

Obtenção de ácido acrílico a partir de ácido láctico utilizando zeólitas ZSM-5

Anna Paula Garcia Nascimento¹, Emerson Leo Schultz², Diogo Keiji Nakai³, Itânia Pinheiro Soares⁴

Resumo

A indústria do petróleo é a maior produtora de ácido acrílico e seus precursores. O ácido acrílico, ou ácido propenoico, possui elevado volume de produção, sendo utilizado principalmente para produção de poliacrilato. Com o advento das biorrefinarias, o desenvolvimento de produtos renováveis vem sendo bastante discutido, ganhando visibilidade e propondo matérias-primas alternativas e sustentáveis para a obtenção do ácido acrílico. Dessa forma, uma das possíveis rotas disponíveis para estudo é a semissintética, que ocorre a partir da obtenção do ácido láctico, por via fermentativa, e desidratação do ácido láctico por rota química. 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 aplicação industrial. Neste trabalho foi tratada apenas a conversão do ácido láctico em ácido acrílico. Para tanto, foram preparados dois catalisadores utilizando a zeólita ZSM-5 modificadas com fosfato, onde os catalisadores modificados apresentaram grande potencial para transformar o ácido láctico em ácido acrílico.

Termos para indexação: ácido láctico, ácido acrílico, desidratação.

Introdução

O ácido acrílico (AA) ou ácido propenoico é uma commodity de grande relevância no cenário industrial, sendo essencial para a produção de ésteres e polímeros com diversas aplicações, como na fabricação de adesivos, aditivos de tinta e produtos têxteis (Feng et al., 2014). O ácido pode sofrer polimerização, gerando principalmente os polímeros superabsorventes utilizados na construção e na indústria de cosméticos. O AA é obtido a partir de processos petroquímicos, principalmente por oxidação parcial do propeno, gerando dióxido de carbono e ácido acético em reações paralelas (Sobus; Czekaj, 2022). Existe também a possibilidade de obtenção do AA por rota semissintética a partir da desidratação do ácido láctico, obtido por via fermentativa de biomassas e seus derivados. Dentre vários derivados de biomassa, o glicerol aparece como alternativa interessante para a produção do ácido láctico. O glicerol é um coproduto da produção de biodiesel, representando em torno de 10% da massa de óleo utilizada na transesterificação. Do ponto de vista econômico, é uma molécula bastante relevante para ser utilizada como plataforma de obtenção de outros compostos, além das diferentes rotas que podem ser exploradas e da economia de carbono, no caso da obtenção do ácido láctico (Dos Santos et al., 2019).

A conversão do ácido láctico em ácido acrílico é realizada na fase gasosa usando catalisadores heterogêneos. A reação química que resulta no ácido acrílico é a desidratação. Entretanto, reações secundárias ocorrem, como a descarbonilação e a descarboxilação, que resultam em acetaldeído; a condensação, que forma 2,3-pentanodiona; a hidrogenação (hidrogênio produzido durante a reação), que produz o ácido propiônico; e a autoesterificação, que resulta em dilactídeo. Dentre os

¹ Química, Universidade de Brasília, anna.nascimento@colaborador.embrapa.br.

² Engenheiro químico, Doutor em Engenharia Química, pesquisador da Embrapa Agroenergia, emerson.schultz@embrapa.br

³ Engenheiro de bioprocessos e biotecnologia, mestre em Ciências Mecânicas, Analista da Embrapa Agroenergia, diogo.nakai@embrapa.br

⁴ Química, doutora em Química Analítica, pesquisadora da Embrapa Agroenergia, itania.soares@embrapa.br

catalisadores heterogêneos empregados no processo, estão zeólitas modificadas, hidroxiapatitas, fosfatos e sulfatos (Bonnotte et al., 2018; Zhang et al., 2017; Li et al., 2019; Nekkala et al., 2022; Dongare et al., 2015; Peng et al., 2014).

A desidratação catalítica do ácido láctico comercial (solução 40%) foi realizada por Sobus e Czekaj (2022), usando zeólitas modificadas com Sn, Co, Cu e Fe, obtendo-se rendimento próximo de 60% em ácido acrílico. Zhang et al. (2008) exploraram a desidratação catalítica do ácido láctico utilizando como catalisador uma mistura de sulfatos e fosfatos como promotores $m(\text{CaSO}_4)/m(\text{CuSO}_4)/m(\text{Na}_2\text{HPO}_4)/m(\text{KH}_2\text{PO}_4)$. Obtiveram, assim, uma seletividade de 63,7% em ácido acrílico, partindo de uma solução 26% de ácido láctico.

No presente trabalho, foram testadas zeólitas ZSM-5 fosfatadas na desidratação de duas soluções de ácido láctico: uma solução comercial de ácido láctico 8,5% e uma solução preparada, simulando os componentes obtidos em rota fermentativa de glicerol para obtenção de ácido láctico.

