

DETERMINAÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR A ALTA PRESSÃO PARA O SISTEMA DIÓXIDO DE CARBONO + ACETATO DE ETILA + ÁCIDO OLEICO

A. F. ZANETTE, L. FERREIRA-PINTO, J. C. LIMA, L. CARDOZO FILHO

Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: andreiazanette@yahoo.com.br

RESUMO – O objetivo geral deste trabalho é a obtenção de epóxidos a partir do ácido oleico utilizando dióxido de carbono em condições supercríticas como solvente. Para atingir o objetivo, foram obtidos os dados de transição de fase para o sistema ternário {CO₂(1) + acetato de etila(2) + ácido oleico(3)} em diferentes frações molares de ácido acetato de etila:oleico. Uma célula com janelas frontais e laterais e de volume variável foi utilizada para obter os dados experimentais. O intervalo de temperatura foi 35 a 65°C e pressões de até 22 MPa foram atingidas. Foram observadas transições de fase líquido-vapor do tipo ponto de bolha e, em concentrações de dióxido de carbono mais elevadas, foram observadas transições tipo ponto de orvalho.

1. INTRODUÇÃO

A epoxidação é uma reação muito útil em síntese orgânica. Devido à elevada reatividade do grupo epóxido, e pode ser utilizada como um intermediário ativo para a síntese de muitos produtos de alto valor comercial tais como álcoois, glicóis, alcaloaminas, compostos de carbonil, compostos olefínicos e polímeros como poliésteres, surfactantes de alta tecnologia, poliuretanos e resinas epoxi (Dinda *et al.*, 2011, Rios *et al.*, 2005).

Classicamente, a síntese de um epóxido é realizada por oxidação de um ácido orgânico e peróxido de hidrogênio (portador de oxigênio) que gera um perácido. As reações pioneiras nesta área posteriormente levaram o nome de seus inventores, que são a reação de epoxidação de Prilezhaev e a reação de Baeyer-Villiger (Kotlowska *et al.*, 2011). Recentemente, a epoxidação enzimática tem sido desenvolvida com êxito, mostrando-se superior à síntese química (Petrovic *et al.*, 2002, Sun *et al.*, 2011). As condições de reação são suaves, ocorre a formação de hidroperóxidos estáveis diretamente a partir de ácidos graxos, as enzimas apresentam alta, regio e estereosseletividade, suprimindo significativamente reações secundárias, obtendo conversões elevadas (Correa *et al.*, 2012; Lu *et al.*, 2010).

Diversos trabalhos encontrados na literatura têm estudado a epoxidação de diferentes ácidos graxos e óleos de plantas utilizando catalisadores químicos (Saithai *et al.*, 2013; Dinda *et al.*, 2011; Mushtaq *et al.*, 2013; Roumanet *et al.*, 2013) e enzimáticos (Correa *et al.*, 2012; Sun *et al.*, 2011; Silva *et al.*, 2011; Kotlowska *et al.*, 2011; Saithai *et al.*, 2013).

O dióxido de carbono em condições supercríticas tem sido utilizado como solvente na extração de materiais bioativos e, mais recentemente, na síntese de novos produtos. As baixas temperatura e pressão críticas, sua não toxicidade e por não ser inflamável oferece grande vantagem em relação aos outros solventes (Akin e Temelli, 2012; Al- Darmaki *et al.*, 2011). O conhecimento do efeito da temperatura, pressão e composição do comportamento de fase de um sistema reacional é fundamental para determinar as condições mais favoráveis para o processo de síntese (Laudani *et al.*, 2009). Para o sistema em questão, a obtenção de epóxidos por meio da epoxidação enzimática em CO₂ supercrítico ainda não foi investigada.

Para aprofundar a compreensão desta nova técnica de síntese de epóxidos, é importante obter os dados de equilíbrio de fases para o sistema ternário selecionado. Assim, este trabalho relata dados de equilíbrio para o sistema dióxido de carbono(1) + acetato de etila(2) + ácido oleico(3).

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materiais

Acetato de etila padrão analítico foi obtido da Sigma-Aldrich. Ácido oleico padrão analítico foi obtido da Vetec. Dióxido de carbono foi obtido da White Martins S.A. Todas as substâncias foram utilizadas sem nenhum tratamento prévio.

