

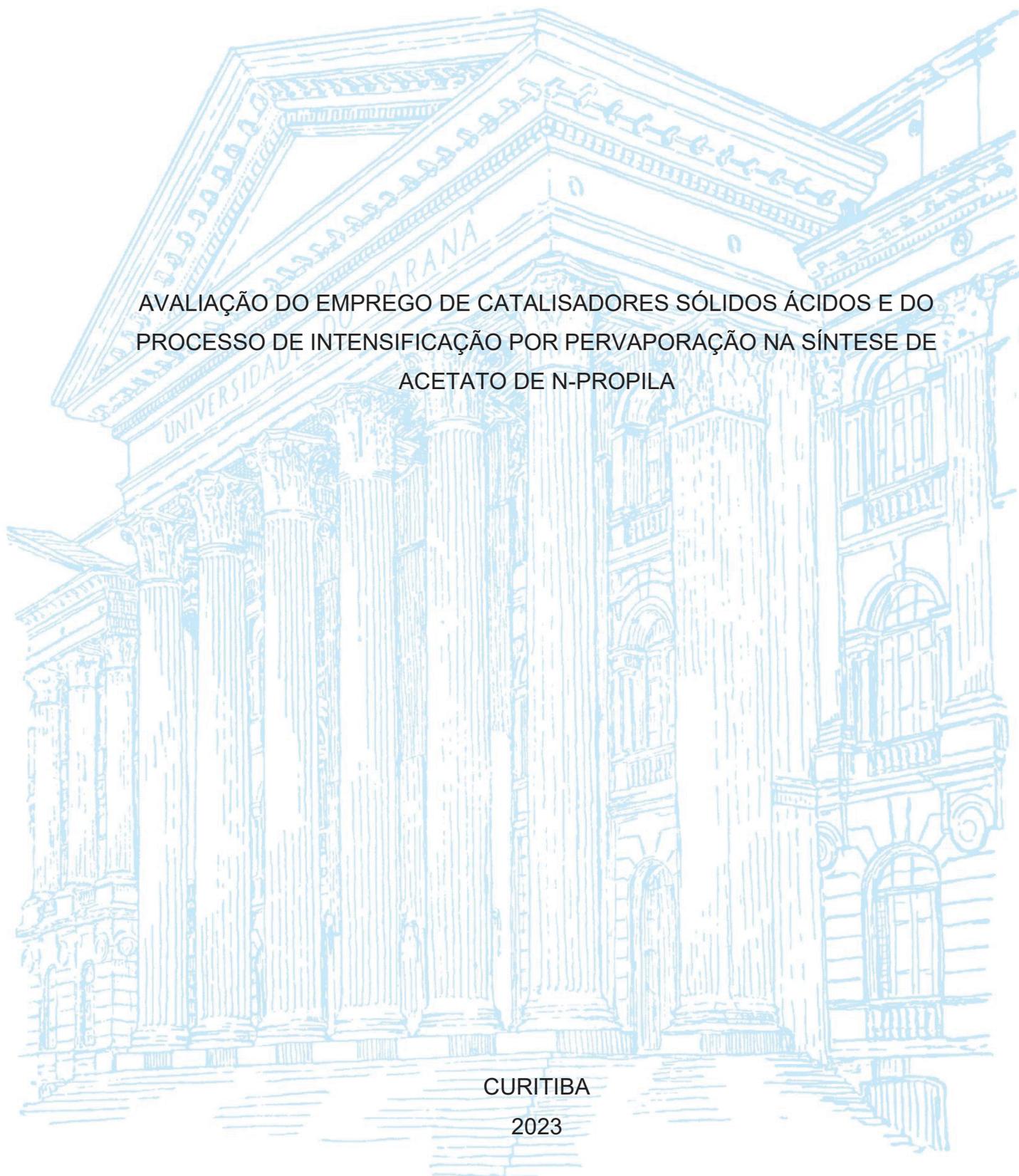
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

GEOVANA SILVA MARQUES

AVALIAÇÃO DO EMPREGO DE CATALISADORES SÓLIDOS ÁCIDOS E DO
PROCESSO DE INTENSIFICAÇÃO POR PERVAPORAÇÃO NA SÍNTESE DE
ACETATO DE N-PROPILA

CURITIBA

2023



GEOVANA SILVA MARQUES

AVALIAÇÃO DO EMPREGO DE CATALISADORES SÓLIDOS ÁCIDOS E DO
PROCESSO DE INTENSIFICAÇÃO POR PERVAPORAÇÃO NA SÍNTESE DE
ACETATO DE N-PROPILA

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Vítor Renan da Silva

CURITIBA

2023

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Marques, Geovana Silva

Avaliação do emprego de catalisadores sólidos ácidos e do processo de intensificação por pervaporação na síntese de acetato de n-propila / Geovana Silva Marques. – Curitiba, 2023.

1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Vítor Renan da Silva

1. Catalisadores. 2. Pervaporação. 3. Catálise heterogênea. 4. Carbono. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. III. Silva, Vítor Renan da. IV. Título.

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA DE
ALIMENTOS - 40001016019P6

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA DE ALIMENTOS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **GEOVANA SILVA MARQUES** intitulada: **Avaliação do emprego de catalisadores sólidos ácidos e do processo de intensificação por pervaporação na síntese de acetato de n-propila**, sob orientação do Prof. Dr. VITOR RENAN DA SILVA, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutora está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 24 de Fevereiro de 2023.

Assinatura Eletrônica

28/02/2023 09:41:44.0

VITOR RENAN DA SILVA

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

01/03/2023 20:44:53.0

MARCELINO LUIZ GIMENES

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ)

Assinatura Eletrônica

02/03/2023 21:02:53.0

CÍCERO NAVES DE ÁVILA NETO

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

28/02/2023 13:15:59.0

LUÍS RICARDO SHIGUEYUKI KANDA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

28/02/2023 10:01:57.0

TIRZHÁ LINS PORTO DANTAS

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Francisco Heráclito dos Santos, 100 - Centro Politécnico - CURITIBA - Paraná - Brasil

CEP 81531-980 - Tel: (41) 3361-3232 - E-mail: posalim@ufpr.br

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 259708

Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://www.prppg.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp> e insira o código 259708

Dedico este trabalho aos meus pais, Sirlei e Ricardo, ao meu esposo, Lucas, e a toda minha família, com muito amor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos pela oportunidade, à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo suporte financeiro e à Universidade Federal do Paraná por tornar esta pesquisa possível.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Vítor Renan da Silva, que com sua disponibilidade, paciência e gentileza tornou esta caminhada mais leve. Serei eternamente grata por toda sua ajuda, apoio e conhecimento que foram essenciais para este projeto. Sua dedicação ao ensino, aos alunos e à pesquisa é inspiradora.

À Fabiane Hamerski, pela disponibilidade em ajudar sempre, direta ou indiretamente através do Prof. Vítor, e por toda colaboração no desenvolvimento da metodologia e da parte experimental fundamentais para este trabalho.

À Embrapa Florestas por disponibilizar seus laboratórios, equipamentos e insumos para que parte deste estudo fosse realizado. Em especial, ao Laboratório de Tecnologia de Produtos Florestais Não Madeiráveis, ao Laboratório de Tecnologia da Madeira e ao Laboratório de Solos. À querida pesquisadora Cristiane Helm pela parceria, suporte e carinho com que me recebeu. Ao pesquisador Washington Magalhães e ao Mailson de Matos por toda colaboração. Ao analista Fabrício Hansel e à técnica Dayanne Andrade. Aos colegas de laboratório Alessandra Pedro, Oscar Paniz e Aline Krolow.

Aos laboratórios de Cerâmica, Óptica de Raios-X e Instrumentação e ao LATOS. À Central Analítica e ao Centro de Microscopia Eletrônica. Em especial, aos técnicos Danielle Zelinski, Andrea Briones e Jorge Klein por toda ajuda e amizade ao longo desses anos.

Aos professores Marcelino Gimenes, Luís Ricardo Kanda, Cícero Neto e Tirzhá Dantas, membros da banca examinadora, por disponibilizarem seu tempo e contribuírem com este trabalho.

Aos alunos de iniciação científica Vinícius Bregenski e Micaela Alves por toda contribuição na modelagem e à Bruna Diniz, por colaborar com os primeiros experimentos.

À Giovana Dusi, uma amiga maravilhosa que admiro muito e minha grande parceira nesta caminhada, por não medir esforços para ajudar em todos os

momentos, por sempre encontrar uma solução. Sua amizade foi essencial e um grande presente neste Doutorado. Serei eternamente grata por tudo que fez por mim e por todas as contribuições para este trabalho. Agradeço, também, ao Rodrigo, pela disponibilidade em nos socorrer sempre que preciso. Vocês são especiais!

Ao Matheus Samponi, pela amizade, por me receber e ajudar tanto na Embrapa. Sua contribuição foi muito importante para este trabalho.

À Luíza Domingues, tão querida, pela parceria e amizade ao longo desses anos, por estar sempre disposta a ajudar e alegrar nossos cafés com seus bolos deliciosos.

À Sheila Slobodzian, técnica querida e amiga, que sempre nos ajudou com tudo o que estava a seu alcance.

Às meninas do nosso grupo de pesquisa que estão sempre em meu coração: Aline, Dani, Isabel e Madeline.

Agradeço a Deus por me capacitar, sustentar e se fazer presente em todos os dias de minha vida. Dele e por Ele são todas as coisas!

Ao meu esposo Lucas, companheiro e amigo, pelo incentivo de sempre, pela generosidade, amor e compreensão. À minha mãe, Sirlei, por ser meu porto seguro, minha força e por seu amor incondicional. Ao meu pai Ricardo, por acreditar tanto em mim e por tudo que já me ensinou. À toda minha família, pelo apoio, incentivo, amor e cuidado que sempre tem por mim. Às minhas amigas da vida, Ithiara e Angélica, por se fazerem presentes mesmo quando distantes, por me apoiarem, incentivarem e serem aquelas com quem sempre posso contar. Amo todos vocês!

A todos que contribuíram para a realização deste trabalho, muito obrigada!

“Deem graças ao Senhor, porque Ele é bom. O seu amor dura para sempre.”
(Salmos 136:1)

RESUMO

Os ésteres são compostos de grande importância na indústria química e de alimentos, pois possuem uma ampla variedade de aplicações. Dentre eles, destaca-se o acetato de n-propila, um éster de odor frutado muito utilizado como solvente em fragrâncias e aromatizantes. A principal forma de síntese química dos ésteres é por meio da esterificação de Fischer. Essa é uma reação que apresenta conversões limitadas pelo equilíbrio químico e, convencionalmente, é catalisada por ácido sulfúrico, que pode causar problemas ao processo e ao meio ambiente. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar o emprego de zircônia sulfatada e de um catalisador à base de carbono sulfonado, proveniente do resíduo do processamento de palmito pupunha, na catálise heterogênea do acetato de n-propila, bem como da técnica de pervaporação na melhora do desempenho do processo. Para isso, o catalisador à base de carbono foi produzido de forma a apresentar a maior atividade catalítica e caracterizado. As reações foram conduzidas em diferentes condições de temperatura (60 – 80 °C), razão molar de n-propanol para ácido acético (1:1 – 3:1) e proporções dos catalisadores (5 – 10%). Os mecanismos cinéticos foram avaliados pelos modelos pseudo-homogêneo, Langmuir-Hinshelwood e Eley-Rideal. A cinética homogênea assistida por pervaporação foi realizada com uma membrana produzida com poli(vinil álcool) (PVA). Um modelo matemático foi proposto a partir dos dados experimentais e usado na simulação das esterificações heterogêneas com pervaporação empregando os catalisadores produzidos. Os efeitos da razão entre área da membrana e volume inicial da reação e da proporção de catalisador sobre o desempenho do processo com pervaporação foram avaliados por meio da simulação. Os resultados demonstraram que o catalisador à base de carbono apresentou atividade catalítica e propriedades adequadas. O mecanismo da esterificação catalisada pela zircônia sulfatada foi descrito de forma satisfatória pelo modelo de Eley-Rideal com ácido acético adsorvido, enquanto o do catalisador à base de carbono, pelo modelo de Langmuir-Hinshelwood. O modelo proposto para a reação homogênea foi adequado e os resultados de ganho de processo indicaram que a pervaporação intensificou a reação em cerca de 12%. A membrana de PVA foi altamente seletiva à água. As simulações sugeriram que o parâmetro de área da membrana por volume de reação teve a maior influência sobre o desempenho do processo. Diante disso, tanto a zircônia sulfatada quanto o catalisador à base de carbono, proveniente de resíduo de palmito pupunha, foram eficientes na síntese de acetato de n-propila e a pervaporação com membrana de PVA apresentou potencial para intensificar a esterificação.

Palavras-chave: Esterificação de Fischer. Acetato de n-propila. Catálise heterogênea. Pervaporação. Zircônia sulfatada. Catalisador à base de carbono sulfonado.

ABSTRACT

Esters are compounds of great importance in the chemical and food industry, as they have a wide variety of applications. Among them, n-propyl acetate stands out, an ester with a fruity odor widely used as a solvent in fragrances and flavorings. The main form of chemical synthesis of esters is through Fischer esterification. It is a reaction with conversions limited by chemical equilibrium and, conventionally, is catalyzed by sulfuric acid, which can cause problems for the process and the environment. Therefore, the objective of this work was to evaluate the use of sulfated zirconia and a catalyst based on sulfonated carbon, derived from the residue of the peach palm heart processing, in the heterogeneous catalysis of n-propyl acetate, as well as the pervaporation technique in the process performance improvement. For this, the carbon-based catalyst was produced to present the highest catalytic activity, and it was characterized. The reactions were carried out under different temperature conditions (60 – 80 °C), molar ratio of n-propanol to acetic acid (1:1 – 3:1), and catalyst proportions (5 – 10%). Kinetic mechanisms were evaluated by pseudo-homogeneous, Langmuir-Hinshelwood, and Eley-Rideal models. Pervaporation-assisted homogeneous kinetics was performed with a membrane produced with PVA. A mathematical model was proposed from the experimental data and used in the simulation of heterogeneous esterifications with pervaporation using the produced catalysts. The effects of the ratio between membrane area and initial reaction volume and the proportion of catalyst on the performance of the process with pervaporation were evaluated through simulation. The results demonstrated that the carbon-based catalyst showed catalytic activity and adequate properties. The mechanism of esterification catalyzed by sulfated zirconia was satisfactorily described by the Eley-Rideal model with adsorbed acetic acid, while the carbon-based catalyst was described by the Langmuir-Hinshelwood model. The proposed model for the homogeneous reaction was adequate, and the process gain results indicated that pervaporation intensified the reaction by about 12%. The PVA membrane was highly water selective. Simulations suggested that the membrane area per reaction volume parameter had the greatest influence on process performance. Therefore, both the sulfated zirconia and the carbon-based catalyst from peach palm residue were efficient in the synthesis of n-propyl acetate, and the pervaporation with the PVA membrane showed the potential to intensify the esterification reaction.

