

EFEITO DO ÁCIDO SULFÚRICO (H₂SO₄) SOB ESTERIFICAÇÃO EM MINIEMULSÕES

J. S. SANTOS¹, J. M. OLIVEIRA², A. O. FREIRE², C. DARIVA¹, M. FORTUNY¹

¹ Universidade Tiradentes, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos

² Universidade Tiradentes, Graduação em Engenharia de Petróleo

E-mail para contato: joannaposgrad@hotmail.com

RESUMO – Para esterificação, as miniemulsões (MEs) têm-se apresentado favoráveis, pois a catálise se dá na interface entre a gota e a fase contínua, permitindo uma maior velocidade de reação. Além da água formada (co-produto) particionar-se para a fase externa à gota, o que evita a reação de hidrólise. Por outro lado, a indústria de biodiesel comumente emprega o H₂SO₄ nas reações homogêneas, as quais envolvem altas temperaturas e são de grande impacto ao meio ambiente. Para efeito de comparação, neste trabalho, avaliou-se o efeito deste mesmo catalisador sobre esterificação em ME. Investigaram-se as razões molares de álcool:ácido oleico, o tempo e a temperatura. A partir disso, observou-se que apesar da formação de MEs estáveis, os rendimentos foram desprezíveis. Em MEs, quando o catalisador é solúvel em água, a reação se dá na interface. Todavia, é comum o H₂SO₄ perder a sua atividade devido à solvatação preferencial dos prótons catalíticos pela água.

1. INTRODUÇÃO

A indústria química emprega o H₂SO₄ principalmente na produção de FAME, útil como biodiesel, o biocombustível de destaque atualmente. O H₂SO₄, um ácido Brønsted, geralmente exige altas temperaturas e apresenta um grande impacto ao meio ambiente (GHIACI *et al.*, 2011; ARANDA *et al.*, 2008; LUCENA *et al.*, 2011; OLIVEIRA *et al.*, 2010). De outra forma, as miniemulsões (MEs), com gotas de 200 nm de diâmetro, já têm sido exploradas como nanoreatores para esterificações catalisadas tanto por DBSA – catalisador ácido com propriedade surfactante – ou por enzimas (HAN e CHU, 2005; ASCHENBRENNER *et al.*, 2009).

O éster oleato de etila, obtido do etanol e do ácido oleico, apresenta um potencial como biodiesel, por possuir um número maior de cetano em relação ao oleato de metila (BAMGBOYE e HANSEN, 2008; BARABÁS & TODORUȚ, 2010). Com base neste cenário, o presente trabalho visa empregar o H₂SO₄ como catalisador da reação de esterificação em ME, a fim de avaliar rendimento deste éster sob condições brandas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente, duas formas de síntese de MEs foram empregadas. Na primeira forma

investigaram-se os efeitos da proporção molar etanol:ácido oleico sobre o rendimento e a estabilidade. Enquanto que na segunda forma, a mais favorável, avaliaram-se o modo de adição do H_2SO_4 e a concentração adicionada. Além disso, para efeito de comparação, realizaram-se reações de esterificação em meio homogêneo sem e com H_2SO_4 (1 e 5%, m/m_{ácido oleico}).

2.1 Material

Para as duas formas de síntese de ME, utilizaram-se o ácido oleico PS (Vetec) como o substrato ácido carboxílico; o hexadecano 99% (Sigma Aldrich, reagente *plus*) como agente estabilizante hidrofóbico; o ácido sulfúrico P.A. (Vetec) como catalisador; o Disponil A3065 (HLB=16,5, Cognis) como surfactante não iônico e a água ultra pura (MegaPurity) como fase contínua. Porém, como substrato álcool, utilizaram-se os dois tipos de etanol: o PA ACS 95% (Vetec) na primeira forma e o absoluto 99,9% (Merck) na segunda. Nas determinações analíticas, todos os reagentes foram de grau analítico PA e o padrão interno (P.I.) na cromatografia em fase gasosa (CG) foi o heptadecanoato de metila (Sigma).

2.1 Métodos

Procedimento para síntese de ME: As duas formas de preparo para a síntese de MEs estão descritas no organograma abaixo (Figura 1).

