

## Material e Métodos

### Material

Ácido láctico, Sigma Aldrich Ltda., pureza 85%; nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ); iodeto de potássio (KI) e zeólitas comerciais, da Zeolyst International:  $\text{NH}_4$  – ZSM – 5 (CBV2314 com razão Si/Al de 24 e CBV28014 com razão Si/Al de 297) e  $\text{NH}_4$  – Y (CBV500 com razão Si/Al de 5,2).

### Preparo do catalisador

As zeólitas comerciais na forma amoniacal ( $\text{NH}_4^+$ ) foram calcinadas a  $650\text{ }^\circ\text{C}$  por 6 horas, para obtenção das suas formas protônicas ( $\text{H}^+$ ). A zeólita Y foi modificada por troca iônica para obtenção da zeólita NaY. Para isso, 10 g da zeólita Y foram adicionados a 250 mL de solução 1 N de  $\text{NaNO}_3$ . A suspensão foi agitada a 350 rpm por 12 horas a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , filtrada a vácuo e lavada com água deionizada, seguido por secagem e calcinação a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 6 horas. Posteriormente, a zeólita NaY foi modificada com KI, utilizando 10 g da zeólita NaY, adicionado-se em 22 mL de solução 0,4 M de KI. A suspensão foi agitada a temperatura ambiente por 12 horas, filtrada, lavada, seca, calcinada a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 6 horas, moída e peneirada.

### Reação de desidratação

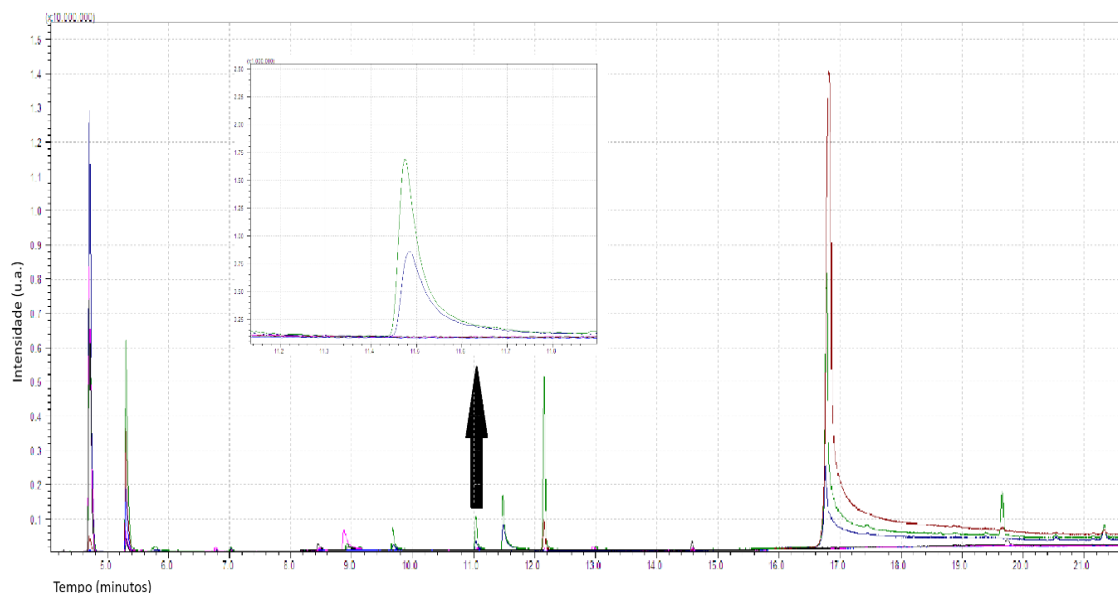
A reação foi realizada em um reator tubular de leito fixo da PID ENG & Tech (D.I. de 9,1 mm, L = 300 mm). O catalisador foi colocado no interior do reator sobre uma camada de lã de quartzo contida em um suporte de aço inoxidável. O reator foi aquecido a  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , em fluxo de argônio ( $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) e mantido nesta temperatura, com tempo total de 60 min. Em seguida, o fluxo de argônio foi diminuído para  $15\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e a solução de ácido láctico foi bombeada por uma bomba HPLC em um fluxo de  $0,05\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . O produto da reação foi condensado e coletado. Em um dos experimentos, usou-se dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) ao invés de argônio. As condições experimentais e os catalisadores usados nos experimentos realizados estão na Tabela 1. A amostra usando o catalisador KI–NaY em atmosfera de  $\text{CO}_2$  (última linha da Tabela 1), foi nomeada KI–NaY  $\text{CO}_2$ .