Keywords: Fischer esterification. n-propyl acetate. Heterogeneous catalysis. Pervaporation. Sulfated zirconia. Sulfonated carbon-based catalyst.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – REAÇÃO GERAL DE ESTERIFICAÇÃO.....	20
FIGURA 2 – MECANISMO DA ESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR ÁCIDO.....	20
FIGURA 3 – ESTRUTURA QUÍMICA DO ACETATO DE N-PROPILA.....	22
FIGURA 4 – ETAPAS DE UMA REAÇÃO CATALÍTICA HETEROGÊNEA.....	24
FIGURA 5 – SÍTIOS DE BRØNSTED E LEWIS NA SÍLICA.....	25
FIGURA 6 – ESTRUTURA DO CARBONO SULFONADO.....	29
FIGURA 7 – IDENTIFICAÇÃO DAS CAMADAS DA PUPUNHA.....	31
FIGURA 8 – REPRESENTAÇÃO DE UM PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANA.....	35
FIGURA 9 – DIFERENTES MORFOLOGIAS DE MEMBRANAS SINTÉTICAS.....	37
FIGURA 10 – TRANSPORTE EM MEMBRANAS POROSAS E DENSAS.....	38
FIGURA 11 – REPRESENTAÇÃO DO MECANISMO DE TRANSPORTE NA PERVAPORAÇÃO.....	39
FIGURA 12 – A) HASTES COMERCIAIS DE PALMITO PUPUNHA ANTES DO PROCESSAMENTO; B) PRODUTO E RESÍDUOS DO PALMITO SEPARADOS: 1-CORAÇÃO DO PALMITO (COMESTÍVEL); 2- BAINHA INTERNA; 3-BASAL; 4-BAINHA EXTERNA.....	46
FIGURA 13 – FORNO TUBULAR.....	47
FIGURA 14 – CÉLULAS UTILIZADAS NA ESTERIFICAÇÃO.....	51
FIGURA 15 – REPRESENTAÇÃO DO MECANISMO DE LANGMUIR- HINSHELWOOD.....	58
FIGURA 16 – REPRESENTAÇÃO DO MECANISMO DE ELEY-RIDEAL.....	61
FIGURA 17 – REPRESENTAÇÃO DA UNIDADE DE PERVAPORAÇÃO: (1) BANHO ULTRATERMOSTÁTICO; (2) MÓDULO DE MEMBRANA; (3) VACUÔMETRO; (4) VÁLVULA AGULHA; (5) COLD TRAP; (6) BOMBA DE VÁCUO.....	70
FIGURA 18 – EFEITO DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO SOBRE A CONVERSÃO DO ÁCIDO ACÉTICO CATALISADA POR ZrO_2/SO_4^{2-} A 70 °C (RAZÃO MOLAR DOS REAGENTES 3:1 E PROPORÇÃO DE CATALISADOR DE 10%).....	78
FIGURA 19 – ANÁLISES ESTATÍSTICAS (A) EFEITO DAS VARIÁVEIS NA CONVERSÃO DE ÁCIDO ACÉTICO. (B) GRÁFICO DE SUPERFÍCIE	

DE RESPOSTA PARA A CONVERSÃO DO ÁCIDO ACÉTICO EM FUNÇÃO DE TEMPERATURA E RAZÃO MOLAR.....	80
FIGURA 20 – CINÉTICAS DE ESTERIFICAÇÃO A 70 °C CATALISADAS POR 10% DE ZrO_2/SO_4^{2-} EM DIFERENTES RAZÕES MOLARES ENTRE N-PROPANOL E ÁCIDO ACÉTICO (\square 1:1, \blacklozenge 2:1, \circ 3:1).....	81
FIGURA 21 – CINÉTICAS DE ESTERIFICAÇÃO A 70 °C CATALISADAS POR ZrO_2/SO_4^{2-} EM DIFERENTES PROPORÇÕES (\square 5%, \blacklozenge 7,5%, \circ 10%) E RAZÃO MOLAR ENTRE N-PROPANOL E ÁCIDO ACÉTICO DE 3:1	82
FIGURA 22 – CINÉTICAS DE ESTERIFICAÇÃO EM DIFERENTES TEMPERATURAS (\square 60 °C, \blacklozenge 70 °C, \circ 80 °C) (A) CATALISADOR ZrO_2/SO_4^{2-} (B) H_2SO_4	82
FIGURA 23 – CINÉTICAS DE ESTERIFICAÇÃO CATALISADAS POR ZIRCÔNIA SULFATADA EM (A) DIFERENTES TEMPERATURAS (\square 60 °C, \blacklozenge 70 °C, \circ 80 °C) (B) PROPORÇÕES DE CATALISADOR (\square 5%, \blacklozenge 7,5%, \circ 10%) (C) RAZÕES MOLARES (\square 1:1, \blacklozenge 2:1, \circ 3:1) E MODELO DE ELEY-RIDEAL COM ÁCIDO ACÉTICO ADSORVIDO AJUSTADO (LINHAS).....	86
FIGURA 24 – REPRESENTAÇÃO DO MECANISMO DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO ENTRE ÁCIDO ACÉTICO E N-PROPANOL PARA SÍNTESE DE ACETATO DE N-PROPILA CATALISADA POR SÍTIOS ÁCIDOS DE BRØNSTED (À ESQUERDA) E DE LEWIS (À DIREITA) PRESENTES NA ZIRCÔNIA SULFATADA	87
FIGURA 25 – REUSO DO CATALISADOR ZrO_2/SO_4^{2-} EM CINCO CICLOS DE REAÇÃO CONSECUTIVOS E DURAÇÃO DE 4 h CADA (T=70 °C, RAZÃO MOLAR ENTRE N-PROPANOL E ÁCIDO ACÉTICO DE 3:1, PROPORÇÃO DE CATALISADOR DE 10%)	89
FIGURA 26 – PRODUTOS DA CARBONIZAÇÃO PARCIAL A 450 °C	91
FIGURA 27 – DENSIDADE DE GRUPOS $-SO_3H$ ($mmol\ g^{-1}$) DOS CATALISADORES EM FUNÇÃO DAS CONDIÇÕES DE SULFONAÇÃO: GRÁFICO DE CONTORNO E DIAGRAMA DE PARETO	92
FIGURA 28 – CONVERSÃO DA REAÇÃO (%) EM FUNÇÃO DAS CONDIÇÕES DE SULFONAÇÃO DOS CATALISADORES: GRÁFICO DE CONTORNO E DIAGRAMA DE PARETO DOS EFEITOS	93

FIGURA 29 – REUSO DO CATALISADOR À BASE DE CARBONO SULFONADO EM 5 CICLOS DE REAÇÃO SUCESSIVOS COM DURAÇÃO DE 4 H CADA (T = 70 °C, RAZÃO MOLAR DE N-PROPANOL PARA ÁCIDO ACÉTICO 2:1, PROPORÇÃO DE CATALISADOR DE 7,5%).....	94
FIGURA 30 – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO CATALISADOR COM MAGNIFICAÇÃO DE 250, 500 E 1000x.....	96
FIGURA 31 – ESPECTRO EDS DO CATALISADOR	97
FIGURA 32 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG) DO CATALISADOR	98
FIGURA 33 – ESPECTROS FTIR DA BAINHA DE PUPUNHA CARBONIZADA A 450 °C E DO CATALISADOR OBTIDO APÓS SULFONAÇÃO	99
FIGURA 34 – ESPECTRO DR-X DO CATALISADOR À BASE DE CARBONO	100
FIGURA 35 – EFEITO DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO (100 RPM, 300 RPM, 500 RPM) SOBRE REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO A 70 °C, RAZÃO MOLAR ENTRE N-PROPANOL E ÁCIDO ACÉTICO 2:1 E CATALISADOR À BASE DE CARBONO 7,5%.....	101
FIGURA 36 – EFEITO DE DIFERENTES TAMANHOS DE PARTÍCULA DO CATALISADOR À BASE DE CARBONO SOBRE A REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO A 70 °C, RAZÃO MOLAR ENTRE N-PROPANOL E ÁCIDO ACÉTICO 2:1 E PROPORÇÃO DE CATALISADOR 7,5% ..	102
FIGURA 37 – CONVERSÃO DA REAÇÃO (%) EM FUNÇÃO DA PROPORÇÃO DE CATALISADOR (W), RAZÃO MOLAR DOS REAGENTES (R) E TEMPERATURA (T): GRÁFICO DE CONTOURNO E DIAGRAMA DE PARETO DOS EFEITOS	103
FIGURA 38 – CINÉTICAS DE ESTERIFICAÇÃO EM DIFERENTES TEMPERATURAS (□ 60 °C, ◆ 70 °C, ○ 80 °C) (A) CATALISADOR À BASE DE CARBONO EM 12 h DE REAÇÃO (B) CATALISADOR H ₂ SO ₄ EM 6 h DE REAÇÃO	104
FIGURA 39 – CINÉTICAS DE ESTERIFICAÇÃO A 60 °C E RAZÃO EQUIMOLAR DOS REAGENTES EMPREGANDO DIFERENTES PROPORÇÕES DE CATALISADOR À BASE DE CARBONO (5%, 7,5%, 10%)	105
FIGURA 40 – CINÉTICAS DE ESTERIFICAÇÃO A 60 °C EMPREGANDO 10% DE CATALISADOR À BASE DE CARBONO E DIFERENTES RAZÕES	

MOLARES ENTRE N-PROPANOL E ÁCIDO ACÉTICO (1:1, 2:1, 3:1)	106
FIGURA 41 – MODELO DE LANGMUIR-HINSHELWOOD AJUSTADO (LINHAS) A CINÉTICAS DE ESTERIFICAÇÃO CATALISADAS POR CARBONO SULFONADO (A) DIFERENTES TEMPERATURAS (□ 60 °C, ◆ 70 °C, ○ 80 °C); (B) PROPORÇÕES DE CATALISADOR (□ 5%, ◆ 7,5%, ○ 10%); (C) RAZÕES MOLARES (□ 1:1, ◆ 2:1, ○ 3:1)	109
FIGURA 42 – MECANISMO DE SÍTIO-DUPLO PROPOSTO PARA A REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO ENTRE ÁCIDO ACÉTICO E N-PROPANOL CATALISADA POR CARBONO SULFONADO.....	110
FIGURA 43 – CONVERSÕES DE ÁCIDO ACÉTICO NA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO SEM CATALISADOR (□), CATALISADA POR CARBONO SULFONADO 10% (▲), ZIRCÔNIA SULFATADA 10% (×), AMBERLYST-15 10% (○) E CATALISADOR HOMOGÊNEO H ₂ SO ₄ 1% (◆).....	111
FIGURA 44 – MEMBRANA DE PVA PRODUZIDA NO EMULTEC (UFPR).....	114
FIGURA 45 – IMAGENS DE MEV DA MEMBRANA DE PVA (A) SUPERFÍCIE 1000 X (B) SEÇÃO TRANSVERSAL 500 X (C) MEDIDAS DE ESPESSURA DO FILME DENSO 1000 X.....	115
FIGURA 46 – VARIAÇÃO DO NÚMERO DE MOLS DE ÁCIDO ACÉTICO EM FUNÇÃO DO TEMPO NA ESTERIFICAÇÃO ASSISTIDA POR PERVAPORAÇÃO A 60 E 70 °C (1% H ₂ SO ₄ , RAZÃO MOLAR DOS REAGENTES 1:1, S/V ₀ = 6,13 dm ⁻¹ , PRESSÃO NO PERMEADO = 0,04 bar).....	118
FIGURA 47 – GRÁFICO DOS DADOS EXPERIMENTAIS VERSUS VALORES CALCULADOS PELO MODELO (◆ SIMULADOS; – REGRESSÃO) (A) 60 °C (B) 70 °C	119
FIGURA 48 – VARIAÇÃO DO NÚMERO DE MOLS DE ÁGUA EM FUNÇÃO DO TEMPO NAS REAÇÕES HOMOGÊNEAS COM E SEM PERVAPORAÇÃO (PV) A 60 E 70 °C (1% H ₂ SO ₄ , RAZÃO MOLAR DOS REAGENTES 1:1, S/V ₀ = 6,13 dm ⁻¹ , PRESSÃO NO PERMEADO = 0,04 bar).....	120
FIGURA 49 – VARIAÇÃO DO NÚMERO DE MOLS DE ACETATO DE N-PROPILA EM FUNÇÃO DO TEMPO NAS REAÇÕES HOMOGÊNEAS COM E	