2.2. Aparato de Equilíbrio de Fase e Procedimento Experimental

As medidas experimentais de equilíbrio de fases a altas pressões foram baseadas no método estático sintético e o aparato e metodologia experimental utilizado são similares ao proposto por Pinto *et al.*, (2013), Santos *et al.*, (2012), Mazzer *et al.*, (2012) e Giufrida *et al.*, (2011). O aparato experimental é composto de uma bomba volumétrica de alta-pressão do tipo seringa (ISCO 260D) e uma célula volumétrica de alta pressão com capacidade de 27 cm³, de volume variável e com janelas lateral e frontal de safira. As condições operacionais foram controladas por meio de um controlador de pressão absoluto com precisão de 0,03 MPa (Smar LD 301) e controlador de temperatura ligado a um termopar (tipo T, precisão de ± 1,0 K), que esteve em contato com o sistema no interior da célula. Internamente, a célula de equilíbrio é composta por um pistão móvel, que permite a variação da pressão, controlada pela bomba do tipo seringa.

Ao início de cada experimento, a célula foi purgada com CO₂ para remoção do ar residual. A alimentação da célula (acetato de etila + ácido oleico) foi realizada por meio da injeção com uma seringa, pela abertura da conexão da linha de alimentação, à temperatura ambiente. Com o reator fechado inicia-se a alimentação do reator com o solvente. A quantidade exata de CO₂ a ser alimentado é calculada a partir de sua densidade e a pressão do sistema é calculada pela equação de Peng-Robinson. A temperatura é então fixada e o sistema pressurizado até se manter monofásico. Em seguida, para obtenção dos dados de equilíbrio do tipo LV diminuiu-se a pressão do sistema gradativamente até o surgimento de uma nova fase. As medidas de transição foram realizadas para as temperaturas de 35, 45, 55 e 65°C, nas frações molares de ácido oleico:acetato de etila de 1:3, 1:9 e 1:200. Os dados foram obtidos com base em três repetições de cada ponto experimental.

3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Foram obtidos dados experimentais de equilíbrio de fases para o seguinte sistema ternário: CO₂ + acetato de etila + ácido oleico a 35°C, 45°C, 55°C e 65°C, nas frações molares de ácido oleico:acetato de etila de 1:3, 1:9 e 1:200 (Tabela 1). Esta última fração é bastante elevada e, pensando em fins industriais, pouco praticáveis, já que ocorre a formação de uma pequena quantidade de epóxido para um excesso muito grande de solvente. Os dados experimentais são apresentados em termos de fração molar de CO₂ (x₁), fração molar de acetato de etila (x₂), pressão de transição de fase (P) e o desvio padrão das replicatas u(p).

Na fração molar de 1:3 {CO₂ (1) + (0,75 acetato de etila(2) + 0,25 ácido oleico(3))} foram verificadas transições de fases líquido-vapor (ELV) do tipo ponto de bolha (PB) e, em frações de CO₂ acima de 0,9 ocorreu a formação tipo ponto de orvalho (PO). Na fração molar de 1:9 {CO₂ (1) + (0,90 acetato de etila(2) + 0,10 ácido oleico(3))} foram verificadas transições de fases líquido-vapor (ELV) do tipo PB para todas as frações. Na fração molar de 1:200 {CO₂ (1) + (0,995 acetato de etila(2) + 0,005 ácido oleico(3))} foram verificadas transições de fases líquido-vapor (ELV) do tipo PB e, em frações de CO₂ acima de 0,85 ocorreu a formação tipo PO.

Tabela 1 – Dados de equilíbrio de fase para o sistema ternário

x ₁	x ₂	p/MPa	u(p)/MPa	Tipo ^b	x ₁	x ₂	p/MPa	u(p)/MPa	Tipo ^b
<i>Fração molar AO:acetato etila de 1:3</i>									
<i>T = 35°C</i>					<i>T = 45°C</i>				
0,50	0,37	3,44	0,02	ELV (PB)	0,50	0,37	3,24	0,01	VLE (PB)
0,60	0,30	4,00	0,03	ELV (PB)	0,60	0,30	4,06	0,01	VLE (PB)
0,70	0,22	5,06	0,03	ELV (PB)	0,70	0,22	4,98	0,02	VLE (PB)
0,80	0,15	5,20	0,02	ELV (PB)	0,80	0,15	6,24	0,03	VLE (PB)
0,90	0,075	12,62	0,01	ELV (PO)	0,90	0,075	13,55	0,02	VLE (PO)
0,95	0,038	13,16	0,01	ELV (PO)	0,95	0,038	15,50	0,01	VLE (PO)
<i>T = 55°C</i>					<i>T = 65°C</i>				
0,50	0,37	3,81	0,03	ELV (PB)	0,50	0,37	4,50	0,02	ELV (PB)
0,60	0,30	5,09	0,03	ELV (PB)	0,60	0,30	5,85	0,03	ELV (PB)
0,70	0,22	6,17	0,02	ELV (PB)	0,70	0,22	7,45	0,02	ELV (PB)
0,80	0,15	7,49	0,01	ELV (PB)	0,80	0,15	9,34	0,01	ELV (PB)
0,90	0,075	15,25	0,02	ELV (PO)	0,90	0,075	16,92	0,01	ELV (PO)
0,95	0,038	17,88	0,02	ELV (PO)	0,95	0,038	19,76	0,02	ELV (PO)
<i>Fração molar AO:acetato etila de 1:9</i>									
<i>T = 35°C</i>					<i>T = 45°C</i>				