**Tabela 1.** Catalisadores e condições experimentais usados na desidratação do ácido láctico.

Zeólita	Tempo de reação (h)	Gás usado na reação
Zeólita ZSM – 5, Si/Al = 24	3	Argônio
Zeólita ZSM – 5, Si/Al = 297	3	Argônio
Zeólita Y, Si/Al = 5,2	3	Argônio
Zeólita ZSM – 5, Si/Al = 24	2	Argônio
Sem catalisador	1	Argônio
KI–NaY	2	Argônio
KI–NaY	2	CO <sub>2</sub>

## Análise por cromatografia gasosa e espectrometria de massas (GC/MS)

Para análise do líquido obtido na reação de desidratação do ácido láctico foi utilizado o sistema de cromatografia multidimensional MDGC, Shimadzu GC-2010. Na primeira dimensão (GC – FID): injetor Split, razão de split 100:1, sua temperatura: 280 °C, e o volume de injeção 300 µL, gás de arraste: He com a de vazão: 1,5 mL.min<sup>-1</sup>. Coluna ZB – 1701 com dimensões 60 m x 0,25 mm x 0,25 µm. Programação de temperatura: Ti 40 °C, isoterma 3 min, razão de aquecimento 10 °C.min<sup>-1</sup> até 150 °C, razão de aquecimento 20 °C até 260°C, isoterma 10 min. O detector FID: H<sub>2</sub> 40 mL.min<sup>-1</sup>, ar: 400 mL.min<sup>-1</sup>, gás de auxílio He: 30 mL.min<sup>-1</sup> e temperatura: 280 °C. Na segunda dimensão: coluna de sílica 2,3 m x 0,25 mm (sem fase estacionária) com vazão de 1,0 mL.min<sup>-1</sup> e temperatura do forno: 260 °C; espectrômetro de massas: triplo quadrupolo, modo Q 3 Scan, razão massa M/Z 35-400, fonte: 235 °C, interface: 245 °C.



**Figura 2.** Cromatografia CG-MS. preto: Zeólita CBV 28014; rosa: Zeólita Y CBV 500; marrom: Sem catalisador; verde: KI-NaY; azul escuro: KI-NaY CO<sub>2</sub>.

Tabela 2. Identificação dos compostos nas diferentes condições, utilizando CG-MS.

Amostras	1 ZSM-5 24,3		2 Zeólita CBV 28014		3 Zeólita Y CBV500		4 Teste 1h		5 Sem catalisador		6 KI-NaY		7 KI-NaY CO <sub>2</sub>	
	Tempo de redenção	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	
Acetaldeído	4,704	4,40E+06	1,03E+07	1,21E+07	3,13E+04	6,30E+05	1,12E+07	1,82E+07						
Etanol	5,299	1,49E+06	6,24E+05	1,09E+06	3,22E+06	5,97E+06	1,09E+07	7,39E+05						
Anidrido acético	5,785	ND	ND	ND	ND	3,77E+03	5,79E+05	ND						
Metil glicoxal	5,785	ND	ND	ND	ND	3,77E+03	5,79E+05	ND						
2-Butanona	7,014	4,72E+04	4,93E+04	8,27E+04	1,48E+03	1,09E+03	2,24E+05	2,18E+05						
Ácido acético	8,919	6,55E+05	8,63E+04	7,56E+05	ND	ND	2,43E+05	2,12E+05						
2-Propanona, 1-hidroxi-	9,673	4,32E+03	ND	ND	ND	ND	1,49E+06	3,13E+05						
Ácido propanoico	11,034	ND	ND	3,79E+04	ND	9,50E+03	6,92E+05	1,73E+05						
Ácido propenoico	11,475	ND	ND	ND	ND	ND	2,31E+06	1,16E+06						
Ácido propanoico, 2-hidroxi-, éster etílico	12,155	4,97E+03	8,49E+04	8,93E+04	ND	1,79E+06	9,30E+06	3,76E+04						
1,3-dioxolano, 1,4,5-trimetil-	13,008	ND	ND	ND	ND	ND	6,75E+04	5,09E+04						
Ácido propanoico, 2-hidroxi-, éster metílico, (+/-)	16,777	1,91E+04	ND	ND	ND	5,33E+07	2,30E+07	5,61E+06						
2 (5H) -Furanona, 3-metil-	17,444	ND	ND	ND	ND	ND	9,16E+04	ND						
Ácido propanoico, 2- (metoximetoxi) -	19,655	ND	2,62E+03	ND	ND	1,13E+05	1,49E+06	ND						
Ácido propanoico, 2-hidroxi-, éster butílico	19,655	ND	2,62E+03	ND	ND	1,13E+05	1,49E+06	ND						
1,4-dioxano-2,5-diona, 3,6-dimetil-, (3S-cis) -	21,323	ND	5,15E+03	ND	ND	2,50E+05	6,67E+06	8,40E+05						
Ácido propanoico, 2-hidroxi-, éster butílico	23,780	ND	ND	ND	ND	ND	1,82E+05	ND						

## Resultados e Discussão

Os cromatogramas das diferentes reações foram sobrepostos e apresentados na Figura 2. Foram destacadas as análises das amostras com o catalisador KI-NaY, onde houve formação do ácido acrílico.