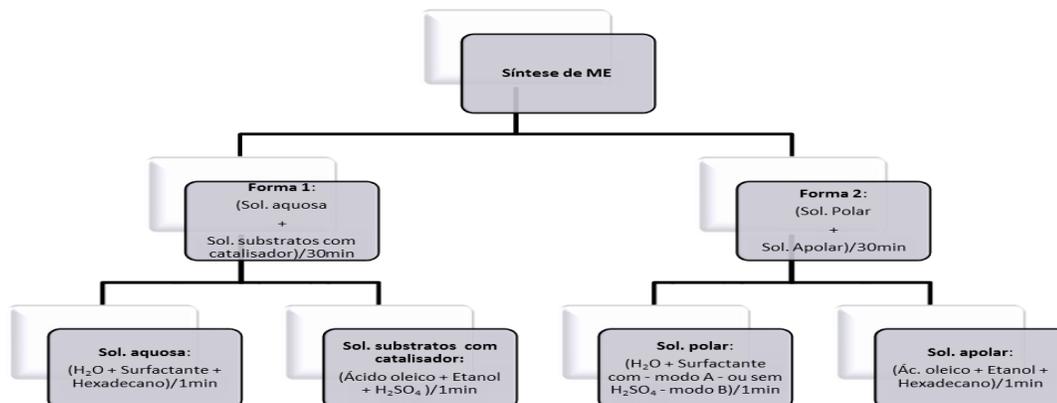


Figura 1 – As duas formas de misturar os compostos para síntese das MEs.

Observar-se que na Forma 1 misturaram-se separadamente apenas os substratos já com o H_2SO_4 . Em seguida, misturaram-se todos os compostos por 30 min (Figura 2). Já na Forma 2, previamente, obtiveram-se uma solução polar (água e surfactante) e outra apolar (substratos e o agente hidrofóbico) e, depois foram misturadas por 30 min. Contudo, nesta Forma, testaram-se dois modos de adição de H_2SO_4 : na solução polar (A) e na ME com temperatura da reação (B) (Figura 3).

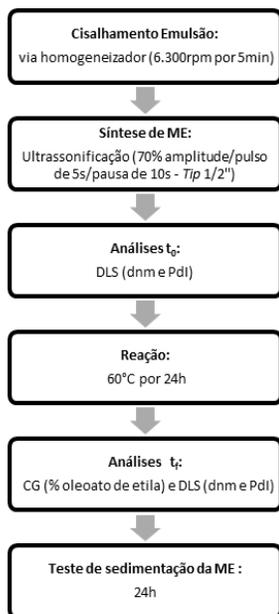


Figura 2 – Síntese de ME e reação de esterificação a partir da Forma 1, incluindo os tipos de análises.

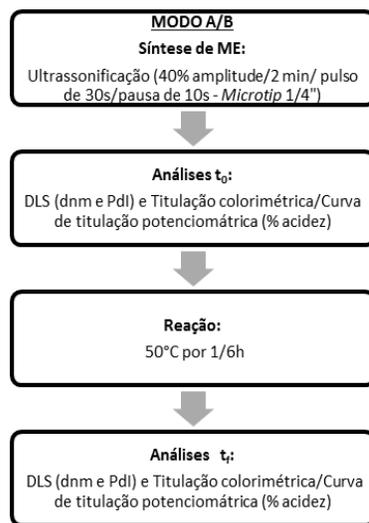


Figura 3 – Síntese de ME e reação de esterificação a partir da Forma 2, incluindo os tipos de análises.

As mudanças realizadas no tratamento prévio da mistura, na temperatura e no tempo de reação foram com o intuito de obter condições semelhantes às das reações enzimáticas em MEs.