SEM PERVAPORAÇÃO (PV) A 60 E 70 °C (1% H ₂ SO ₄ , RAZÃO MOLAR DOS REAGENTES 1:1, S/V ₀ = 6,13 dm ⁻¹ , PRESSÃO NO PERMEADO = 0,04 bar)	121
FIGURA 50 – VARIAÇÃO DO NÚMERO DE MOLS DE ÁGUA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA A ESTERIFICAÇÃO COM E SEM PERVAPORAÇÃO (PV) CATALISADA POR ZIRCÔNIA SULFATADA (ZrO ₂ -SO ₄) E CATALISADOR À BASE DE CARBONO (C-SO ₃ H) (60 °C, 10% DE CATALISADOR, RAZÃO MOLAR DOS REAGENTES 1:1, S/V ₀ = 392,3 dm ⁻¹ , PRESSÃO NO PERMEADO = 0,04 bar).....	123
FIGURA 51 – VARIAÇÃO DO NÚMERO DE MOLS DE ACETATO DE N-PROPILA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA A ESTERIFICAÇÃO COM E SEM PERVAPORAÇÃO (PV) CATALISADA POR ZIRCÔNIA SULFATADA (ZrO ₂ -SO ₄) E CATALISADOR À BASE DE CARBONO (C-SO ₃ H) (60 °C, 10% DE CATALISADOR, RAZÃO MOLAR DOS REAGENTES 1:1, S/V ₀ = 392,3 dm ⁻¹	124
FIGURA 52 – EFEITO DE DIFERENTES PARÂMETROS S/V ₀ SOBRE A VARIAÇÃO DO NÚMERO DE MOLS DE ÁGUA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA A ESTERIFICAÇÃO COM PERVAPORAÇÃO (PV) EMPREGANDO CATALISADOR À BASE DE CARBONO (60 °C, 10% DE CATALISADOR, RAZÃO MOLAR DOS REAGENTES 1:1).....	126
FIGURA 53 – EFEITO DE DIFERENTES PARÂMETROS S/V ₀ SOBRE A VARIAÇÃO DO NÚMERO DE MOLS DE ACETATO DE N-PROPILA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA A ESTERIFICAÇÃO COM PERVAPORAÇÃO (PV) EMPREGANDO CATALISADOR À BASE DE CARBONO (60 °C, 10% DE CATALISADOR, RAZÃO MOLAR DOS REAGENTES 1:1).....	127
FIGURA 54 – EFEITO DE DIFERENTES PROPORÇÕES DE CATALISADOR À BASE DE CARBONO NA VARIAÇÃO DO NÚMERO DE MOLS DE ÁGUA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA A ESTERIFICAÇÃO COM PERVAPORAÇÃO (PV) (60 °C, RAZÃO MOLAR DOS REAGENTES 1:1, S/V ₀ = 6,13 dm ⁻¹).....	128
FIGURA 55 – EFEITO DE DIFERENTES PROPORÇÕES DE CATALISADOR À BASE DE CARBONO NA VARIAÇÃO DO NÚMERO DE MOLS DE ACETATO DE N-PROPILA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA A	

ESTERIFICAÇÃO COM PERVAPORAÇÃO (PV) (60 °C, RAZÃO MOLAR DOS REAGENTES 1:1, $S/V_0 = 6,13 \text{ dm}^{-1}$)	129
--	-----

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – ÉSTERES USADOS COMO AROMAS DE FRUTAS NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS	19
TABELA 2 – COMPOSIÇÃO DE ALGUNS RESÍDUOS UTILIZADOS COMO PRECURSORES DE CARVÃO ATIVADO.....	30
TABELA 3 – DIFERENTES PRECURSORES E CONDIÇÕES DE OBTENÇÃO DE CATALISADORES À BASE DE CARBONO SULFONADO	32
TABELA 4 – PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS COMERCIAIS .	36
TABELA 5 – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 3 ² PARA SULFONAÇÃO DO CARVÃO OBTIDO	48
TABELA 6 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA A REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR ZIRCÔNIA SULFATADA	55
TABELA 7 – FATORES E NÍVEIS UTILIZADOS NO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	55
TABELA 8 – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL (2 ³ + 3 PONTOS CENTRAIS) E CONDIÇÕES REACIONAIS EXTRAS EMPREGADAS NAS CINÉTICAS COM CATALISADOR À BASE DE CARBONO.....	56
TABELA 9 – EQUAÇÕES DE TAXAS DE REAÇÃO EM FUNÇÃO DE ATIVIDADE PARA DIFERENTES MECANISMOS	64
TABELA 10 – CRITÉRIOS DE MEARS (C _M) E WEISZ-PRATER (C _{WP}) PARA AS CINÉTICAS EM DIFERENTES CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS CATALISADAS POR ZIRCÔNIA SULFATADA.....	78
TABELA 11 – DADOS DE EQUILÍBRIO PARA A REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO..	83
TABELA 12 – PARÂMETROS CINÉTICOS AJUSTADOS PARA OS DIFERENTES MODELOS	84
TABELA 13 – ERRO MÉDIO RELATIVO (MRE), RAIZ DO ERRO QUADRÁTICO MÉDIO (RMSD), TESTE F-FISCHER (F) E CRITÉRIO DE INFORMAÇÃO AKAIKE (AIC) DOS DIFERENTES MODELOS	85
TABELA 14 – CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS DE PUPUNHA (% EM BASE ÚMIDA)	89
TABELA 15 – EFEITO DA TEMPERATURA DE CARBONIZAÇÃO SOBRE A ATIVIDADE CATALÍTICA	90

TABELA 16 – PERFORMANCE DOS CATALISADORES PRODUZIDOS SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE TEMPERATURA E TEMPO DE SULFONAÇÃO	91
TABELA 17 – CRITÉRIOS DE MEARS (C_M) E WEISZ-PRATER (C_{WP}) PARA AS CINÉTICAS EM DIFERENTES CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS UTILIZANDO CATALISADOR À BASE DE CARBONO.....	102
TABELA 18 – PARÂMETROS CINÉTICOS AJUSTADOS PARA OS DIFERENTES MODELOS	107
TABELA 19 – ERRO MÉDIO RELATIVO (MRE), RAIZ DO ERRO QUADRÁTICO MÉDIO (RMSD), TESTE F-FISCHER (F) E CRITÉRIO DE INFORMAÇÃO AKAIKE (AIC) DOS DIFERENTES MODELOS	108
TABELA 20 – PERFORMANCE DOS DIFERENTES CATALISADORES	112
TABELA 21 – FLUXO DE PERMEADO (J_i), PERMEÂNCIA DOS COMPONENTES (P_i') E SELETIVIDADE IDEAL DA MEMBRANA ($\beta_{i/j}$) EM DIFERENTES TEMPERATURAS (T)	116

LISTA DE SÍMBOLOS

a_i	– Atividade da espécie i
$C_{ac,0}$	– Acidez inicial do meio
$C_{ac,t}$	– Acidez do meio no tempo t
C_i	– Concentração da espécie i (mol L^{-1}) ou (mol cm^{-3})
$C_{i,S}$	– Concentração de sítios ocupados pela espécie i
C_S	– Concentração de sítios vazios
C_M	– Critério de Mears
C_T	– Concentração total de sítios
C_{WP}	– Critério de Weisz-Prater
$D_{AC,j}$	– Coeficiente de difusão binário do ácido acético em j ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
$D_{AC,M}$	– Difusividade do ácido acético na mistura reacional ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
D_{EF}	– Difusividade efetiva do ácido acético na mistura ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
$E_{A,i}$	– Energia de ativação da reação direta ou inversa (J mol^{-1})
f_i	– Fugacidade da espécie i (bar)
f_i^0	– Fugacidade da espécie i pura (bar)
g	– Aceleração da gravidade (cm s^{-2})
J_i	– Fluxo de permeado da espécie i ($\text{mol dm}^{-2} \text{min}^{-1}$) ou ($\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$)
k_1	– Constante de velocidade direta ($\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$) ou ($\text{L mol}^{-1} \text{min}^{-1}$)
k_2	– Constante de velocidade inversa ($\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$) ou ($\text{L mol}^{-1} \text{min}^{-1}$)
k_{AD}^i	– Constante de velocidade de adsorção da espécie i
k_D^i	– Constante de velocidade de dessorção da espécie i
k_C	– Coeficiente de transferência de massa (cm s^{-1})
$k_{0,i}$	– Fatores pré-exponenciais ($\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$)
K_i	– Constante de equilíbrio de adsorção da espécie i
$K_{0,i}$	– Fatores pré-exponenciais
K_{EQ}	– Constante de equilíbrio da reação na superfície
l	– Espessura seletiva da membrana (dm)
m_i	– Massa inicial de bainha externa (kg)
m_f	– Massa de carvão ao final da carbonização (kg)
m_P	– Massa de permeado (kg)

m_s	–	Massa de amostra titulada (g)
MM_{AC}	–	Massa molar do ácido acético (g mol^{-1})
MM_i	–	Massa molar da espécie i (kg mol^{-1})
M_{NaOH}	–	Concentração da solução de NaOH (mol L^{-1}) ou (mol mL^{-1})
n	–	Ordem da reação
$N_{AC,0}$	–	Número de mols inicial de ácido acético
N_i	–	Número de mols da espécie i
N_{OBS}	–	Número de pontos experimentais
N_p	–	Número de parâmetros do modelo
N_{SO_3H}	–	Densidade de grupos sulfônicos (mmol g^{-1})
p_i	–	Pressão parcial da espécie i (bar)
P_i	–	Coefficiente de permeabilidade à espécie i ($\text{mol dm}^{-1} \text{min}^{-1} \text{bar}^{-1}$)
P_i'	–	Permeância da espécie i ($\text{mol dm}^{-2} \text{min}^{-1} \text{bar}^{-1}$)
P_i^{sat}	–	Pressão de vapor da espécie i (bar)
P^p	–	Pressão no permeado (bar)
r_{AC}	–	Taxa de reação ($\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$)
$r_{AC,OBS}$	–	Taxa de reação experimental ($\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$) ou ($\text{mmol m}^{-2} \text{s}^{-2}$)
r_i	–	Taxa de reação da espécie i ($\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$)
R	–	Constante universal dos gases ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
R_p	–	Raio da partícula do catalisador (cm)
S	–	Área da membrana (dm^2) ou (m^2)
t	–	Tempo (h), (min) ou (s)
T	–	Temperatura (K) ou ($^{\circ}\text{C}$)
V	–	Volume da mistura reacional (L)
V_{NaOH}	–	Volume de NaOH gasto (mL) ou (L)
W_{cat}	–	Massa de catalisador (g)
x_i	–	Fração molar da espécie i na fase líquida
X_{AC}	–	Conversão do ácido acético
X_j^{exp}	–	Conversões de ácido acético experimentais
X_j^{calc}	–	Conversões de ácido acético calculadas pelos modelos
y_i	–	Fração molar da espécie i na fase vapor
Z_{ij}	–	Fatores de correção do fluxo de permeado

α_i	– Fator de ajuste da permeância
α_{ij}	– Parâmetros entrópicos da mistura
$\beta_{i/j}$	– Seletividade ideal da membrana
γ_i	– Coeficiente de atividade da espécie i
ΔH^o	– Entalpia da reação (kJ mol ⁻¹)
$\Delta H_{AD,i}$	– Entalpia de adsorção da espécie i (J mol ⁻¹)
θ	– Razão entre o número de mols iniciais de n-propanol e ácido acético
μ_j	– Viscosidade das espécies j (g cm ⁻¹ s ⁻¹)
μ_M	– Viscosidade da mistura reacional (g cm ⁻¹ s ⁻¹)
ρ_C	– Densidade do catalisador (g cm ⁻³)
ρ_i	– Densidade da espécie i pura (kg m ⁻³)
ρ_L	– Densidade da mistura reacional líquida (g cm ⁻³)
τ_{ij}	– Parâmetros de interação binária

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	OBJETIVOS	17
1.1.1	Objetivo geral	17
1.1.2	Objetivos específicos	18
2	REVISÃO DE LITERATURA	19
2.1	ESTERIFICAÇÃO	19
2.1.1	Acetato de n-propila	22
2.2	CATÁLISE HETEROGÊNEA	23
2.3	CATALISADORES SÓLIDOS ÁCIDOS NA ESTERIFICAÇÃO	24
2.3.1	Esterificação do ácido acético com n-propanol	25
2.3.2	Zircônia sulfatada	27
2.3.3	Catalisadores à base de carbono	28
2.3.3.1	Materiais precursores de biocarvão	29
2.3.3.2	Resíduos do palmito pupunha	30
2.3.4	Estudos com catalisadores à base de carbono sulfonado	32
2.4	PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANA	34
2.4.1	Classificação das membranas	37
2.4.2	Pervaporação	38
2.4.2.1	Pervaporação nas reações de esterificação	41
2.5	CONSIDERAÇÕES GERAIS	42
3	MATERIAL E MÉTODOS	44
3.1	MATERIAL	44
3.2	SÍNTESE DO CATALISADOR ZIRCÔNIA SULFATADA	44
3.3	CATALISADOR À BASE DE CARBONO	45
3.3.1	Recebimento da matéria-prima	45
3.3.2	Síntese do catalisador	46
3.3.3	Performance catalítica	48
3.3.4	Reuso do catalisador	49
3.3.5	Caracterização	49
3.3.5.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	49
3.3.5.2	Termogravimetria (TGA)	50
3.3.5.3	Adsorção-dessorção de nitrogênio	50

3.3.5.4	Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	50
3.3.5.5	Difração de raios-X (DR-X).....	51
3.4	CINÉTICA DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO	51
3.4.1	Procedimento experimental.....	51
3.4.2	Efeitos de transferência de massa	53
3.4.3	Cinética da reação catalisada por zircônia sulfatada	54
3.4.4	Cinética da reação catalisada por sólido à base de carbono sulfonado	55
3.4.5	Estimativa dos parâmetros cinéticos	56
3.5	ESTERIFICAÇÃO ASSISTIDA POR PERVAPORAÇÃO	67
3.5.1	Preparo das membranas	68
3.5.2	Caracterização das membranas.....	68
3.5.3	Condições experimentais	69
3.5.4	Permeabilidade preferencial aos componentes puros.....	70
3.5.5	Modelagem da esterificação assistida por pervaporação	71
3.5.6	Simulação da reação de esterificação assistida por pervaporação	74
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
4.1	CATALISADOR ZIRCÔNIA SULFATADA	77
4.1.1	Efeitos de transferência de massa externa e interna	77
4.1.2	Efeito das variáveis sobre a cinética de reação catalisada por zircônia sulfatada.....	79
4.1.3	Estimativa dos parâmetros cinéticos	84
4.1.4	Reuso do catalisador ZrO_2/SO_4^{2-}	88
4.2	CATALISADOR À BASE DE CARBONO	89
4.2.1	Matéria-prima	89
4.2.2	Carbonização da bainha externa de pupunha.....	89
4.2.3	Performance dos catalisadores em diferentes condições de sulfonação	91
4.2.4	Reuso do catalisador.....	93
4.2.5	Caracterização do catalisador	95
4.2.5.1	Morfologia, composição elementar e área superficial.....	95
4.2.5.2	Análise termogravimétrica	97
4.2.5.3	FTIR.....	99
4.2.5.4	Análise de DR-X	100
4.2.6	Efeitos de transferência de massa	101

4.2.7	Efeito das variáveis sobre a cinética de reação com carbono sulfonado	103
4.2.8	Estimativa dos parâmetros cinéticos	107
4.3	COMPARATIVO ENTRE OS CATALISADORES.....	111
4.4	ESTERIFICAÇÃO ASSISTIDA POR PERVAPORAÇÃO	113
4.4.1	Caracterização das membranas.....	113
4.4.2	Permeabilidade preferencial aos componentes puros.....	116
4.4.3	Modelagem da esterificação assistida por pervaporação.....	117
4.4.4	Simulação das reações heterogêneas assistidas por pervaporação.....	122
5	CONCLUSÕES	131
	REFERÊNCIAS.....	133

1 INTRODUÇÃO

Os ésteres são compostos com importante papel em diversas indústrias químicas. Eles possuem uma ampla variedade de aplicações como solventes, aditivos, plastificantes e flavorizantes. Na indústria de alimentos, são utilizados como emulsificantes e aromatizantes, sendo os ésteres de acetato os principais responsáveis pela percepção do aroma frutado em produtos alimentícios. Dentre eles, destaca-se o acetato de n-propila, um importante componente dos aromas de pera, melão, maçã e maracujá. Por conta disso, ele é um dos solventes industriais mais utilizados em fragrâncias e aromatizantes.