0,50	0,45	3,34	0,01	ELV (PB)	0,50	0,45	4,02	0,02	ELV (PB)
0,60	0,36	4,45	0,03	ELV (PB)	0,60	0,36	4,52	0,03	ELV (PB)
0,70	0,27	4,62	0,01	ELV (PB)	0,70	0,27	5,59	0,02	ELV (PB)
0,80	0,18	5,55	0,03	ELV (PB)	0,80	0,18	6,81	0,01	ELV (PB)
0,85	0,13	6,14	0,01	ELV (PB)	0,85	0,13	7,27	0,01	ELV (PB)
0,90	0,090	6,48	0,02	ELV (PB)	0,90	0,090	8,83	0,02	ELV (PB)
0,95	0,045	13,37	0,01	ELV (PB)	0,95	0,045	15,66	0,03	ELV (PB)
<i>T = 55°C</i>					<i>T = 65°C</i>				
0,50	0,45	4,25	0,03	ELV (PB)	0,50	0,45	4,93	0,01	ELV (PB)
0,60	0,36	5,31	0,03	ELV (PB)	0,60	0,36	6,28	0,04	ELV (PB)
0,70	0,27	6,58	0,01	ELV (PB)	0,70	0,27	7,62	0,03	ELV (PB)
0,80	0,18	7,87	0,02	ELV (PB)	0,80	0,18	9,19	0,02	ELV (PB)
0,85	0,13	8,61	0,01	ELV (PB)	0,85	0,13	10,14	0,01	ELV (PO)
0,90	0,090	11,33	0,01	ELV (PO)	0,90	0,090	13,75	0,01	ELV (PO)
0,95	0,045	18,28	0,01	ELV (PO)	0,95	0,045	21,35	0,01	ELV (PO)
<i>Fração molar AO:acetato etila de 1:200</i>									
<i>T = 35°C</i>					<i>T = 45°C</i>				
0,50	0,49	3,45	0,02	ELV (PB)	0,50	0,49	3,81	0,01	ELV (PB)
0,60	0,40	4,03	0,03	ELV (PB)	0,60	0,40	4,87	0,03	ELV (PB)
0,70	0,30	4,70	0,01	ELV (PB)	0,70	0,30	5,59	0,02	ELV (PB)
0,80	0,20	5,88	0,02	ELV (PB)	0,80	0,20	6,58	0,02	ELV (PB)
0,85	0,15	5,83	0,01	ELV (PO)	0,85	0,15	7,01	0,01	ELV (PO)
0,90	0,1	6,56	0,01	ELV (PO)	0,90	0,1	7,62	0,01	ELV (PO)
0,95	0,05	7,00	0,01	ELV (PO)	0,95	0,05	8,20	0,02	ELV (PO)
<i>T = 55°C</i>					<i>T = 65°C</i>				
0,50	0,49	4,43	0,01	ELV (PB)	0,50	0,49	4,96	0,01	ELV (PB)
0,60	0,40	5,34	0,01	ELV (PB)	0,60	0,40	6,12	0,02	ELV (PB)
0,70	0,30	6,47	0,01	ELV (PB)	0,70	0,30	7,41	0,01	ELV (PB)
0,80	0,20	7,53	0,02	ELV (PB)	0,80	0,20	8,67	0,02	ELV (PB)
0,85	0,15	8,13	0,01	ELV (PO)	0,85	0,15	9,42	0,02	ELV (PO)
0,90	0,1	9,03	0,03	ELV (PO)	0,90	0,1	10,15	0,01	ELV (PO)
0,95	0,05	9,47	0,01	ELV (PO)	0,95	0,05	10,68	0,01	ELV (PO)

Nas Figuras 1 e 2 é possível observar graficamente os resultados experimentais obtidos para o

sistema estudado. Nas duas primeiras projeções (Figura 1 e 2) se observa que, ao aumentar a fração de CO_2 , ocorre um aumento na pressão da transição de fase. Em frações altas de CO_2 (acima de 0,9) se observa um grande aumento nas pressões de transição de fase. Para cada uma das isotermas representadas, a região acima da curva dos pontos experimentais representa uma região com uma única fase. Abaixo da curva coexistem uma fase líquida e outra vapor. O sistema estudado, nas duas frações molares de acetato de etila e AO apresentam boa solubilidade em CO_2 em pressões relativamente baixas.

