

Desempenho de zeólitas Y modificadas na esterificação do anidrido ftálico para a produção de plastificantes

Francieli M. Mayer¹, Ariovaldo Fernandes², Crispim Dias², Lucas Capello¹, Yan R. Dias³, Laura C. Soares¹, Vítor Fabris¹, Anderson J. Schwanke¹, Maria do Carmo Rangel^{1*}

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Instituto de Química, Porto Alegre, Brasil

²Petroquímica Mogi das Cruzes (PETROM), Mogi das Cruzes, Brasil

³Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Departamento de Engenharia Química, Porto Alegre, Brasil

*maria.rangel@ufrgs.br

Resumo/Abstract

RESUMO - A indústria de plásticos depende dos plastificantes, que são adicionados aos polímeros para melhorar suas propriedades físicas e mecânicas. O diisononil ftalato (DINP) é um plastificante produzido pela esterificação do anidrido ftálico com isononanol, em presença de um catalisador líquido ácido. A substituição do catalisador líquido por um catalisador sólido de elevada acidez, como zeólitas, pode trazer inúmeros benefícios econômicos e ambientais. Neste estudo, avaliou-se o desempenho de catalisadores baseados em zeólita Y na esterificação de anidrido ftálico para produzir DINP. As amostras foram submetidas a tratamento pós-síntese com HCl, H₂SO₄ e surfactante. Todos os catalisadores conduziram a rendimentos superiores a 80,1% na reação de esterificação, mas aquele tratado com HCl foi o mais eficiente, devido à maior quantidade de sítios ácidos de Bronsted. Estes resultados mostram o potencial dos catalisadores na reação.

Palavras-chave: plastificante, zeólita Y, esterificação

ABSTRACT - The plastics industry relies on plasticizers, added to polymers to improve their physical and mechanical properties. Diisononyl phthalate (DINP) is a plasticizer produced by the esterification of phthalic anhydride with isononanol in the presence of an acidic liquid catalyst. Replacing the liquid catalyst with high acidity, such as zeolites, can bring numerous economic and environmental benefits. In this study, the performance of catalysts based on zeolite Y in the esterification of phthalic anhydride to produce DINP was evaluated. The samples were subjected to post-synthesis treatment with HCl, H₂SO₄ and surfactants. All catalysts led to yields higher than 80.1% in the esterification reaction, but the one treated with HCl was the most efficient, due to the greater amount of Bronsted acid sites. These results show the potential of catalysts in the reaction.

Keywords: plasticizer, Y zeolite, esterification

Introdução

A produção de plastificantes ftálicos é um setor relevante na indústria de polímeros, pelo papel dos plastificantes na melhoria das propriedades físicas e mecânicas desses materiais. Eles aumentam a flexibilidade, transparência, durabilidade e longevidade dos plásticos, sendo utilizados em uma variedade de aplicações, como embalagens, revestimentos, brinquedos e produtos médicos (1).

A esterificação do anidrido ftálico com álcool é uma das rotas mais comuns na obtenção de plastificantes. Neste caso, o anidrido ftálico é convertido a ésteres ftálicos, responsáveis pelas propriedades plastificantes. A reação forma facilmente o monoéster de ftalato, mas a esterificação secundária para produzir os diéster é mais difícil. Desta forma, é necessário o uso de catalisadores, geralmente, ácidos líquidos fortes, como o ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido fosfórico e o ácido *p*-tolueno sulfônico (2).

A substituição dos catalisadores ácidos líquidos tradicionais por catalisadores sólidos vem sendo investigada, mas ainda é um desafio. Uma das principais vantagens associadas aos catalisadores heterogêneos é a

possibilidade de reutilização do catalisador no sistema reacional (3), eliminando o resíduo de ácido. As zeólitas são catalisadores promissores na produção de plastificantes devido à sua elevada acidez intrínseca, se apresentando como uma via de melhoramento energético e ambiental da catálise de plastificantes. Além disso, inúmeros processos pós-síntese permitem ajustar as características do sólido, para garantir maior acidez e acessibilidade das moléculas aos poros do catalisador. O presente estudo tem como objetivo avaliar o desempenho de catalisadores baseados na zeólita Y na esterificação do anidrido ftálico com isononanol para a produção do diisononil ftalato (DINP).

Experimental

Tratamento e caracterização das zeólitas

A zeólita Y comercial (CBV 720) foi submetida a diversos tratamentos pós-síntese. No primeiro caso, ela foi tratada com HCl (2,0 mol L⁻¹) por 1 h em temperatura ambiente. Para 1 g de zeólita foram adicionados 5 mL da solução de HCl. A mistura foi filtrada a vácuo e lavada com água destilada até pH 7. O sólido foi seco em estufa (80 °C)

por 12 h. O mesmo procedimento foi realizado com H_2SO_4 ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$). As zeólitas tratadas com HCl e H_2SO_4 foram nomeadas como Y-HCl e Y- H_2SO_4 . A zeólita Y foi também tratada com o surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). Em um béquer, foram adicionados 0,7 g de CTAB, NH_4OH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) e 1 g de zeólita Y. A mistura foi agitada por 20 min em temperatura ambiente e tratada hidrotérmicamente a $150 \text{ }^\circ\text{C}$, por 12 h. A amostra foi filtrada, lavada com água destilada até pH neutro e seca em estufa ($60 \text{ }^\circ\text{C}$) por 12 h. O sólido foi calcinado a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ ($2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) por 6 h e nomeada como Y-CTAB.

Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores obtidos foram caracterizados por difração de raios X; adsorção/dessorção de nitrogênio e medidas de acidez. A quantidade e força dos sítios ácidos foi determinada por termogravimetria, enquanto a relação entre os sítios ácidos de Bronsted e de Lewis foi obtida por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier. Em ambos os casos, usou-se amostras previamente adsorvidas com piridina (molécula sonda).

Performance catalítica

Os catalisadores foram avaliados na esterificação do anidrido ftálico com isononanol, em um balão de três vias carregado com anidrido ftálico, isononanol e o catalisador sólido. Então, o sistema foi aquecido até $160 \text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação e fluxo de N_2 . A evolução da reação foi acompanhada pela medida de acidez do meio reacional, em que uma alíquota de 1 g era coletada e titulada com KOH para determinação da acidez, expressa em mg KOH g^{-1} .

Resultados e Discussão

Caracterização dos catalisadores

A natureza cristalina da zeólita Y foi preservada, após tratamento com CTAB, mas o uso do HCl reduziu a cristalinidade. Por outro lado, a estrutura cristalina não foi mantida no sólido tratado com H_2SO_4 (Figura 1).

As isotermas de adsorção/dessorção (não mostradas) indicam que os tratamentos com ácido alteraram a estrutura porosa da zeólita Y. Este sólido apresenta uma isoterma típica de materiais microporosos, com elevado volume adsorvido e um patamar em baixas pressões relativas, indicando alta área superficial específica. Após tratamento com HCl e H_2SO_4 , o volume adsorvido foi reduzido, mostrando diminuição da microporosidade.

Performance catalítica

Os catalisadores apresentaram conversão superior a 80,1% ao diéster (plastificante), ao final da esterificação. O tratamento com HCl produziu um catalisador com um discreto aumento de rendimento, quando comparado à zeólita Y comercial. Os demais catalisadores conduziram a conversões inferiores (Figura 2).

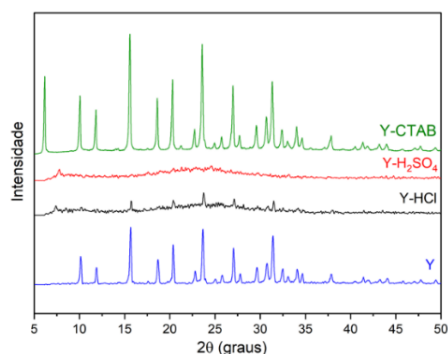


Figura 1. Difratomogramas de raios X dos catalisadores.

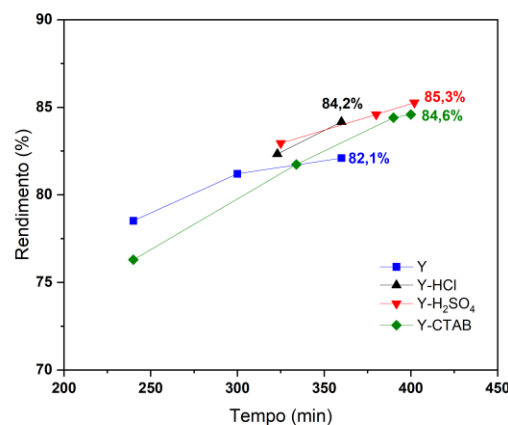


Figura 2. Rendimento ao diéster sobre os catalisadores zeolíticos na produção do plastificante diisononil ftalato (DINP).

Conclusões

Os tratamentos ácidos alteram as características texturais do sólido. Todos os catalisadores apresentaram bom desempenho na produção do diéster, especialmente o Y-HCl (84,1%), devido à maior quantidade de sítios de Bronsted dessa amostra. Esses resultados mostram o potencial dos catalisadores sólidos e a necessidade de mais investigações a respeito dos sítios ativos da reação.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da FINEP, FAPERGS e CNPq

Referências

1. S. Induri; S. Sengupta; J.K. Basu, *J. Indust. Eng. Chem.* **2010**, *16*, 467-473.
2. J. Skrzypek; J.Z. Sadłowski; M. Lachowska; M. Turzański, *Chem. Eng. Process: Process Intensification.* **1994**, *33*, 413-418.
3. F. Sejidov; Y. Mansoori; N. Goodarzi, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2005**, *240*, 186-190.