A principal forma de síntese química dos ésteres é a reação de esterificação de Fischer, que ocorre entre um ácido carboxílico e um álcool na presença de um catalisador ácido e resulta na formação de éster e água. Essa é uma reação limitada pelo equilíbrio químico, que uma vez atingido, resulta em baixas taxas de reação e baixas conversões.

Na esterificação, convencionalmente, utiliza-se a catálise homogênea, empregando-se um ácido mineral forte, como o ácido sulfúrico. Entretanto, essa rota química está associada a dificuldades na recuperação, remoção, tratamento e disposição do catalisador, bem como à altas taxas de corrosão nos equipamentos utilizados.

Dessa forma, as pesquisas se mantêm na busca por processos e catalisadores que melhorem o desempenho das reações de esterificação, apresentem baixo custo e sejam ambientalmente sustentáveis.

O uso de catalisadores sólidos ácidos é uma vantajosa alternativa ao processo de reação homogênea, pois eles apresentam menor toxidez e corrosividade, maior potencial de regeneração e facilidade na separação do meio reacional. Os óxidos metálicos sulfatados contendo sítios ácidos de Lewis e Brønsted têm sido estudados nas reações de esterificação, com bons resultados em termos de conversão e atividade catalítica. Dentre eles, a zircônia sulfatada apresenta alta estabilidade térmica e grande quantidade de sítios ácidos.

Nos últimos anos, o emprego de catalisadores sólidos à base de carbono sulfonado também tem recebido grande interesse na esterificação. Eles são considerados “catalisadores verdes”, renováveis, de baixo custo e, em geral, preparados a partir de resíduos de biomassa. Além disso, estudos têm demonstrado

que esses materiais têm potencial para substituir os catalisadores convencionais, pois apresentam alta seletividade devido à sua superfície com regiões hidrofóbicas (suporte de carbono) e hidrofílicas (sítios ácidos).

O resíduo externo do palmito pupunha (*Bactris gasipaes*) surge como uma promissora matéria-prima a ser utilizada no desenvolvimento de um catalisador sólido ácido. Esse resíduo possui composição lignocelulósica adequada como precursor de carbono e é gerado e descartado em grande quantidade durante o processamento do palmito, sem um uso consolidado.

As sínteses químicas por meio de reatores intensificados têm sido amplamente estudadas com o intuito de elevar a produtividade e possibilitar a separação de componentes presentes no meio reacional. Desse modo, a combinação da técnica de pervaporação às reações de esterificação também tem potencial para melhorar o desempenho do processo em reações de esterificação de Fischer.

A pervaporação é um processo de separação de líquidos miscíveis que utiliza membranas e uma das formas promissoras de se aumentar a conversão nas reações de esterificação, pois possibilita a remoção seletiva da água do meio reacional, deslocando continuamente o equilíbrio na direção de formação do éster.

Sendo assim, este estudo buscou diferentes materiais para a síntese do acetato de n-propila empregando-se zircônia sulfatada e um catalisador à base de carbono sulfonado, proveniente dos resíduos do processamento do palmito pupunha. Além disso, o potencial da pervaporação na intensificação do processo também foi avaliado.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Este trabalho teve como objetivo avaliar o emprego de catalisadores sólidos e do processo de intensificação por pervaporação na síntese de acetato de n-propila.

1.1.2 Objetivos específicos

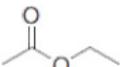
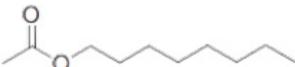
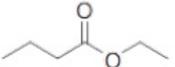
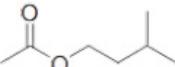
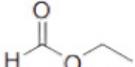
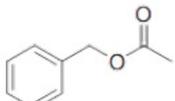
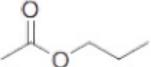
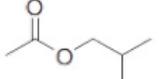
- Sintetizar catalisadores ácidos à base de carbono proveniente de resíduo externo do palmito pupunha;
- Determinar as condições de síntese do catalisador à base de carbono para máxima atividade catalítica;
- Caracterizar o catalisador à base de carbono quanto à performance, morfologia, estabilidade térmica, área superficial, grupos funcionais e estrutura cristalina;
- Avaliar a cinética de esterificação entre ácido acético e n-propanol empregando zircônia sulfatada e o catalisador à base de carbono proveniente do resíduo de pupunha;
- Determinar o mecanismo cinético reacional predominante na síntese de acetato de n-propila empregando zircônia sulfatada e o catalisador à base de carbono;
- Produzir membranas densas de PVA adequadas ao processo de pervaporação;
- Caracterizar as membranas de PVA quanto à morfologia e permeabilidade seletiva;
- Avaliar a cinética de esterificação homogênea assistida por pervaporação utilizando a membrana de PVA;
- Modelar a esterificação homogênea assistida por pervaporação a partir dos dados experimentais;
- Simular a esterificação assistida por pervaporação empregando os catalisadores sólidos;
- Estimar o desempenho do processo de esterificação assistido por pervaporação por meio da simulação com diferentes parâmetros operacionais.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 ESTERIFICAÇÃO

Os ésteres são compostos de baixa polaridade e apresentam pontos de ebulição menores do que os de álcoois e ácidos carboxílicos de mesma massa molecular. Eles constituem uma importante classe de substâncias químicas e possuem uma ampla variedade de aplicações na produção de cosméticos, plastificantes, substâncias farmacêuticas, polímeros e aromatizantes. Na indústria de alimentos, possuem um papel especial como flavorizantes, pois comumente estão associados aos odores exalados por flores e frutos. Quando adicionados em pequenas quantidades, conferem características gustativas e olfativas aos alimentos. Alguns deles são apresentados na TABELA 1 (CALVALCANTE et al., 2015; MALLAIAH; REDDY, 2015).

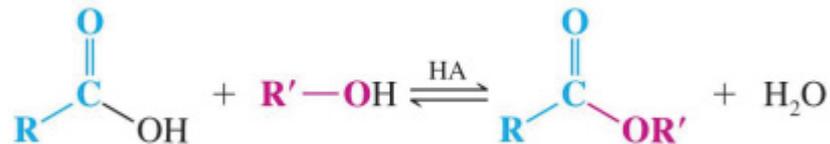
TABELA 1 – ÉSTERES USADOS COMO AROMAS DE FRUTAS NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS

Nome	Estrutura	Aroma
Etanoato de etila		Maçã
Etanoato de n-octila		Laranja
Butanoato de etila		Abacaxi
Etanoato de 3-metil butila		Banana
Metanoato de etila		Groselha
Acetato de benzila		Pêssego
Acetato de propila		Pera
Etanoato de isobutila		Morango

FONTE: Adaptado de Calvalcante et al. (2015)

Esses compostos são comumente encontrados na natureza, mas também podem ser sintetizados por meio da reação de condensação entre um ácido carboxílico e um álcool com perda de água (SOLOMONS; FRYHLE, 2006). Essa reação é conhecida como esterificação (FIGURA 1).

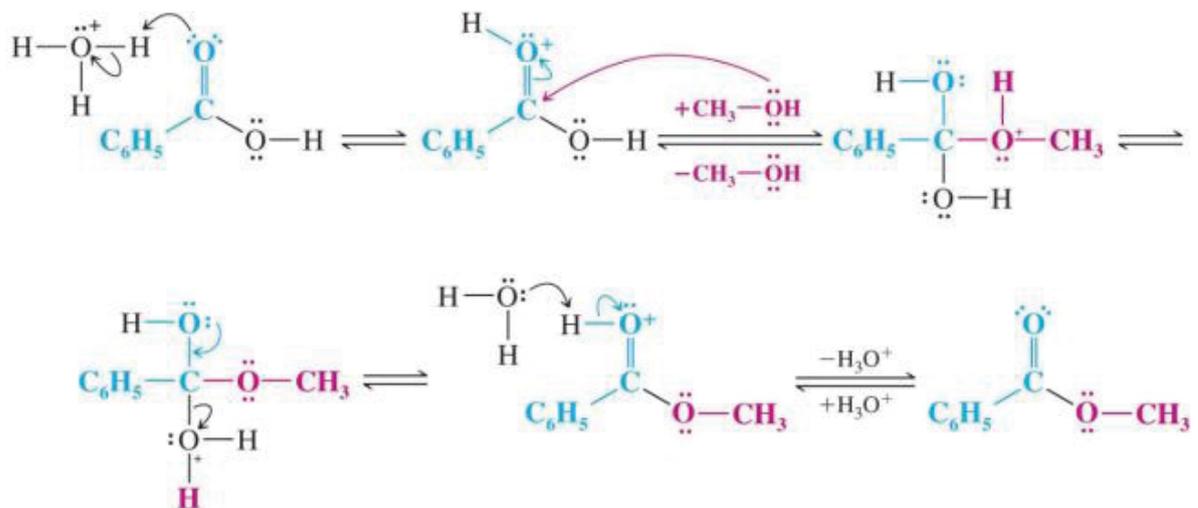
FIGURA 1 – REAÇÃO GERAL DE ESTERIFICAÇÃO



FONTE: Solomons; Fryhle (2006)

A esterificação catalisada por um ácido é chamada de esterificação de Fischer e, industrialmente, é um dos principais métodos para a síntese dos ésteres (CALVALCANTE et al., 2015). O mecanismo dessa reação é típico de reações de adição nucleofílica-eliminação nos átomos de carbono acila e é apresentado na FIGURA 2.

FIGURA 2 – MECANISMO DA ESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR ÁCIDO



FONTE: Adaptado de Solomons; Fryhle (2006)

Nesse mecanismo, o ácido carboxílico recebe, inicialmente, um próton do catalisador ácido forte. Em seguida, o álcool ataca o grupo carbonila protonado, fornecendo um intermediário tetraédrico. Nele, um átomo de oxigênio perde um

próton enquanto outro átomo de oxigênio recebe um próton. Isso provoca a liberação de uma molécula de água e gera um éster protonado. Finalmente, a transferência de um próton para uma base leva à formação do éster (SOLOMONS; FRYHLE, 2006).

Por se tratar de uma reação reversível, a posição do equilíbrio na esterificação pode estar mais deslocada para a direita (sentido dos produtos) ou para a esquerda (sentido dos reagentes), em função das condições experimentais adotadas. A reação inversa consiste na hidrólise de ésteres em meio ácido, enquanto a reação direta é a de formação dos ésteres (COSTA et al., 2003).

Após certo tempo, a reação de esterificação é limitada pelo equilíbrio químico, que, uma vez atingido, resulta em baixas taxas de reação e baixas conversões. Isso impede que a esterificação ocorra por completo e, em última análise, compromete o rendimento do produto (KHAN et al., 2021).

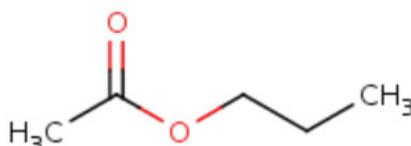
O sentido de formação do éster pode ser favorecido pela utilização de excesso de ácido carboxílico ou de álcool. Entretanto, essa metodologia é economicamente viável apenas se um dos reagentes for barato o suficiente para ser usado em excesso ou mesmo como solvente da reação. Uma alternativa para deslocar o equilíbrio no sentido de produção dos ésteres consiste em retirar um dos produtos durante o curso da reação. Normalmente, opta-se pela retirada da água, mediante destilação azeotrópica ou uso de reagentes desidratantes (COSTA et al., 2003; SOLOMONS; FRYHLE, 2006). Além disso, o uso de catalisadores adequados, orgânicos ou inorgânicos, também acelera a reação (KHAN et al., 2021).

As reações de esterificação são, geralmente, realizadas em presença de ácidos minerais (H_2SO_4 , HCl) ou orgânicos (ácido p-toluenossulfônico, ácido trifluoroacético) em meio homogêneo. Entre os ácidos minerais, o ácido sulfúrico é o mais utilizado como um ácido de Brønsted, devido à sua forte acidez que permite a protonação do ácido carboxílico pela liberação do íon H^+ de forma muito rápida. Entretanto, o catalisador homogêneo apresenta algumas desvantagens ao processo, como corrosão dos equipamentos, dificuldade na separação do meio reacional, consumo adicional de álcalis para neutralização, grande geração de resíduo tóxico, alto custo de disposição, e, por fim, problemas ambientais. Sendo assim, diversos catalisadores sólidos ácidos têm sido desenvolvidos para a síntese de ésteres, devido à sua fácil separação, reuso e estabilidade (COSTA et al., 2003; KHAN et al., 2021; LUAN et al., 2018).

2.1.1 Acetato de n-propila

O acetato de n-propila é um éster produzido a partir da esterificação do ácido acético com n-propanol, frequentemente catalisada por ácido sulfúrico. Ele se apresenta como um líquido incolor e possui odor frutado de pera. Por conta disso, é um dos solventes orgânicos industriais mais utilizados em fragrâncias e aromatizantes. Na natureza, ele está presente no aroma das polpas de maracujá, melão, peras e maçã (FOODB, 2020; GCRESIN, 2017; PULYALINA et al., 2018). Sua estrutura química é apresentada na FIGURA 3.