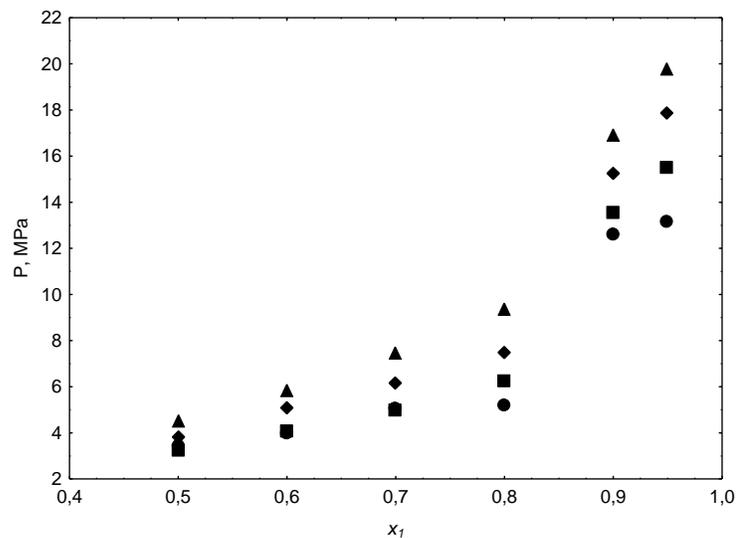


Figura 1 – Diagrama da pressão-composição do sistema { CO_2 (1) + (0,75 acetato de etila(2) + 0,25 ácido oleico(3))} a $T = 35^\circ\text{C}$ (●); 45°C (■); 55°C (◆); 65°C (▲).

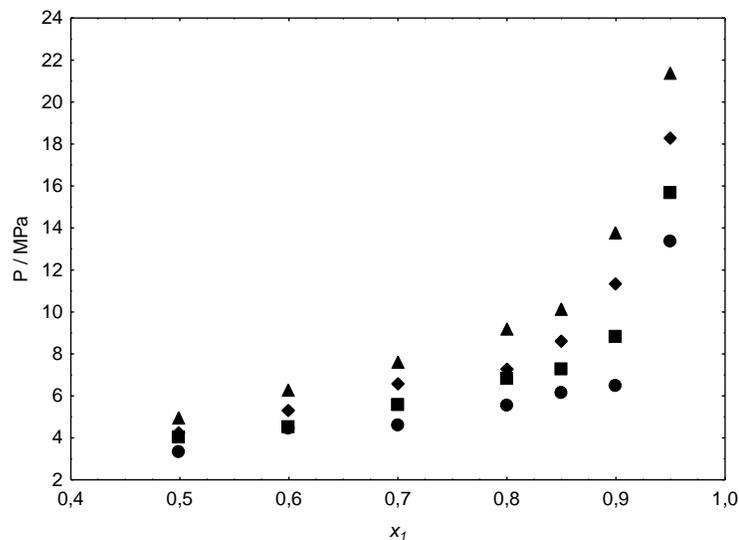


Figura 2 – Diagrama da pressão-composição do sistema { CO_2 (1) + (0,90 acetato de etila(2) + 0,10 ácido oleico(3))} a $T = 35^\circ\text{C}$ (●); 45°C (■); 55°C (◆); 65°C (▲).

A Figura 3 compara o sistema ternário obtido neste trabalho {CO₂(1) + (0,995 acetato de etila(2) + 0,005 ácido oleico(3))} com dados encontrados na literatura de um sistema binário {CO₂ (1) + acetato de etila(2)} (SIMA *et al.*, 2012). Como no sistema ternário a quantidade de ácido oleico é muito pequena, tal sistema se comporta como binário (CO₂ + acetato de etila), ou seja, pequenas concentrações de ácido oleico tem pouco efeito sobre as transições de fase.