Na Tabela 2 são mostrados os compostos formados em cada reação e identificados por cromatografia gasosa e espectrometria de massas (CG/MS).

Conforme mostrado na Tabela 2, além do ácido acrílico (ácido propenoico), houve a formação de outros compostos como: diferentes ácidos carboxílicos, etanol, cetonas e aldeídos, devido às reações concorrentes. A formação de ácido acrílico ocorreu apenas com o catalisador KI-NaY. Quanto à utilização dos gases diluentes argônio e carbônico, também são observados comportamentos diferentes. O gás carbônico teria indicação devido a sua formação nas reações concorrentes de descarbonilação e descarboxilação. Assim, o gás em excesso inibiria essas reações concorrentes. No entanto, ainda que não tenha sido feita uma análise quantitativa, observa-se que a área do pico do ácido acrílico utilizando o gás argônio foi o dobro da área utilizando dióxido de carbono, indicando ser o argônio mais indicado para a síntese, diferente do que foi visto na literatura. Entretanto, outras condições experimentais e outros catalisadores ainda deverão ser testados com o objetivo de minimizar as reações concorrentes e aumentar a seletividade para produção de ácido acrílico.

## Conclusão

A reação de desidratação de ácido láctico foi realizada empregando diferentes zeólitas. O melhor resultado foi obtido com a zeólita KI-NaY, utilizando fluxo de gás argônio durante a reação, sendo que esta zeólita foi obtida da modificação da zeólita Y.

## Referências

- AVASTHI, K.; BOHRE, A.; GRILC, M.; LIKOZAR, B.; SAHA, B. Advances in catalytic production processes of biomass-derived vinyl monomers. *Catalysis Science & Technology*, [S.L.], v. 10, n. 16, p. 5411-5437, 2020. Royal Society of Chemistry (RSC).
- HOLMEN, R.E. **Production of acrylates by catalytic dehydration of lactic acid and alkyl lactates**. Titular: United State Patent Office. USA n. US2859240A. Depósito: 12 jan. 1956.
- JAIMES J. H. B.; **Produção de ácido acrílico de fonte renovável a partir do ácido láctico por fermentação do melão de cana-de-açúcar**. 2013. 144 p. Dissertação (mestrado). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP.
- LUNELLI, B.; **Produção e controle da síntese do éster de ácido acrílico através da fermentação do ácido láctico**. 2010. 212 p. Tese (doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP.
- SUN, P.; YU, D.; TANG, Z.; LI, H.; HUANG, H. NaY Zeolites Catalyze Dehydration of Lactic Acid to Acrylic Acid: studies on the effects of anions in potassium salts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, [S.L.], v. 49, n. 19, p. 9082-9087, 6 out. 2010. American Chemical Society (ACS).
- YAN, J.; YU, D.; LI, H.; SUN, P.; HUANG, H. NaY zeolites modified by La<sup>3+</sup> and Ba<sup>2+</sup>: the effect of synthesis details on surface structure and catalytic performance for lactic acid to acrylic acid. *Journal Of Rare Earths*, [S.L.], v. 28, n. 5, p. 803-806, out. 2010. Elsevier BV.
- ZHANG, J.; LIN, J.; XU, X.; CEN, P. Evaluation of Catalysts and Optimization of Reaction Conditions for the Dehydration of Methyl Lactate to Acrylates. *Chinese Journal Of Chemical Engineering*, [S.L.], v. 16, n. 2, p. 263-269, abr. 2008. Elsevier BV.

ZHANG, J.; ZHAO, Y.; FENG, X.; PAN, M.; ZHAO, J; JI, W.; AU, C. Na<sub>2</sub> HPO<sub>4</sub>-modified NaY nanocrystallites: efficient catalyst for acrylic acid production through lactic acid dehydration. **Catalysis Science & Technology**, [S.L.], v. 4, n. 5, p. 1376-1385, 2014.

ZHANG, Z.; QU, Y.; WANG, S.; WANG, J. Catalytic Performance and Characterization of Silica Supported Sodium Phosphates for the Dehydration of Methyl Lactate to Methyl Acrylate and Acrylic Acid. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S.L.], v. 48, n. 20, p. 9083-9089, 21 out. 2009. American Chemical Society (ACS).