FIGURA 3 – ESTRUTURA QUÍMICA DO ACETATO DE N-PROPILA



FONTE: FooDB (2020).

As propriedades do acetato de n-propila, tais como alta volatilidade, diluição e odor suave, permitem que ele seja aplicado em diferentes áreas, que incluem tintas de impressão (correspondente a 30,89% da fatia de mercado global em 2020), cosméticos e produtos de cuidado pessoal (20,56% da fatia de mercado), alimentos e bebidas (10,56%), produtos farmacêuticos (5,54%) e, majoritariamente, tintas e revestimentos (32,45%) (CHEMANALYST, 2021).

A projeção para o mercado global de acetato de n-propila nos próximos anos (2022-2030) é positiva. Espera-se que a demanda desse éster aumente em função do aumento da procura por tintas e revestimentos pelas indústrias, aliado ao aumento de seu uso nas indústrias de alimentos e bebidas. Outro fator que contribui para essa perspectiva é o grande poder solvente do acetato de n-propila, que pode ser comparado ao do acetato de etila. Ele dissolve muitas resinas naturais e sintéticas, como plastificantes, ceras e óleos, e, por isso, é um eminente solvente adequado a vernizes para madeira e acabamentos industriais (CHEMANALYST, 2021).

2.2 CATÁLISE HETEROGÊNEA

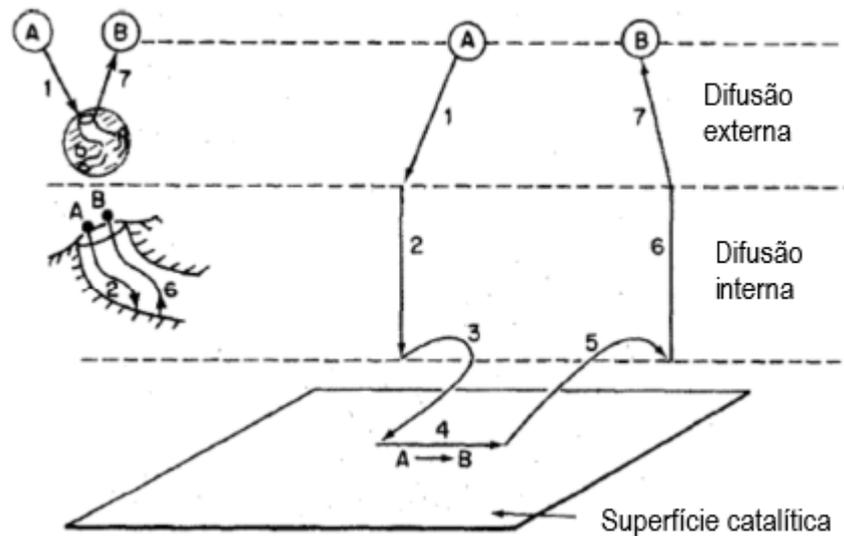
Um catalisador é uma substância que altera a velocidade de uma reação por meio de uma diferente rota molecular, podendo afetar tanto o rendimento como a seletividade, sem ser consumido durante o processo ou alterar o equilíbrio da reação. Em alguns casos, ele é constituído por pequenas partículas de um material ativo (metal puro ou liga metálica) dispersas em uma substância sólida menos ativa, o suporte, e assim são chamados de catalisadores suportados. O suporte confere porosidade e resistência mecânica ao catalisador e pode ser ativo ou inativo, do ponto de vista catalítico, e possui grande utilização industrial (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989; FOGLER, 2009).

Quando o catalisador está em solução com ao menos um dos reagentes, tem-se uma catálise homogênea. Já a catálise heterogênea envolve mais de uma fase, sendo o catalisador, geralmente, um sólido e os reagentes e produtos estão na forma líquida ou gasosa. A separação simples do catalisador sólido da mistura reacional torna a catálise heterogênea atrativa economicamente, pois muitos catalisadores são valiosos e seu reuso é requerido (FOGLER, 2009).

Uma reação catalítica heterogênea ocorre na interface sólido-fluido ou muito próximo dela e, quase sempre, demanda uma grande área interfacial para se atingir uma velocidade de reação significativa. Em muitos catalisadores, essa área é provida pela estrutura porosa interna. O processo global, pelo qual essa reação ocorre, é apresentado na FIGURA 4 e pode ser descrito pelas seguintes etapas (FOGLER, 2009):

- 1) difusão dos reagentes (espécie A) do interior da fase fluida para a superfície externa da partícula de catalisador;
- 2) difusão do reagente a partir da entrada do poro, através dos poros do catalisador, para a vizinhança da superfície catalítica interna;
- 3) adsorção do reagente (A) na superfície catalítica;
- 4) reação na superfície do catalisador;
- 5) dessorção dos produtos (espécie B) da superfície;
- 6) difusão dos produtos do interior da partícula para a entrada do poro na superfície externa;
- 7) difusão dos produtos da superfície externa da partícula para o interior da fase fluida.

FIGURA 4 – ETAPAS DE UMA REAÇÃO CATALÍTICA HETEROGÊNEA



FONTE: Adaptado de Fogler (2006).

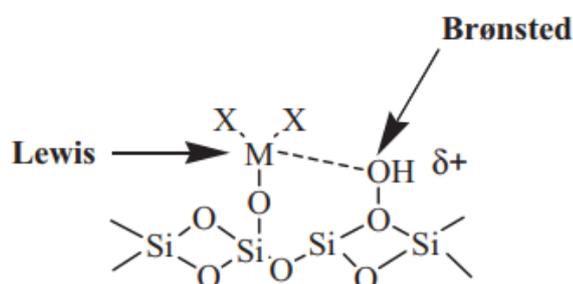
Após serem adsorvidos na superfície, os reagentes podem reagir de diferentes maneiras para formar o produto. Uma delas refere-se ao mecanismo de sítio único, em que apenas o sítio no qual o reagente foi adsorvido participa da reação. Outra maneira se dá pelo mecanismo de sítio duplo, em que o reagente adsorvido interage com outro sítio, ocupado ou não, para formar o produto. As reações que ocorrem de acordo com os mecanismos de sítio único ou duplo seguem a chamada cinética de Langmuir-Hinshelwood. Há ainda o mecanismo de Eley-Rideal, pelo qual uma molécula adsorvida reage com outra livre na fase fluida. Assim, os mecanismos de Langmuir-Hinshelwood e Eley-Rideal são modelos de reação na superfície. Eles são úteis para descrever o comportamento do sistema em uma ampla faixa de concentrações iniciais de reagentes e catalisador (FOGLER, 2009; GEE; FISHER, 2015).

2.3 CATALISADORES SÓLIDOS ÁCIDOS NA ESTERIFICAÇÃO

Os sólidos ácidos têm tendência a doar um próton ou aceitar um par de elétrons em reações de catálise heterogênea ácida como alquilação e acilação (NAGVENKAR et al., 2015). Na acidez em sólidos, o grupo doador de prótons é normalmente representado por um H^+ ligado a um átomo de oxigênio (-OH) na superfície de óxidos e são chamados de sítios ácidos de Brønsted. O grupo básico (O^-) é resultante da dissociação do próton ou da desidratação de duas hidroxilas

terminais. Já a acidez de Lewis é relacionada à interação com metais, especialmente os de transição, que possuem orbitais “d” incompletos e são capazes de receber elétrons (MORENO; RAJAGOPAL, 2009). Embora a natureza dos sítios ácidos seja importante para as reações, a síntese de catalisadores contendo apenas sítios de Lewis é difícil, pois a acidez de Brønsted frequentemente aumenta com a complexação ácido-base de Lewis (GUPTA et al., 2018). Os sítios de Brønsted e Lewis são ilustrados na FIGURA 5.

FIGURA 5 – SÍTIOS DE BRØNSTED E LEWIS NA SÍLICA



FONTE: Adaptado de Gupta et al. (2018).

Nas reações de esterificação, uma grande variedade de catalisadores sólidos ácidos tem sido utilizada. Entre eles, tem destaque as resinas de troca iônica, heteropoliácidos, catalisadores à base de carbono, zeólitas e óxidos metálicos sulfatados (TARAKCI; ILGEN, 2018).

Os óxidos metálicos sulfatados, como ZrO_2/SO_4^{2-} , TiO_2/SO_4^{2-} , Nb_2O_5/SO_4^{2-} e SnO_2/SO_4^{2-} , são aqueles que tiveram sua força ácida superficial incrementada pelo tratamento com ânions sulfato, visando o aumento da atividade do catalisador. O aumento da acidez gerada por essa modificação deve-se ao aumento da concentração de sítios ácidos de Brønsted e Lewis. Quando essa acidez é ainda maior do que aquela apresentada pelo ácido sulfúrico puro, esses sólidos podem ser considerados catalisadores superácidos (POPOVA et al., 2018).

2.3.1 Esterificação do ácido acético com n-propanol

Nos últimos anos, a reação de esterificação do ácido acético com n-propanol foi estudada empregando-se alguns catalisadores, como resina de troca iônica, zeólitas, argila funcionalizada, sílica gel, heteropoliácidos suportados e óxido de

molibdênio (GURAV et al., 2014; HUANG; SUNDMACHER, 2007; KIRUMAKKI et al., 2006; MITRAN; PAVEL, 2015; MORAES et al., 2011; WEE et al., 2011). De modo geral, a esterificação requer catalisadores que tenham sítios ácidos de Brønsted com o objetivo de acelerar a taxa de reação (MITRAN; PAVEL, 2015).

Moraes et al. (2011) prepararam uma bentonita funcionalizada pela inserção de grupos ácidos propilsulfônicos e testaram a atividade catalítica do material na reação entre o ácido acético e o n-propanol. A reação foi conduzida sob razão equimolar dos reagentes, a 98 °C em balão de fundo redondo com condensador durante 25 h. Os autores relataram conversões de 65% e destacaram a importância dos grupos propilsulfônicos na performance do catalisador, que apresentou resultados superiores àqueles obtidos pela bentonita bruta e pela bentonita apenas acidificada.

Mitran e Pavel (2015) investigaram o uso de óxido de molibdênio suportado em alumina na esterificação do ácido acético com n-propanol, bem como o mecanismo de reação. As reações foram conduzidas com excesso de n-propanol e sob 100 °C. Os autores reportaram excelente atividade catalítica do óxido de molibdênio, com conversão de ácido acético de 76% em cerca de 2 h. O mecanismo de reação foi descrito conforme o modelo de Langmuir-Hinshelwood, com adsorção do álcool e do ácido nos sítios ativos.

Kirumakki et al. (2006) estudaram a esterificação do ácido acético com diferentes álcoois utilizando zeólita como catalisador. Eles empregaram excesso de n-propanol e temperaturas entre 110 e 130 °C, mantidas por um banho com óleo. Os autores concluíram que a ordem de atividade dos álcoois na esterificação é a seguinte: n-propanol > n-butanol > isopropanol > isobutanol, e relacionaram ao fato de que álcoois com cadeias lineares são mais ativos do que os ramificados. Os mecanismos de reação foram descritos pelo modelo de Eley-Rideal com adsorção do ácido acético.

Finalmente, a resina comercial Amberlyst 15 também foi reportada na esterificação do ácido acético com n-propanol sob temperaturas entre 65 e 95 °C. Huang e Sundmacher (2007) investigaram a influência de diferentes parâmetros, como temperatura, razão molar dos reagentes e concentração do catalisador. Os autores descreveram o mecanismo de reação a partir do modelo de Langmuir-Hinshelwood.

2.3.2 Zircônia sulfatada

Dentre os catalisadores sólidos superácidos, a zircônia sulfatada tem destaque devido aos fortes sítios ácidos presentes em sua superfície, preparo relativamente fácil, alta estabilidade térmica e baixo custo (ARATA, 2009). Essas propriedades possibilitaram seu uso em diversas reações, tais como dimerização, isomerização, alquilação e esterificação, com bons resultados em termos de conversão e atividade catalítica. Ela tem sido aplicada, especialmente, na produção de combustíveis com alta octanagem e na produção de biodiesel (YAN et al., 2019).

Patel et al. (2013) exploraram o uso da zircônia sulfatada na esterificação do ácido oleico com metanol para produção de biodiesel. Os autores reportaram uma alta atividade do catalisador em condições brandas (65 °C) e rendimento de 90% de oleato de metila. Além disso, ressaltaram o potencial de reuso da zircônia sulfatada após sua regeneração, sem perda de atividade catalítica.

Osatiashtiani et al. (2016) avaliaram o uso da zircônia sulfatada em pó na esterificação de ácido propanóico com metanol em leito fixo, também sob condições brandas de reação (60 °C). Os autores reportaram que a operação foi estável, apresentou boa conversão, alta seletividade para o propanoato de metila e a lixiviação de grupos sulfato foi pequena.

Estudos também têm reportado o uso da zircônia sulfatada em reações de esterificação visando a síntese de compostos presentes em aromas. Hamerski et al. (2020) empregaram $ZrO_2-SO_4^{2-}$ na síntese de etanoato de pentila (aroma de pera) a partir de ácido acético e n-pentanol e obtiveram conversão de 66,1% após 8 h de reação a 70 °C. O mecanismo da reação foi descrito pelo modelo de Eley-Rideal com adsorção do ácido acético.

Sert e Ataly (2010) avaliaram esse catalisador na síntese de acetato de butila (aroma de maçã) a partir de ácido acético e butanol e obtiveram máxima atividade catalítica a 70 °C com conversão de 59,2% após 3 h de reação. O mecanismo cinético proposto também foi o de Eley-Rideal, porém com adsorção do álcool.

2.3.3 Catalisadores à base de carbono

Além dos óxidos inorgânicos, materiais à base de carbono têm se destacado como catalisadores nas reações de esterificação, pois são relativamente baratos, amplamente disponíveis e podem ser facilmente funcionalizados com grupos $-SO_3H$ por meio de tratamento com ácido sulfúrico concentrado (LIU et al., 2013).

Atualmente, a aplicação de catalisadores sólidos derivados de biomassa tem atraído o interesse de muitos pesquisadores. Esse conceito foi introduzido pela primeira vez por Toda et al. (2005) ao utilizar um catalisador preparado a partir da sulfonação de um material carbonáceo parcialmente carbonizado na produção de biodiesel.