Determinação da conversão de ácido oleico: Três técnicas analíticas foram aplicadas para avaliar o consumo de ácido oleico para formação de éster.

i) Cromatografia em fase gasosa (CG):

Na Forma 1, os ésteres oleato de etila foram quantificados como base na Norma DIN EN nº 14.103 do Comitê Europeu para Padronizações (2003). Utilizaram-se um detector de ionização de chama e uma coluna Rtx[®]-Wax (30 m x 0,32 mm x 0,25 µm). As amostras foram diluídas para a concentração de 1.000 ppm em acetona. Para a análise: a temperatura do detector foi 300 °C; a rampa de temperatura foi 170 °C/1 min, 10 °C/1 min até 210 °C, 6 °C/min até 225 °C mantida por 5,5 min; o gás de arraste foi o hidrogênio (41,9 kPa e 34,5 mL/min) e 1,0 µL de amostra. Duas injeções foram feitas. As áreas dos picos referentes ao P.I. e ao oleato de etila foram integradas pelo *software GC Solution*. Em seguida, aplicou-se a Equação 1 para obter teor real de éster:

$$C = \frac{(\sum A) - A_{P.I.}}{A_{P.I.}} \cdot \frac{(C_{P.I.} \cdot V_{P.I.})}{W} \cdot 100 \quad (1)$$

A confirmação da presença de oleato de etila se deu ao obter 80 a 95% de similaridade com a biblioteca do CG-EM. Todavia, diante do risco de “sangramento” da coluna (polar) frente a presença de água na amostra, alternou-se para o método titulométrico.

ii) Titulação colorimétrica

Inicialmente, aplicou-se a fenolftaleína como indicador colorimétrico na determinação de ácidos graxos livres. A percentagem dos ácidos graxos livres (AGL) foi calculada em função da massa molecular do ácido oleico (282,46 g/mol) (Equação 2) e a conversão foi obtida pela Equação 3.

$$\%AGL = \frac{V_{Base} \cdot N_{NaOH} \cdot 28,25}{m_{Amostra}} \quad (2)$$

$$\%Conv = \left(\frac{AGL_i - AGL_f}{AGL_i} \right) \cdot 100 \quad (3)$$

Contudo, esta metodologia foi apenas qualitativa por causa da presença dos ácidos minerais derivados do catalisador. Como solução, obteve-se a curva de titulação potenciométrica por amostra.

iii) Curva de titulação potenciométrica

Em uma mistura contendo um ácido forte e um ácido fraco (ou uma base forte e uma base fraca), é possível determinar cada um dos componentes se as concentrações dos dois estiverem na mesma ordem de grandeza e se a constante de dissociação do ácido fraco (K_a) ou da base (K_b) for menor que 10^{-4} (SKOOG *et al.*, 2006). Logo, obtiveram-se dois pontos de inflexão na curva de titulação potenciométrica (pH vs. V – mL). O primeiro ponto de inflexão correspondeu ao ponto de viragem do ácido forte e o segundo ao ácido fraco. O intervalo entre estes dois pontos de inflexão equivale ao volume gasto para neutralizar ácido fraco. No entanto, para a obtenção destes pontos máximos, deve-se em calcular a primeira derivada numérica da curva de titulação. Desta forma, calcularam-se o teor de ácido oleico pela Equação 4 e a sua conversão também pela Equação 3.

$$\%C_{18}H_{34}O_2 = \frac{N_{NaOH}(\text{mol/L}) \cdot (V_2 - V_1) \cdot 28,25}{m_{\text{Amostra}}} \quad (4)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados estão divididos de acordo com as formas de síntese de ME (Formas 1 e 2).

3.1 Forma 1

No presente trabalho, avaliaram-se três proporções molares de álcool:ácido oleico (5, 10 e 20) (Tabela 1).

Tabela 1 – Caracterização da ME (diâmetro médio das gotas – d nm e o índice de polidispersidade – PdI) e do rendimento em oleato de etila (% , m/m) nas reações de esterificação em MEs via 1% (m/m_{ácido oleico}) de H₂SO₄, com proporções molares álcool:ácido oleico iguais a 5, 10 e 20:1 e 0,7% (m/m_{total}) de hexadecano a 60 °C durante 24h

| Álcool:Ácido oleico (mol:mol) | t = 0 h | | t = 24 h | | %Éster (m/m) [*] |
|-------------------------------|---------|-------|----------|-------|---------------------------|
| | d nm | PdI | d nm | PdI | |
| 5 | 247,4 | 0,247 | 352,8 | 0,188 | 1,325 ± 0,435 |
| 10 | 207,4 | 0,209 | 1368 | 1 | 1,125 ± 0,615 |
| 20 | 182 | 0,208 | 4957 | 1 | 0,982 ± 0,668 |