Materiais e métodos

Preparo dos catalisadores para obtenção do ácido acrílico

Preparo de Na-ZSM-5: a troca iônica da zeólita comercial NH_4 -ZSM-5 (Zeolyst International, com razão Si/Al = 50) foi realizada usando-se solução aquosa de NaNO_3 , sob agitação por 24 horas em temperatura ambiente, seguida por filtração, lavagem com água destilada, secagem em estufa a 105 °C, moagem e calcinação a 550 °C por 4 horas.

Preparo das zeólitas Na-ZSM-5 impregnadas com fosfatos (KH_2PO_4 -ZSM-5 e NaH_2PO_4 -ZSM-5): a zeólita foi impregnada com Na_2HPO_4 e KH_2PO_4 usando-se soluções aquosas $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e KH_2PO_4 preparadas para obtenção de 14% dos sais no catalisador. As zeólitas foram adicionadas às soluções e as misturas foram agitadas a 60 °C por 4 horas. O sólido foi filtrado e seco em estufa a 105 °C, moído e calcinado a 550 °C por 4 horas.

Caracterização dos catalisadores

A área superficial específica pela equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Thommes et al., 2015), o diâmetro e o volume de poros dos catalisadores foram obtidos utilizando-se um analisador Micromeritics, ASAP 2020 Plus, usando-se N_2 a -196 °C como adsorbato.

Testes catalíticos

A desidratação de ácido láctico foi realizada em reator tubular de leito fixo de aço inoxidável, da marca PID Eng&Tech, com diâmetro de 9,1 mm e comprimento de 300 mm. Foram utilizadas duas soluções. Uma solução aquosa comercial (8,5% de ácido láctico) e uma solução de ácido láctico preparada com os seguintes constituintes: ácido succínico 0,3 g L⁻¹, ácido láctico 48 g L⁻¹, ácido acético 6 g L⁻¹ e etanol 8 g L⁻¹. O catalisador foi colocado dentro do reator, sobre uma camada de lã de quartzo mantida em um suporte. O reator foi aquecido a 350 °C, em fluxo de argônio (30 mL min⁻¹) e mantido nessa temperatura até o tempo total de 60 min. Em seguida, o fluxo de argônio foi diminuído para 15 mL min⁻¹ e a solução de ácido láctico foi bombeada por uma bomba HPLC em um fluxo de 0,05 mL min⁻¹; ao entrar em contato com ambiente reacional, a solução foi vaporizada, alcançando o catalisador. Esse processo reacional se deu durante 180 minutos. O produto da reação foi condensado e coletado durante a reação, sendo armazenado em geladeira após a reação.

Identificação dos produtos

O estudo empregou a técnica de cromatografia líquida de ultra alta eficiência (UHPLC) com detector de arranjo de fotodiodos (PDA). O equipamento utilizado foi o Acquity UPLC, da fabricante

Waters, com a coluna ACQUITY UPLC HSS T3 de 100 mm e pré-coluna ACQUITY UPLC HSS T3 VanGuard de 5 mm. A fase móvel consistiu em ácido fosfórico 0,125% (fase A) e metanol (fase B), com um gradiente de eluição que variou de 0 minuto a 1,5 minuto com 100% da fase A; de 1,5 minuto a 5 minutos, modificando linearmente até 95% da fase A e 5% da fase B; de 5 minutos a 8 minutos, modificando linearmente até 75% da fase A e 25% da fase B; de 8 minutos a 9 minutos com 75% da fase A e 25% da fase B; e de 9 minutos a 15 minutos com 100% da fase A. A temperatura da coluna foi mantida a 30 °C, a leitura do detector foi realizada em 210 nm e a vazão foi de 0,3 mL min⁻¹. O software utilizado para controle e processamento dos dados foi o Empower 3. As amostras foram mantidas a 10 °C e analisadas, sem diluição prévia.

Resultados e discussão

A avaliação das propriedades texturais das zeólitas modificadas e da zeólita original comercial foi realizada usando-se N₂ a -196 °C. Os resultados da área superficial, o volume e os diâmetros de poros são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Caracterização dos catalisadores quanto à área superficial, ao volume e ao diâmetro de poros.

| Catalisador | Área superficial BET (m ² g ⁻¹) | Volume de poros (cm ³ g ⁻¹) | Diâmetro dos poros (Å) |
|---|--|--|------------------------|
| KH ₂ PO ₄ -ZSM-5 | 203,97 | 0,13 | 25,8 |
| NaH ₂ PO ₄ -ZSM-5 | 252,39 | 0,16 | 25,0 |
| ZSM-5 | 389,67 | 0,25 | 25,8 |

Observa-se que as zeólitas fosfatadas apresentaram menor área superficial e menor volume de poros que a Na-ZSM-5, o que também foi verificado em zeólitas NaY modificadas com Na₂HPO₄ (Zhang et al., 2014). Já no diâmetro de poros, não houve alteração, provavelmente porque KH₂PO₄ e NaH₂PO₄ devem ter sido depositados em todo o poro da zeólita comercial e não como uma camada superficial do poro, diminuindo o volume dos poros, sem diminuir o diâmetro. Quando comparadas entre si, houve apenas uma pequena variação entre as zeólitas fosfatadas.