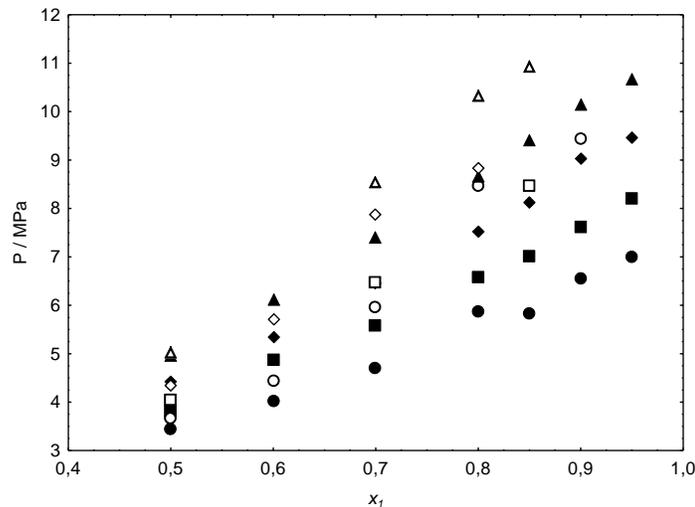


Figura 3 – Diagrama da pressão-composição: comparação com dados da literatura. Este trabalho, sistema ternário {CO₂ (1) + (0,995 acetato de etila(2) + 0,005 ácido oleico(3))}: ●, 35°C; ■, 45°C; ◆, 55°C; ▲, 65°C. SIMA *et al.*, (2012), sistema binário (CO₂(1) + acetato de etila(2)): □, 50°C; □, 60°C; □, 70°C; △, 80°C.

4. CONCLUSÃO

Este trabalho relatou as medidas de transição de fase para o sistema {CO₂(1) + acetato de etila(2) + ácido oleico(3)} a temperaturas de 35 a 65°C. Nas composições estudadas, os componentes do sistema apresentam excelente solubilidade em CO₂. Este fator é importante, pois permite concluir que a reação de formação de epóxidos a partir do acetato de etila e ácido oleico em CO₂ supercrítico é favorecida. Os dados experimentais relatados neste trabalho são importantes informações para o desenvolvimento do novo processo de formação de epóxidos aqui sugerido.

5. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

AKIN, O.; TEMELLI, F. Effect of supercritical CO₂ pressure on polymer membranes. *J.Memb. Sc.*, 399-400, 1-10, 2012.

AL-DARMAKI, N.; LUA, T.; AL-DURI, B.; HARRIS, J.B.; FAVRE, T.F.; BHAGGAN, K.; SANTOS, R.C.D. Solubility measurements and analysis of binary, ternary and quaternary systems of palm olein, squalene and oleic acid in supercritical carbon dioxide. *Separ.Pur.Tech.*, 83, 189-195,

2011.

CORREA, F. A.; SUTILI, F. K.; MIRANDA, L. S. M.; LEITE, S. G. F.; SOUZA, R. O. M. A.; LEAL, I. C. R. Epoxidation of oleic acid catalysed by PSCL-Amano lipase optimized by experimental design. *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, v. 81, p. 7-11, 2012.

DINDA, S.; GOUD, V. V.; PATWARDHAN, A. V.; PRADHAN, N. C. Selective epoxidation of natural triglycerides using acidic ion exchange resin as catalyst. *Asia-Pacific J. Chem. Engin.*, v. 6, p. 870-878, 2011.

GIUFRIDA, W. M.; RODRIGUEZ-REARTES, S. B.; ALONSO, C. G.; ZABALOY, M. S.; CABRAL, V. F.; TAVARES, F. W.; CARDOZO-FILHO, L. High-Pressure Experimental Data of CO₂ + Mitotane and CO₂ + Ethanol + Mitotane Mixtures. *J. Chem. Engin. Data*, v. 56, p. 4333-4341, 2011.

KOTLEWSKA, A. J.; VAN RANTWIJK, F.; SHELDON, R. A.; ARENDS, I. W. C. E. Epoxidation and Baeyer-Villiger oxidation using hydrogen peroxide and a lipase dissolved in ionic liquids. *Gr. Chemist.*, v. 13, p. 2154-2160, 2011.

LAUDANI, C.G.; PRIMOŽIČ, M.; KNEZ, Z.; HABULIN, M. Phase Equilibrium Measurements and Data Correlation for the Ternary System Oleic Acid + 1-Octanol + Carbon Dioxide. *Croat. Chem. Acta* 82 (4), 761-769, 2009.