^{*}Determinação por CG

No t = 0 h, todos os testes apresentaram características de MEs (~200 nm e PdI ≤ 0,2). Já após 24 h de reação, o d nm foi extremamente elevado principalmente para as proporções iguais a 10 e 20. Consequentemente alta polidispersidade (PdI = 1) e um desprezível rendimento. Segundo Bibette *et al.* (1992) e Hasmy *et al.* (1999) a desestabilidade da ME é causada por coalescência (PdI ≥ 0,2) e por efeito de difusão *Ostwald ripening* (o aumento do diâmetro médio).

Por outro lado, na proporção igual a 5, a ME se manteve relativamente estável no que resultou em um teor de éster ligeiramente maior (1,32%, m/m). Não obstante, após 24 h à temperatura ambiente, a ME segmentava-se. Na literatura, as reações de esterificação convencionais via H₂SO₄ (1 a 5%, m/m) deram boas conversões (87 a 99,9%) para curtas reações (1 e 3 h) e proporção álcool:ácido oleico igual a 3:1 (LUCENA *et al.*, 2011; HANH *et al.*, 2009; OLIVEIRA *et al.*, 2010). Enquanto que para as esterificações enzimáticas em MEs, de Barros *et al.* (2010) obtiveram 50% de oleato de etila ao utilizar 2:1 de etanol:ácido via Lipase PS (Amano) depois de 6 h. Já Aschenbrenner *et al.* (2009), para a mesma enzima, obtiveram 80% de éster a partir de 3-fenilpropanol e ácido nonanóico (5:1). Outros testes, com menores proporções de substratos (1 e 2,5, mol/mol) sob um tempo menor (4h), confirmaram que a estabilidade da ME e o rendimento foram maiores para a razão molar igual a 5. Aschenbrenner *et al.* (2009) também verificaram que a eficiência catalítica em ME está associada com a sua estabilidade. Todavia, devido à permanência do baixo o rendimento, o método de preparo da mistura foi modificado, denominado como Forma 2.

3.2 Forma 2

De acordo com Mason *et al.* (2006), para garantir uma emulsão estável e reprodutível, um dos fatores deve ser controlado é a ordem da adição dos componentes. Nos sistemas de ME deve-se usar um surfactante solúvel em água, para formar a curvatura espontânea positiva (Mason *et al.*, 2006). O inverso deve ser feito para o hexadecano que por sua vez tem a função de estabilizar a fase orgânica (descontínua). Logo, bem como Aschebrenner *et al.* (2009), solubilizou-se primeiramente o surfactante polar na água e, igualmente, o hexadecano nos substratos. Contudo, a temperatura e o tempo de reação foram reduzidos para 50 °C e 6 h e empregou-se 1% (m/m_{total}) de hexadecano. Na Tabela 2 estão apresentados os resultados para ambos os modos de adição de H₂SO₄.

Tabela 2 – Caracterização da ME (diâmetro médio das gotas – d nm e o índice de polidispersidade – PdI) e de conversão de ácido oleico (% m/m) para reações de esterificação em MEs via 1% (m/m_{ácido oleico}) de H₂SO₄, com proporção molar álcool:ácido oleico igual a 5:1 e 1% (m/m_{total}) de hexadecano a 50 °C durante 6 h, para ambos os modos de adição de H₂SO₄

| Modo | t = 0 h | | t = 6 h | | %Conversão (m/m)* |
|------|---------|-------|---------|-------|-------------------|
| | d nm | PdI | d nm | PdI | |
| A | 133,6 | 0,161 | 137,2 | 0,130 | -1,82 |
| B | 128,5 | 0,147 | 140,1 | 0,130 | 0,42 |

* Determinação por titulação colorimétrica.