Os resultados de conversão de ácido láctico e rendimento em ácido acrílico utilizando as duas zeólitas fosfatadas, solução comercial e solução simulada da fermentação são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados da conversão de ácido láctico e rendimento em ácido acrílico.

| Catalisadores | Fermentado simulado | | Solução comercial | |
|---|---------------------|----------------|-------------------|----------------|
| | Conversão (%) | Rendimento (%) | Conversão (%) | Rendimento (%) |
| KH ₂ PO ₄ -NaZSM-5 | 95 | 6,64 | 96 | 7,22 |
| NaH ₂ PO ₄ -NaZSM-5 | 97 | 7,84 | 97 | 25,99 |

Observa-se que não houve grande variação na conversão do ácido láctico nem entre as zeólitas e nem entre os tipos de solução. No entanto, o rendimento utilizando a zeólita NaH₂PO₄-NaZSM-5 na solução comercial foi bastante superior. Como na reação são formados outros produtos, o rendimento é o parâmetro de maior importância a ser observado nas reações.

Conclusão

O resultado evidencia que pequenas modificações na estrutura da zeólita podem impactar no rendimento da reação, favorecendo a desidratação do ácido láctico em ácido acrílico. Houve uma queda de rendimento quando se utilizou a solução simulando o produto da fermentação do glicerol para produção de ácido láctico, sinalizando que os componentes presentes na solução interferem no rendimento da reação, possivelmente competindo para obtenção de outros produtos. Dessa forma, é importante que o produto obtido da fermentação do glicerol passe por uma etapa de purificação antes da reação química de desidratação do ácido láctico.

Referências bibliográficas

- BONNOTTE, T.; PAUL, S.; ARAQUE, M.; WOJCIESZAK, R.; DUMEIGNIL, F.; KATRYNIOK, B. Dehydration of lactic acid: the state of the art. **ChemBioEng Reviews**, v. 5, n. 1, p. 34-56, 2018.
- DONGARE, M. K.; UMBARKER, S. B.; LOMATE, S. T. **Process for catalytic dehydration of lactic acid to acrylic acid**. US8957250B2. 17/02/2015.
- DOS SANTOS, M. B.; ANDRADE, H. M. C.; MASCARENHAS, A. J. S. Oxidative dehydration of glycerol over alternative H,Fe-MCM-22 catalysts: sustainable production of acrylic acid. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 278, p. 366-377, 2019.
- FENG, X.; SUN, B.; YAO, Y.; SU, Q.; JI, W.; AU, C. Renewable production of acrylic acid and its derivative: new insights into the aldol condensation route over the vanadium phosphorus oxides. **Journal of Catalysis**, v. 314, p. 132-141, 2014.
- LI, C.; ZHU, Q.; CUI, Z.; WANG, B.; TAN, T. Insight into deactivation behavior and determination of generation time of the hydroxyapatite catalyst in the dehydration of lactic acid to acrylic acid. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 1, p. 53-59, 2019.
- NEKKALA, N.; BALLA, P.; GINJUPALLI, S. R.; SEELAM, P. K.; HUSSAIN, S. K.; PONNALA, B.; KOMANDUR, V. R. C. Lanthanum phosphate: an efficient catalyst for acrylic acid production through lactic acid dehydration. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 12, p. 3535-3546, 2022.
- PENG, J.; LI, X.; TANG, C.; BAI, W. Barium sulphate catalyzed dehydration of lactic acid to acrylic acid. **Green Chemistry**, v. 16, n. 1, p. 108-111, 2014.
- SOBUS, N.; CZEKAJ, I. Lactic acid conversion into acrylic acid and other products over natural and synthetic zeolite catalysts: theoretical and experimental studies. **Catalysis Today**, v. 387, p. 172-185, 2022.
- THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.
- ZHANG, J.; LIN, J.; CEN, P. Catalytic dehydration of lactic acid to acrylic acid over sulfate catalysts. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 86, p. 1047-1053, 2008.
- ZHANG, J.; ZHAO, Y.; FENG, X.; PAN, M.; ZHAO, J.; JI, W.; AU, C.-T. Na_2HPO_4 -modified NaY nanocrystallites: efficient catalyst for acrylic acid production through lactic acid dehydration. **Catalysis Science & Technology**, v. 4, n. 5, p. 1376-1385, 2014.
- ZHANG, L.; THENG, D. S.; DU, Y.; XI, S.; HUANG, L.; GAO, F.; WANG, C.; CHEN, L.; BORGNA, A. Selective conversion of lactic acid to acrylic acid over alkali and alkaline-earth metal co-modified NaY zeolites. **Catalysis Science & Technology**, v. 7, n. 24, p. 6101-6111, 2017.