LU, H.; SUN, S.; BI, Y.; YANG, G.; MA, R.; YANG, H. Enzymatic epoxidation of soybean oil methyl esters in the presence of free fatty acids. *Eur. J. Lip. Sc. Technol.*, v. 112, p. 1101-1105, 2010.

MAZZER, H. R.; SANTOS, J. C. O.; CABRAL, V. F.; DARIVA, C.; KUNITA, M. H.; RUBIRA, A. F.; AZNAR, M.; CARDOZO-FILHO, L. Phase Behavior at High Pressure of the Ternary System: CO₂, Ionic Liquid and Disperse Dye. *J. Thermodyn.*, v. 2012, p. 1-6, 2012.

MUSHTAQ, M.; TAN, I.M.; NADEEM, M.; DEVI, C.; LEE, S.Y. C.; SAGIR, M.; RASHID, U. Epoxidation of methyl esters derived from Jatropha oil: An optimization study. *Grasas y Aceites*, v. 64(1), p. 103-114, 2013.

NOLEN, S. A.; LU, J.; BROWN, J. S.; POLLET, P.; EASON, B. C.; GRIFFITH, K. N.; GLASER, R.; BUSH, D.; LAMB, D. R.; LIOTTA, C. L.; ECKERT, C. A.; THIELE, G. F.; ECKERT, C. A. Olefin Epoxidations Using Supercritical Carbon Dioxide and Hydrogen Peroxide without Added Metallic Catalysts or Peroxy. *Ind. Engin. Chemis. Res.*, v. 41, p. 316-323, 2002.

PETROVIC, Z. S.; ZLATANIC, A.; LAVA, C. C.; SINADINOVIC-FISER, S. Epoxidation of soybean oil in toluene with peroxyacetic and peroxyformic acids-kinetics and side reactions. *Eur. J. Lip. Sc. Technol.*, v. 104, p. 293-299, 2002.

PINTO, L. F.; RODRIGUEZ-REARTES, S. B.; CORAZZA, M. L.; CABRAL, V. F.; ARAÚJO, P. H. H.; MADUREIRA, E. H.; ZABALOY, M. S.; CARDOZO-FILHO, L. Phase behavior of carbon dioxide+medroxyprogesterone acetate system at high pressures. *Fl. Ph. Equil.*, v. 349, p. 1-11, 2013.

RIOS, L. A.; WECKES, P.; SCHUSTER, H.; HOELDERICH, W. F. Mesoporous and amorphous Ti-silicas on the epoxidation of vegetable oils. *J. Catal.*, v. 232, p. 19-26, 2005.

ROUMANET P-R.; LAFLÈCHE, F.; JARROUX, N.; RAOUL, Y.; CLAUDE, S.; GUÉGAN, P. Novel aliphatic polyesters from an oleic acid based monomer. Synthesis, epoxidation, cross-linking and biodegradation. *European Polymer Journal*, v. 49, p. 813-822, 2013

SAITHAI, P.; LECOMTE, J.; DUBREUCQ, E.; TANRATTANAKUL, V. Effects of different epoxidation methods of soybean oil on the characteristics of acrylated epoxidized

soybean oil-co-poly(methyl methacrylate) copolymer. *Express Polymer Letters*, v.7(11), p. 910-924, 2013.

SANTOS, J. C.; MAZZER, H. R.; MACHADO, G.D.; ANDREAUS, J.; CABRAL, V. F.; ZABALOY, M.S.; CARDOZO-FILHO, L. High-pressure phase behaviour of the system (CO₂ + C.I. Disperse Orange 30 dye). *J.Chem. Thermod.*, v. 48, p. 284-289, 2012.

SILVA, W. S. D.; LAPISC, A. A. M.; SUAREZA, P. A. Z.; NETO, B. A. D. Enzyme-mediated epoxidation of methyl oleate supported by imidazolium-based ionic liquids. *J. Mol. Catal. B: Enzyma.*, v. 68, p. 98-103, 2011.

SIMA, S.; FERIOIU, V.; GEAN, D. New high pressure vapor-liquid equilibrium data and density predictions for carbon dioxide + ethyl acetate system. *Fl. Ph. Equil.*, v. 325, p. 45-52, 2012.

SUN, S.; KE, X.; CUI, L.; YANG, G.; BI, Y.; SONG, F.; XU, X. Enzymatic epoxidation of *Sapindus mukorossi* seed oil by perstearic acid optimized using response surface methodology. *Ind. Crops Prod.*, v. 33, p. 676-682, 2011.