Quanto à caracterização da ME, não houve diferenças significativas. Por outro lado, para a conversão, o modo A resultou em valor negativo e o B em um valor desprezível. Apesar disso, pelo modo B, testaram-se concentrações maiores de H₂SO₄ (5 e 10%, m/m_{ácido oleico}) e MEs mais estáveis foram obtidas (~130 nm e PdI ≈ 0,1). Conquanto, os valores negativos para conversão foram ainda maiores, confirmando a limitação da técnica analítica aplicada (titulação colorimétrica) na presença de um ácido forte (ácido sulfúrico) e de um ácido fraco (ácido carboxílico).

A partir disso, a conversão das reações posteriores foi determinada pela curva de titulação potenciométrica. Por sua vez avaliou-se a influencia do tempo menor de reação (1 h) e a concentração maior de H₂SO₄ (10%, m/m_{ácido oleico}). Por fim, notou-se que não houve efeito sobre a conversão, pois rendimento também foi em torno de 1% (m/m).

Para efeito de comparação, sob as mesmas condições reacionais já abordadas na Tabela 2 (50 °C durante 6 h), realizaram-se reações homogêneas via 1 e 5% (m/m_{ácido oleico}) de H₂SO₄ e as conversões – 84,41 e 92,79% (m/m), respectivamente – provaram a alta eficiência do H₂SO₄ para reações homogêneas de esterificação. Em emulsões, quando o catalisador é solúvel em água (um ácido Lewis ou Brønsted ou uma enzima), a reação se dá na interface entre a gota hidrofóbica e a fase aquosa (DEREWENDA *et al.*, 1992). No entanto, ao considerar que os sistemas de MEs contém aproximadamente 90% de água (m/m), o catalisador H₂SO₄ tende a perder a sua atividade devido à solvatação preferencial dos prótons catalíticos pela água sobre o álcool (LIU *et al.*, 2006; PARK *et al.*, 2010). Ao passo que as lipases, específicas para substratos hidrofóbicos, por consequência boa parte destas exibe uma habilidade catalítica na interface entre os substratos hidrofóbicos e a fase

contínua aquosa (WU *et al.*, 1996; MARTINELLE *et al.*, 1995; VEGER, 1997).

4. CONCLUSÃO

Diante destes resultados, pode-se observar que existe um comportamento distinto do catalisador H_2SO_4 em reações de esterificação em MEs. Percebeu-se que os sistemas aquosos emulsionados, em escala nanométrica, inibem a ação catalítica do H_2SO_4 . A presença deste ácido forte nas reações de ME, apesar de não provocar fenômenos de coalescência e *Ostwald ripening* em MEs, ocorre uma solvatação preferencial dos prótons catalíticos pela água sobre o álcool. Logo, a catálise do H_2SO_4 sobre a reação é desprezível e, assim, o rendimento de ésteres etílicos é baixo.

Enfim, a conversão em ME é bastante favorecida por causa da grande área interfacial. Porém, a catálise deve se dar na interface das gotas da emulsão.

5. NOMENCLATURAS

AGL_i: teor (% m/m) de ácido oleico livre no tempo zero da reação.

AGL_f: teor (% m/m) de ácido oleico livre imediatamente após a reação.

%Conv: conversão (% m/m) de ácido oleico em éster.

CG: cromatografia em fase gasosa.

CG-EM: cromatografia em fase gasosa acoplado ao espectro de massa.

m_{Amostra}: massa precisa da amostra (g).

ME: miniemulsão.

N_{NaOH}: concentração molar da solução de NaOH padronizada (mol/L).

P.I.: padrão interno,

V_{Base}: volume gasto da solução de NaOH (mL).

V₁: volume gasto para H_2SO_4 (mL).

V₂: volume gasto para $C_{18}H_{34}O_2$ (mL).

6. REFERÊNCIAS

ARANDA, D. A. G.; SANTOS, R. T. P.; TAPANES, N. C. O.; RAMOS, A. L. D.; ANTUNES, O. A. C. Acidcatalyzed homogeneous esterification reaction for biodiesel production from palm fatty acids. *Catal. Lett.*, v. 122, p. 20-5, 2008.

ASCHENBRENNER, E. M.; WEISS, C. K.; LANDFESTER, K. Enzymatic esterification in aqueous miniemulsions. *Chem. Eur. J.*, v. 15, p. 2434-2444, 2009.