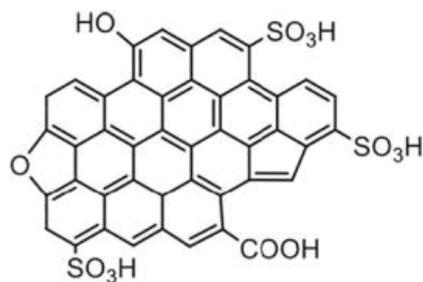
Os catalisadores à base de carbono sulfonado, produzidos a partir de resíduos de biomassa, são considerados catalisadores “verdes”, renováveis e de baixo custo. Além disso, eles se destacam pois possibilitam a seleção da origem do precursor de carbono e de suas condições de tratamento, o que torna a morfologia e as propriedades de superfície dos catalisadores mais fáceis de serem ajustadas (CHONG et al., 2021).

O preparo dos catalisadores geralmente se inicia com a carbonização parcial dos precursores de carbono e é seguida pela funcionalização por sulfonação (CHONG et al., 2021). O método de carbonização amplamente empregado é a pirólise, processo no qual a biomassa é convertida em biocarvão, líquidos e gases, sob altas temperaturas (200 – 700 °C) e ausência de oxigênio. Na pirólise, os componentes da biomassa (lignina, celulose e hemicelulose) sofrem uma série de reações térmicas e rearranjos moleculares para formar uma estrutura aromática polimerizada (ABDULLAH et al., 2017; PAN et al., 2022).

Quando o material carbonáceo é submetido ao processo de carbonização, sua superfície apresenta baixa área superficial específica e baixa porosidade, uma vez que sua estrutura de poros não é desenvolvida. Dessa forma, para aumentar a reatividade da superfície e possibilitar o uso do biocarvão como catalisador sólido ácido, deve-se funcionalizá-lo com ácidos de Brønsted-Lowry. Nessa etapa, os anéis aromáticos são oxidados e grupos $-SO_3H$ são formados na superfície do catalisador (SUN et al., 2017). A oxidação aumenta a fração de poros, o que facilita a difusão do reagente na reação em fase líquida (STEIN et al., 2009).

Após a carbonização seguida por oxidação com ácido sulfúrico, os principais grupos funcionais na superfície do catalisador são: hidroxila (-OH), carboxila (-COOH) e sulfônico (-SO₃H). Os dois primeiros são considerados fracos, enquanto o -SO₃H é considerado forte. O sítio catalítico -SO₃H tem grande influência nas reações em fase líquida catalisadas por ácido devido à disponibilidade do próton suscetível ao ataque catalítico (KONWAR et al., 2014). A existência dos grupos -OH e -COOH promove o acesso de reagentes hidrofílicos aos grupos sulfônicos, favorecendo a atividade do catalisador (KANG et al., 2013). A estrutura do carbono sulfonado é representada na FIGURA 6:

FIGURA 6 – ESTRUTURA DO CARBONO SULFONADO



FONTE: Pan et al. (2022).

As propriedades e a densidade dos sítios ácidos dos materiais de carbono sulfonado estão relacionadas à matéria-prima precursora e às condições de funcionalização (MALINS et al., 2016).

2.3.3.1 Materiais precursores de biocarvão

Para o desenvolvimento adequado da superfície e da estrutura do biocarvão, é desejável que o material precursor apresente alta quantidade de carbono fixo e baixo teor de cinzas. Essas características são encontradas em muitas biomassas lenhosas, resíduos agrícolas e resíduos de biomassa industriais, o que traz vantagens como: variedade e abundância de precursores renováveis; síntese relativamente simples devido à reatividade da biomassa e diminuição dos custos de disposição desses resíduos e de seus impactos negativos sobre o meio ambiente (GONZÁLEZ-GARCIA, 2018).

A biomassa é constituída, principalmente por celulose, hemicelulose e lignina. A composição do material lignocelulósico a ser empregado como precursor é importante para as características do carvão obtido, pois seus componentes tendem a sofrer degradação em diferentes etapas durante a pirólise e a ativação. Entre 150 e 275 °C, ocorre maior degradação da hemicelulose e menor degradação da celulose e da lignina. Entre 260 e 350 °C, a celulose é degradada e, por fim, entre 280 e 500 °C, a lignina se degrada, sendo o componente com maior estabilidade térmica e, também, maior responsável pela massa de carbono fixo, o que proporciona maiores rendimentos de biocarvão (MACEDO et al., 2008). A composição de alguns materiais lignocelulósicos é apresentada na TABELA 2.

TABELA 2 – COMPOSIÇÃO DE ALGUNS RESÍDUOS UTILIZADOS COMO PRECURSORES DE CARVÃO ATIVADO

Resíduo	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Referência
Casca de banana	52,3	9,9	11,2	González-Garcia (2018)
Casca de amêndoa	32,5	25,5	24,8	González et al., (2009)
Casca de cacau	13,2	10,8	16,4	Pereira et al., (2014)
Casca de noz	40,1	20,7	18,2	González et al., (2009)
Pinheiro	46,0	24,0	27,0	Yu et al., (2017)

FONTE: A autora (2021).

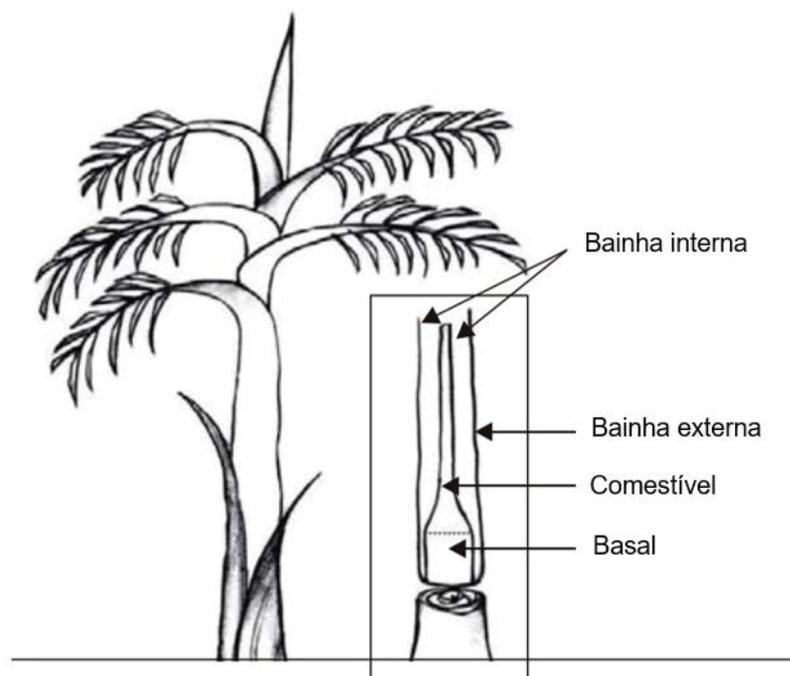
Estudos têm demonstrado que materiais com teores de celulose e hemicelulose maiores que os de lignina são mais facilmente funcionalizados, pois a celulose e a hemicelulose são frações removidas durante a pirólise, enquanto a lignina, que confere rigidez à matriz, é de mais difícil degradação (MULEY et al., 2016).

2.3.3.2 Resíduos do palmito pupunha

O Brasil se destaca como um dos maiores produtores e consumidores de palmito do mundo, suprimindo cerca de 85% da demanda mundial. Entre as espécies de palmeira, o cultivo de pupunha (*Bactris gasipaes*) tem crescido consideravelmente, por ser uma alternativa sustentável à outras palmeiras nativas, como o açaí e a juçara, que são exploradas de forma extrativista (GALDINO; CLEMENTE, 2008; FRANCO et al., 2019).

A haste da palmeira possui três camadas: bainha externa, bainha interna e o palmito, que está unido a uma base cilíndrica chamada de basal. Essas camadas são ilustradas na FIGURA 7. O palmito é o produto principal e seu processamento gera uma grande quantidade de resíduos provenientes do corte das bainhas e da parte basal, representando cerca de 84% do peso total da planta colhida. Estima-se que para cada 400 g de palmito comercial extraído de uma planta, 13 kg de resíduos são gerados (GALDINO; CLEMENTE, 2008; ZENNI et al., 2018).

FIGURA 7 – IDENTIFICAÇÃO DAS CAMADAS DA PUPUNHA



FONTE: Adaptado de Bolanho et al. (2014).

Uma parcela desses resíduos, atualmente, é usada como adubo, e as partes menos fibrosas são utilizadas como alimento animal. Entretanto, todo o restante entra em um lento processo de decomposição no solo, podendo gerar um passivo ambiental e eutrofização em ambientes aquáticos. Assim, é importante que novas abordagens sejam aplicadas a esses resíduos, de forma que eles possam ser empregados como matérias-primas em novos processos (ZENNI et al., 2018).

Estudos têm sido realizados no sentido de empregar a bainha interna e a porção basal no desenvolvimento de produtos alimentícios, devido aos altos teores de proteína presentes nesses resíduos (BOLANHO et al., 2014; BOLANHO et al.,

2015). Já a bainha externa foi avaliada como fonte de fibras lignocelulósicas para a produção de nanocelulose. Os autores reportaram que esse resíduo apresenta 34,2% de celulose, 21,3% de hemicelulose e 19,48% de lignina, e que, comparado a importantes fontes lenhosas, esse teor de lignina é menor (FRANCO et al., 2019).

2.3.4 Estudos com catalisadores à base de carbono sulfonado

Diversos catalisadores ácidos, com excelentes propriedades físico-químicas e alto desempenho catalítico, têm sido desenvolvidos a partir de biomassas residuais. Na TABELA 3, são apresentadas diferentes fontes de carbono e condições de síntese.

TABELA 3 – DIFERENTES PRECURSORES E CONDIÇÕES DE OBTENÇÃO DE CATALISADORES À BASE DE CARBONO SULFONADO

Fonte de carbono	Condições de carbonização	Condições de sulfonação	Referência
Caroço de açaí	400, 500 e 600 °C 1 h	1 g : 10 mL H ₂ SO ₄ conc. 25 e 100 °C 15 e 120 min	(ARAUJO et al., 2019)
Casca de cacau	350 °C, 1 h	1 g : 20 mL H ₂ SO ₄ conc. 80, 100 e 120 °C 4, 6 e 8 h	(BUREROS et al., 2019)
Casca de feijão	600 °C, 4 h	1 g : 10 mL H ₂ SO ₄ 6 mol L ⁻¹ 70 °C, 10 h	(BHUSARI et al., 2020)
Resíduo de café	600 °C, 4 h	1 g : 20 mL H ₂ SO ₄ conc. 140 - 200 °C	(NGAOSUWAN et al., 2016)
Bambu	300 – 500 °C 30 min – 4 h	1 g : 15 mL H ₂ SO ₄ conc. 75 – 135 °C 1 min – 1 h	(NING; NIU, 2017)
Casca de arroz	Não apresentou	1 g : 10 mL H ₂ SO ₄ conc. 90 – 150 °C 15 min – 4 h	(LI et al., 2013)
Palha de milho	250 – 500 °C 1 h	0,8 g : 10 mL H ₂ SO ₄ fum. 80 °C, 4 h	(LIU et al., 2013)
Casca de laranja	Impregnado com KOH 180 °C – 6 h	1 g : 20 mL H ₂ SO ₄ conc. 200 °C – 24 h	(LATHIYA et al., 2018)

FONTE: A autora (2021).

Araujo e colaboradores (2019) desenvolveram catalisadores ácidos derivados da biomassa de açaí, empregando a carbonização parcial e condições brandas de sulfonação. A atividade catalítica foi avaliada na reação de esterificação do ácido oléico com diferentes álcoois e em diferentes condições. Os autores relataram que a menor temperatura de carbonização produziu materiais com características de superfície que favoreceram a fixação dos grupos sulfônicos, e que a sulfonação, mesmo em temperaturas abaixo do que normalmente se utiliza, não interferiu na performance do catalisador. A esterificação do ácido oléico com metanol, 5% de catalisador, a 100 °C e razão molar 1:12 (ácido:álcool) alcançou conversão de 93% após 1 h de reação, sendo superior à performance da Amberlyst-15, um catalisador comercial.

Um catalisador sólido à base de cascas de cacau também foi preparado com sucesso a partir da carbonização parcial e empregado na esterificação de ácido oléico com metanol (BUREROS et al., 2019). Observou-se que a densidade de grupos $-SO_3H$ no catalisador aumentou quando a temperatura de sulfonação passou de 80 °C para 120 °C nos tempos de sulfonação de 4 e 6 h. Entretanto, para tempos de sulfonação maiores, a temperatura não teve efeito significativo sobre os grupos ácidos. Além disso, os catalisadores sulfonados a 120 °C por 4 e 6 h apresentaram as maiores conversões - 78 e 79%, respectivamente – na esterificação a 45 °C com razão molar 1:7 (ácido:metanol).

Ngaosuwan e colaboradores (2016) sintetizaram um catalisador à base de resíduo de café e investigaram sua atividade catalítica na esterificação do ácido caprílico. A maior conversão em 4 h (71,5%) foi atingida empregando-se o catalisador sulfonado a 200 °C por 18 h. Os autores relataram que a temperatura de sulfonação tem um papel dominante na densidade dos sítios $-SO_3H$ do catalisador, pois, quando muito altas, favorecem a ocorrência de reações paralelas. A atividade do catalisador foi superior à da Amberlyst-15 e ele apresentou alta estabilidade catalítica, podendo ser regenerado para obtenção de sua atividade catalítica inicial.

Um catalisador ácido à base de bambu foi preparado por carbonização parcial seguida de sulfonação e empregado na produção de biodiesel em um reator de micro-ondas (NING; NIU, 2017). Após a carbonização a 350 °C por 2 h e sulfonação a 105 °C por 10 min, o catalisador obtido possuía estrutura amorfa e alcançou uma conversão de 97,31% após 1 h de reação a 65 °C, proporção de catalisador de 5% e razão molar de reagentes 1:8 (ácido oléico:metanol). O

catalisador apresentou baixa reusabilidade, entretanto demonstrou ótima regeneração, restaurando a conversão de 96,22% mesmo após 5 ciclos de reuso. Além disso, os autores relataram que o aquecimento por micro-ondas diminuiu significativamente os tempos de reação, comparado aos métodos convencionais. O catalisador à base de casca de arroz preparado por Li e colaboradores (2013) também apresentou alta performance catalítica para a mesma reação, com conversão de 98,7% para proporção de 5% de catalisador, razão molar de 1:4, 110 °C e 1 h de reação. Após 7 ciclos sucessivos de reuso, a conversão ainda era de 96%, o que indica uma excelente estabilidade do catalisador.