BAMGBOYE, A. I. HANSEN, A. C. Prediction of cetane number of biodiesel fuel from the fatty acid methyl ester (FAME) composition. *Int. Agrophys.*, v. 22, p. 21-29. ISSN 0236-8722. 17.06.2011, 2008.

BARABÁS, I; TODORUT, A. *Combustibili pentru automobile: testare, utilizare, evaluare.*

Cluj-Napoca: U. T. PRESS, ISBN 978-973-662-595-4, 2010.

BIBETTE, J.; MORSE, D. C.; WITTEN, T. A.; WEITZ, D. A. Stability criteria for emulsions. *Phys. Rev. Lett.*, v. 69, p. 2439, 1992.

de BARROS, D. P.C .; FONSECA, L. P.; CABRAL, J. M. S.; ASCHENBRENNER, E. M.; WEISS, C. K.; LANDFESTER, K. Miniemulsion as efficient system for enzymatic for enzymatic synthesis of acid alkyl esters. *Biotechnol. Bioeng.*, v. 106, p. 4, 2010.

DEREWENDA, U.; BRZOZOWSKI, A. M.; LAWSON, D. M.; DEREWENDA, Z. S. Catalysis at the interface: the anatomy of a conformational change in a triglyceride lipase. *Biochem.*, v. 31, p. 1532-1541, 1992.

HAN, Y.; CHU, Y. The catalytic properties and mechanism of cyclohexane/DBSA/water microemulsion system for esterification. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, v. 237, p. 232-237, 2005.

HANH, H. D.; DONG N. T.; OKITSU, K.; NISHIMURA, R.; MAEDA, Y. Biodiesel production by esterification of oleic acid with short-chain alcohols under ultrasonic irradiation condition. *Renewable Energy*, v. 34, p. 780-783, 2009.

HASMY, A.; PAREDES, R.; SONNNEVILLE-AUBRUN, O.; CABANE, B.; BOTET, R. Dynamical transition in a model for dry foams. *Phys. Rev. Lett.*, v. 82, p. 3368, 1999.

LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN, J. G. Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, v. 245, 1-2, p. 132-140, 2006.

LUCENA, I. L.; SABOYA, R. M. A.; OLIVEIRA, J. F. G.; RODRIGUES, M. L.; TORRES, A. E. B.; CAVALCANTE, C. L.; PARENTE, E. J. S.; Silva, G. F.; FERNANDES, F. A. N. Oleic acid esterification with ethanol under continuous water removal conditions. *Fuel*, 90, 902-904, 2011.

MARTINELLE, M; HOLMQUIST, M.; HULT, K. On the interfacial activation of *Candida antarctica* lipase A and B as compared with *Humicola lanuginosa* lipase. *Biochim. Biophys. Acta Lipids Lipid Metab.*, v. 1258, p. 272-276, 1995.

MASON, T. G.; WILKING, J. N.; MELESON, K.; CHANG, C. B.; GRAVES, S. M. Nanoemulsions: formation, structure, and physical properties. *J. Phys.: Condens. Matter.*, v. 18, R635-R666, 2006.

OLIVEIRA, J. F. G.; LUCENA, I. L.; SABOYA, R. M. A.; RODRIGUES, M. L.; TORRES, A. B.; FERNANDES, F. A. N.; JR., C. L. C.; JR., E. J. S. P. Biodiesel production from waste coconut oil by esterification with ethanol: The effect of water removal by adsorption. *Renewable Energy*, v. 35, p. 2581-2584, 2010.

PARK, J. Y.; WANG, Z. M.; KIM, D. K.; LEE, J. S. Effects of water on the esterification of free fatty acids by acid catalysts. *Renewable Energy*, v. 35, 3, p. 614-618, 2010.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentos de química analítica*. São Paulo: Editora Pioneira, 2006.

WU, X. Y.; JÄÄSKELÄINEN, S.; LINKO, Y.-Y. An investigation of crude lipases for hydrolysis, esterification, and transesterification. *Enzyme Microb. Technol.*, v. 19, p. 226-231, 1996.