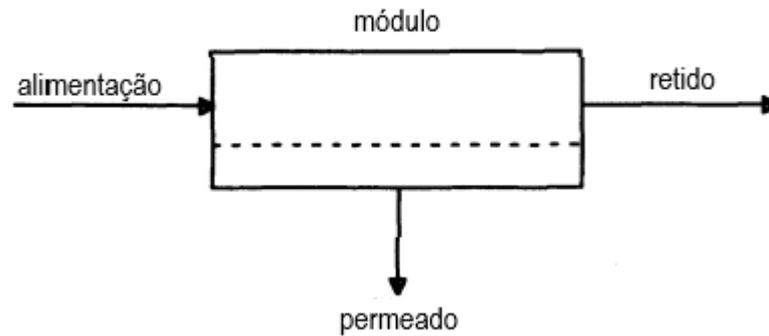
Liu e colaboradores (2013) também prepararam um catalisador sulfonado a 300 °C à base de palha de milho com atividade catalítica superior à Amberlyst-15 na produção de biodiesel. Os autores relacionam essa ótima performance ao caráter hidrofóbico do material de carbono, que previne a hidratação de -OH, mantendo a estabilidade da força ácida quando água está presente no meio.

2.4 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANA

Os processos de separação que utilizam membranas sintéticas (PSM) como barreira seletiva são considerados fortes concorrentes às técnicas de separação convencionais (destilação, extração por solvente, cristalização, entre outros). Em muitos casos, eles são mais eficientes e econômicos e fornecem vantagens como: possibilidade de separação contínua; fácil combinação/integração com outros métodos; condições amenas; facilidade no aumento de escala; propriedades variadas das membranas; e dispensam o uso de aditivos (BÉLAFI-BAKÓ, 2000).

Em um processo de separação por membrana, a corrente de alimentação a ser separada é dividida em duas correntes: retido ou concentrado e permeado (FIGURA 8). O transporte de uma espécie através da membrana fundamenta-se na utilização de um gradiente de potencial químico e/ou um gradiente de potencial elétrico como força motriz para a separação. Uma vez que a maioria dos processos com membranas são operados a temperatura constante, o gradiente de potencial químico pode ser expresso em termos do gradiente de pressão e de concentração (ou pressão parcial) (BÉLAFI-BAKÓ, 2000; HABERT et al., 2006).

FIGURA 8 – REPRESENTAÇÃO DE UM PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANA



FONTE: Adaptado de Bélafi-Bakó (2000).

Na TABELA 4 são apresentados os PSM comerciais, suas principais características, força motriz e aplicações típicas.

Em geral, mais de um processo pode ser utilizado para se alcançar a separação requerida. Assim, os PSM e os processos convencionais podem competir, mas também podem se complementar. A escolha do processo adequado depende de diversos fatores, como a natureza dos constituintes da mistura, do volume de solução, grau de separação necessário e, particularmente em escala industrial, o custo do processo (STRATHMANN, 1981).

TABELA 4 – PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS COMERCIAIS

Processo	Força motriz	Material retido	Material que permeia	Aplicações
Microfiltração (MF)	ΔP (0,5 – 2 atm)	Material em suspensão, bactérias; massa molar > 500 kDa (0,01 μm)	Água e sólidos dissolvidos	Esterilização bacteriana; clarificação de vinhos e cervejas; concentração de células; oxigenação de sangue
Ultrafiltração (UF)	ΔP (1 – 7 atm)	Coloides, macromoléculas; massa molar > 5.000 Da	Água (solvente), sais solúveis de baixa massa molar	Fracionamento/ concentração de proteínas, recuperação de pigmentos/óleos
Nanofiltração (NF)	ΔP (5 – 25 atm)	Moléculas de massa molar média 500 < MM < 2.000 Da	Água, sais e moléculas de baixa massa molar	Purificação de enzimas; biorreatores a membrana
Osmose inversa (OI)	ΔP (15 – 80 atm)	Todo material solúvel ou em suspensão	Água (solvente)	Dessalinização de águas; concentração de suco de frutas; desmineralização de águas
Diálise (D)	ΔC	Moléculas de massa molar > 5.000 Da	Íons e orgânicos de baixa massa molar	Hemodiálise; rim artificial; recuperação de NaOH
Eletrodiálise (ED)	ΔE	Macromoléculas e compostos não iônicos	Íons	Concentração de soluções salinas; purificação de águas
Permeação de Gases (PG)	$\Delta P \rightarrow \Delta C$	Gás menos permeável	Gás mais permeável	Recuperação de hidrogênio; separação CO ₂ /CH ₄ ; fracionamento do ar
Pervaporação (PV)	Pressão de vapor	Líquido menos permeável	Líquido mais permeável	Desidratação de álcoois; eliminação de compostos orgânicos voláteis da água

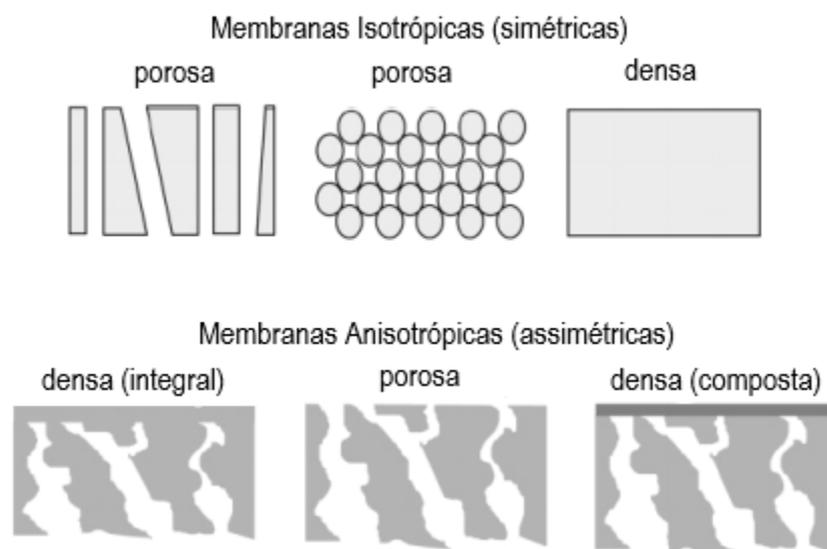
FONTE: Habert; Borges; Nobrega (2006)

2.4.1 Classificação das membranas

Uma membrana pode ser definida como “uma interface que separa duas fases e restringe o transporte de uma ou várias espécies químicas de maneira bastante específica” (STRATHMANN, 1981). Elas podem ser homogêneas ou heterogêneas, neutras ou carregadas, sintéticas ou naturais, finas ou espessas, simétricas ou assimétricas (BÉLAFI-BAKÓ, 2000).

Quanto à morfologia, as membranas podem ser classificadas em duas grandes categorias: densas e porosas. Elas podem ser isotrópicas, quando apresentam as mesmas características ao longo de sua espessura, ou anisotrópicas, quando possuem uma região superior muito fina suportada sobre uma estrutura porosa. Membranas anisotrópicas combinam a alta seletividade da membrana densa com uma alta taxa de permeação através de uma membrana fina. A membrana é do tipo anisotrópica integral quando ambas as regiões são compostas por um único material ou do tipo anisotrópica composta, quando são compostas por materiais diferentes (BÉLAFI-BAKÓ, 2000; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). As morfologias mais comuns em membranas comerciais são apresentadas na FIGURA 9.

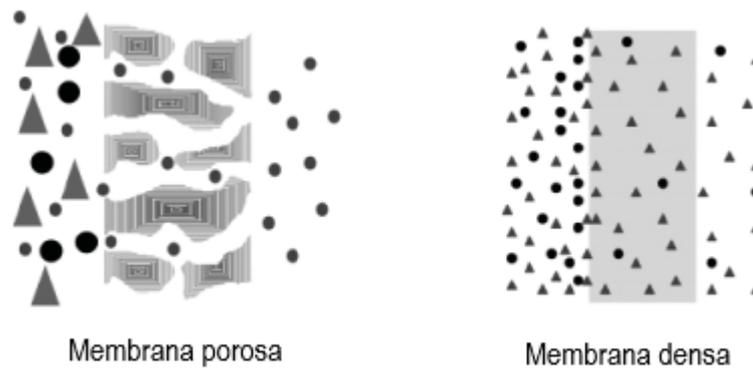
FIGURA 9 – DIFERENTES MORFOLOGIAS DE MEMBRANAS SINTÉTICAS



FONTE: Habert; Borges; Nobrega (2006).

Nos processos que utilizam membranas porosas (microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e diálise), as espécies se difundem através dos poros e a capacidade seletiva da membrana está associada à relação entre o tamanho das espécies e o tamanho dos poros. Já nos processos que utilizam membranas densas (osmose inversa, pervaporação, permeação de gases), a capacidade seletiva depende da afinidade das diferentes espécies com o material da membrana e de sua difusão através do filme polimérico (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Os diferentes tipos de transportes em membranas densas e porosas estão ilustrados na FIGURA 10.

FIGURA 10 – TRANSPORTE EM MEMBRANAS POROSAS E DENSAS



FONTE: Habert; Borges; Nobrega (2006).

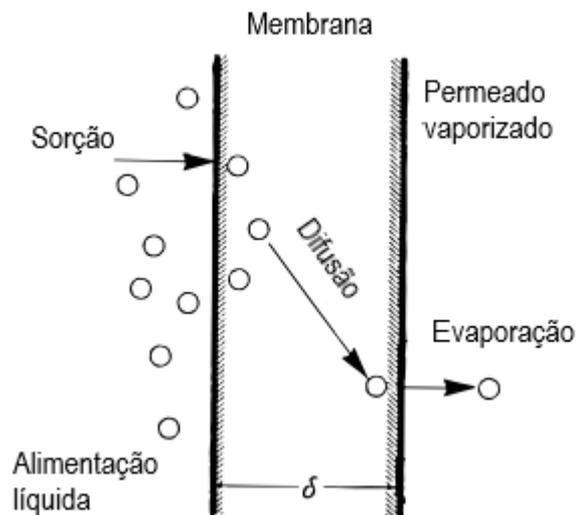
2.4.2 Pervaporação

A pervaporação é um processo de separação por membranas que combina permeação e evaporação na separação de misturas líquidas. Nela, um dos componentes da mistura pode ser separado devido à sua maior afinidade e/ou difusividade na membrana, difundindo-se através dela e passando ao estado vapor no outro lado. Assim, a passagem dos componentes da mistura, do lado da alimentação para o permeado, envolve uma mudança de fase e, conseqüentemente, o calor latente de vaporização deve ser fornecido (HABERT et al., 2006; SHAO; HUANG, 2007).

Na pervaporação, o transporte de massa através da membrana é garantido por baixas pressões absolutas no lado do permeado, geralmente vácuo, e pode ser descrito pelo modelo solução-difusão. De acordo com esse mecanismo, a

pervaporação consiste em três etapas sucessivas: 1) sorção seletiva dos componentes da alimentação líquida na membrana; 2) difusão seletiva dos componentes através da membrana intumescida; e 3) dessorção dos componentes no lado do permeado (FENG; HUANG, 1997). Essas etapas são ilustradas na FIGURA 11.

FIGURA 11 – REPRESENTAÇÃO DO MECANISMO DE TRANSPORTE NA PERVAPORAÇÃO



FONTE: Adaptado de Feng; Huang (1997).

Segundo Seader e Henley (2006), o transporte através da membrana segue a Lei de Fick, sendo o gradiente de concentração do permeante através da membrana a força motriz. Entretanto, devido à mudança de fase e aos efeitos da solução não-ideal na alimentação líquida, o modelo de Wijmans e Baker expressa de forma mais conveniente a força motriz para a permeação em termos da diferença de pressão parcial. Como as pressões em ambos os lados da membrana são baixas, a fase gasosa segue a lei dos gases ideais. Portanto, no lado da alimentação (1), a atividade permeante (a) para o componente i é expressa como:

$$a_i^{(1)} = \frac{f_i^{(1)}}{f_i^0} = \frac{p_i^{(1)}}{P_i^{sat(1)}} \quad (1)$$

onde f_i é a fugacidade do componente i , f_i^0 é a fugacidade do componente i puro, p é a pressão parcial e P_i^{sat} é a pressão de vapor na temperatura de alimentação. O líquido na alimentação é, geralmente, não-ideal, assim:

$$a_i^{(1)} = \gamma_i^{(1)} x_i^{(1)} \quad (2)$$

sendo γ_i o coeficiente de atividade do componente i e x_i , a fração molar do componente i na fase líquida. Combinando as Equações 1 e 2, obtém-se a Equação (3).

$$p_i^{(1)} = \gamma_i^{(1)} x_i^{(1)} P_i^{sat(1)} \quad (3)$$

No lado do permeado vaporizado (2), a pressão parcial é dada pela Equação (4).

$$p_i^{(2)} = y_i^{(2)} P_p^{(2)} \quad (4)$$

Assim, a força motriz pode ser expressa como $(\gamma_i^{(1)} x_i^{(1)} P_i^{sat(1)} - y_i^{(2)} P_p^{(2)})$ e o fluxo de permeado (J_i), como:

$$J_i = \frac{P_i}{l} (\gamma_i x_i P_i^{sat} - y_i P_p) \quad (5)$$

onde γ_i e x_i referem-se ao lado da alimentação líquida, P_i^{sat} , à pressão de vapor na temperatura da alimentação, y_i , à fração molar no vapor permeado, P_p à pressão no permeado, P_i , à permeabilidade da membrana e l , à espessura da membrana.

Diferentemente da permeação de gases (onde a permeabilidade da membrana depende, principalmente, do permeante, do polímero e da temperatura), a permeabilidade (P_i) na pervaporação depende, adicionalmente, da concentração dos permeantes no polímero, que pode ser grande o suficiente para causar o intumescimento da membrana ou efeitos de difusão cruzada. Devido a esses efeitos não-ideais, a seletividade pode depender fortemente da concentração de alimentação e da pressão no permeado (SEADER; HENLEY, 2006).

2.4.2.1 Pervaporação nas reações de esterificação

A combinação do reator à uma unidade de pervaporação é uma alternativa interessante para aumentar a conversão de reações limitadas pelo equilíbrio, como é o caso da esterificação.

Na reação de esterificação, o rendimento do éster é geralmente baixo e o produto deve ser destilado assim que formado para evitar que a reação inversa ocorra. Como a água é um subproduto, ela pode hidrolisar o éster e deslocar o equilíbrio no sentido contrário à formação dos produtos (CASTRO-MUÑOZ et al., 2019; JYOTI et al., 2015; SANZ; GMEHLING, 2006).

Ao remover seletivamente um componente da mistura reacional, a pervaporação permite que a conversão seja continuamente deslocada para além da conversão de equilíbrio alcançada no processo convencional. Assim, a remoção de um subproduto pode contribuir para a intensificação do processo de diferentes formas, como: obtenção de maiores rendimentos com quantidades menores de reagente, reações mais rápidas e obtenção de produtos que exijam menos esforços para purificação (CASTRO-MUÑOZ et al., 2019; SANZ; GMEHLING, 2006).

A intensificação de um processo combina duas ou mais operações e tem sido considerada promissora no aumento da competitividade entre processos industriais. Ao integrar um reator químico e um processo de separação por membranas em uma única unidade, algumas vantagens são obtidas, tais como: custo de equipamentos reduzido, menor consumo de energia e maior eficiência (QING et al., 2019).

No processo de esterificação assistida por pervaporação, os parâmetros operacionais são divididos em três grupos: fatores que influenciam diretamente a cinética de esterificação; fatores que influenciam diretamente a cinética de pervaporação e fatores que influenciam simultaneamente as cinéticas de esterificação e permeação. O primeiro grupo refere-se à concentração de catalisador e à razão molar inicial dos reagentes. Já o segundo, refere-se à razão entre a área da membrana e o volume inicial de reação (S/V_0). Finalmente, o terceiro grupo refere-se à temperatura (JYOTI et al., 2015).

Na literatura, a técnica de pervaporação tem demonstrado seu potencial para a intensificação das reações de esterificação. Chandane et al. (2016) avaliaram sua utilização na reação de esterificação do ácido propanóico com álcool isobutílico

catalisada por ácido p-toluenossulfônico e empregando uma membrana comercial hidrofílica de poli(vinil álcool)-poli(éter sulfona) (PVA-PES). Os resultados indicaram que a reação assistida por pervaporação alcançou conversões até 37,8% maiores do que as obtidas sem a pervaporação.

Chandane et al. (2019) investigaram a esterificação de ácido capróico com isobutanol empregando Amberlyst 15, assistida por pervaporação com membrana comercial PVA-PES e observaram um aumento de 38,3% na conversão em relação ao reator convencional. Esses autores empregaram a membrana PVA-PES em diferentes reações de esterificação catalisadas por resina de troca iônica, ácido sulfúrico impregnado em resíduo do processo de combustão de carvão ou ácido p-toluenossulfônico. Em todos os trabalhos os autores provaram a eficiência da pervaporação combinada à reação (CHANDANE et al., 2017, 2020).

Já Sert e Atalay (2014) estudaram a reação de esterificação do ácido acrílico com n-butanol catalisada por Amberlyst 131 e assistida por pervaporação em diferentes condições empregando outra membrana comercial polimérica (Pervap 2201). Os autores concluíram que a combinação do processo de pervaporação foi uma forma eficiente de deslocar o equilíbrio no sentido de produção do acrilato de n-butila e verificaram que a temperatura foi o parâmetro mais importante, pois o seu aumento levou ao aumento da vazão de permeado e da taxa de reação.

Jyoti et al. (2019) avaliaram o efeito de diferentes parâmetros sobre a esterificação do ácido acrílico com álcool n-butílico catalisada por ácido sulfúrico e assistida por pervaporação com membrana de PVA. Os autores determinaram uma condição ótima para o sistema: temperatura de 70 °C, concentração de catalisador 1,99% vol, razão molar de álcool para ácido de 2,840 e fator S/V₀ de 15,5 m⁻¹. Eles também relataram que selecionaram a membrana de PVA devido à sua biodegradabilidade, propriedades hidrofílicas e capacidade de formar filme.

2.5 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Por meio da revisão de literatura, pôde-se inferir que, apesar da grande importância das reações de esterificação, elas ainda enfrentam desafios relacionados às limitações impostas pelo equilíbrio químico e ao amplo uso de ácido sulfúrico como catalisador, que acarreta problemas ao processo e ao meio ambiente.

Dessa forma, as pesquisas se mantêm na busca por catalisadores que apresentem baixo custo e sejam ambientalmente amigáveis.

Nesse sentido, o estudo de catalisadores a partir de diferentes materiais apresenta possibilidades às reações de esterificação. A zircônia sulfatada tem demonstrado seu potencial catalítico em diversas reações e apresentado ótimos resultados. Por outro lado, o desenvolvimento de catalisadores à base de carbono sulfonado é mais recente, com muitos aspectos a serem explorados.

Os estudos sobre catalisadores à base de carbono evidenciam que o uso de catalisadores heterogêneos ácidos derivados de biomassas residuais apresenta ótimo desempenho em reações de esterificação e que o aproveitamento de resíduos como material precursor de carbono é bastante promissor. Na literatura, diferentes fontes de carbono são relatadas, entretanto não foram encontrados estudos de síntese de catalisador ácido a partir do resíduo de palmito pupunha, o qual apresenta características de composição e disponibilidade adequadas.

A combinação da técnica de pervaporação às reações de esterificação também tem potencial para melhorar o desempenho do processo. Entretanto, grande parte dos estudos utiliza membranas comerciais, que podem ser caras.

A reação de esterificação do ácido acético com n-propanol produz um éster com grande interesse comercial, porém poucos estudos foram encontrados sobre ela. Até o momento, não foram reportados estudos empregando a zircônia sulfatada ou um catalisador à base de carbono sulfonado.

Sendo assim, este trabalho buscou propor novas alternativas para a síntese do acetato de n-propila, por meio de diferentes materiais empregados na síntese do catalisador e do uso da pervaporação com membrana de PVA na intensificação do processo.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAL

Neste trabalho, a reação de esterificação foi realizada entre ácido acético (CH_3COOH , $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich) e n-propanol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$, P.A., Neon). As conversões de ácido acético foram medidas por titulação empregando-se solução de hidróxido de sódio (NaOH , P.A., Vetec, Brasil) e solução de fenolftaleína 1% (P.A., Neon) em álcool etílico 95% (P.A., Synth).

A zircônia sulfatada foi preparada a partir de soluções de oxicloreto de zircônio (IV) octahidratado ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 99,5%, Vetec), hidróxido de amônio (NH_4OH , 24-26% P.A., Vetec) e ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 96% P.A., Panreac).

As hastes de palmito pupunha, obtidas de um plantio comercial localizado em Antonina (Paraná), foram fornecidas pela Embrapa Florestas (Colombo, Paraná). A síntese do catalisador a partir das bainhas externas utilizou ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 95% P.A., Êxodo Científica), microfiltros de fibra de vidro (GF-3, Macherey-Nagel) e solução de cloreto de bário ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, P.A., Dinâmica). Uma solução de cloreto de sódio (NaCl , P.A., Fmaia) foi utilizada na determinação da densidade de grupos sulfônicos.

A reação de esterificação catalisada por resina de troca iônica comercial utilizou Amberlyst 15 (troca fortemente ácida, forma H^+ , Merck).

As membranas densas foram confeccionadas utilizando-se poli (álcool vinílico) (PVA, $\text{MM} = 89.000\text{-}98.000 \text{ g mol}^{-1}$, $> 99\%$ hidrolisado, Aldrich®), N,N'-dimetilureia (DMU, $\geq 99\%$, Aldrich) e papel filtro tratado com silicone (1PS, Whatman).

As análises químicas de Karl-Fischer empregadas nos ensaios de pervaporação utilizaram metanol seco (Fluka, $> 99,9\%$) e reagente de titulação CombiTitrant 5 (Supelco).

3.2 SÍNTESE DO CATALISADOR ZIRCÔNIA SULFATADA

A zircônia sulfatada ($\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$) foi sintetizada a partir da metodologia proposta por Hamerski et al. (2020). No preparo, 50 mL de uma solução de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($0,4 \text{ mol L}^{-1}$) foram gotejados lentamente sobre um béquer contendo

15 mL de água destilada em pH 10. Durante todo o processo de precipitação, o sistema foi mantido sob constante agitação magnética (Fisatom, 715W) e o pH foi corrigido adicionando-se uma solução de NH_4OH 26%. A suspensão obtida foi, então, mantida sob agitação por mais 2 h, e o precipitado foi filtrado e lavado com água destilada até remoção completa dos íons Cl^- , verificada por meio de teste com solução de AgNO_3 . O filtrado foi, então, seco em estufa a $60\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h. Após a secagem, o hidróxido de zircônio obtido foi macerado até tornar-se um pó fino e impregnado com uma solução de H_2SO_4 ($0,5\text{ mol L}^{-1}$), na proporção de 5 mL de solução para cada 1 g de sólidos, durante 2 h. Na sequência, os sólidos foram filtrados, secos a $60\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h e calcinados a $550\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h, obtendo-se, assim, o óxido de zircônio sulfatado.

Conforme caracterizado e descrito anteriormente por Hamerski et al. (2020), o catalisador sintetizado apresentou natureza cristalina, diâmetro médio de $22,56\text{ }\mu\text{m}$, área superficial, volume de poros, e diâmetro médio de poro de $88,77\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, $0,13\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ e $2,89\text{ nm}$, respectivamente, e predomínio da fase tetragonal que favoreceu a atividade catalítica. Sua composição elementar foi de $52,86\% \pm 3,00\text{ Zr}$, $45,04\% \pm 2,08\text{ O}$, e $2,10\% \pm 0,76\text{ S}$.

3.3 CATALISADOR À BASE DE CARBONO

3.3.1 Recebimento da matéria-prima

Hastes de palmito pupunha (*Bactris gasipaes*) foram fornecidas por um plantio comercial localizado em Antonina, município no litoral norte do Estado do Paraná. Assim que recebidos, os resíduos do palmito foram separados, pesados e classificados em bainha externa, bainha interna e parte basal (FIGURA 12).

FIGURA 12 – A) HASTES COMERCIAIS DE PALMITO PUPUNHA ANTES DO PROCESSAMENTO;
 B) PRODUTO E RESÍDUOS DO PALMITO SEPARADOS: 1-CORAÇÃO DO PALMITO (COMESTÍVEL); 2-BAINHA INTERNA; 3-BASAL; 4-BAINHA EXTERNA.



FONTE: A autora (2021).

Os resíduos foram, então, picados, e amostras de cada parte foram caracterizadas quanto ao teor de umidade e cinzas. A umidade foi determinada pela perda de massa a partir da secagem em estufa a 105 °C por 24 h, enquanto o teor de cinzas, pela calcinação em mufla a 550 °C por 3 h.

O restante do material picado foi seco em estufa com circulação de ar (Fanem 315 SE) a 60 °C por 48 h, de forma a garantir um teor de umidade inferior a 10% (m/m), e por fim armazenado em sacos plásticos sob temperatura ambiente.

3.3.2 Síntese do catalisador

Amostras de cerca de 60 g do resíduo classificado como parte da bainha externa previamente picado e seco foram carbonizadas em um forno tubular (EDG, FT-HV) sob fluxo de nitrogênio (FIGURA 13), visando um maior rendimento da pirólise. Buscando-se avaliar o efeito da temperatura, a carbonização foi realizada a 350, 450 e 550 °C durante 2 h, com taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹ e fluxo de nitrogênio de 250 cm³ min⁻¹. O rendimento do material carbonizado foi calculado pela Equação 6:

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (6)$$

onde m_f é a massa de carvão obtida ao final da carbonização e m_i é a massa inicial de bainha externa carregada no forno.

FIGURA 13 – FORNO TUBULAR



FONTE: A autora (2021).

O material obtido foi, então, moído em almofariz e classificado em peneiras de 60, 80 e 120 mesh buscando-se manter o tamanho das partículas entre 180 e 250 μm . Em seguida, o carvão foi funcionalizado utilizando-se um bloco digestor com controle de temperatura em uma capela de exaustão. A cada 1 g de amostra contida em um tubo digestor, adicionou-se 10 mL de H_2SO_4 concentrado (ARAUJO et al., 2019). O sistema foi mantido sob temperaturas de 90, 120 e 150 $^\circ\text{C}$ durante intervalos de tempo de 1, 2 ou 3 h. Ao final da sulfonação, as amostras foram filtradas em filtros de fibra de vidro e lavadas repetidamente com água destilada (80 $^\circ\text{C}$) até que o pH do filtrado atingisse o pH inicial da água (NING; NIU, 2017). A fim de garantir que os íons sulfato fossem completamente removidos, realizou-se um teste com solução de BaCl_2 (0,2 mol/L), que consistiu na adição de gotas dessa solução a uma amostra do filtrado. A não ocorrência de formação de precipitado branco confirmou a ausência desses íons. Finalmente, as amostras de carvão sulfonado foram secas em estufa a 105 $^\circ\text{C}$ por 24 h.

A metodologia de síntese do catalisador, bem como os intervalos de temperatura de carbonização, temperatura de sulfonação e tempo de sulfonação apresentados foram definidos a partir do que se encontra na literatura (LI et al., 2013; BUREROS et al., 2019). Definida a temperatura de carbonização a ser utilizada, os parâmetros de sulfonação foram combinados em um planejamento

experimental 3², a fim de se determinar a condição para obtenção de um catalisador sulfonado com máxima atividade catalítica na reação de esterificação entre o ácido acético e o n-propanol. No total, 9 catalisadores foram produzidos (TABELA 5).

TABELA 5 – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 3² PARA SULFONAÇÃO DO CARVÃO OBTIDO

Catalisador	Temperatura de sulfonação		Tempo de sulfonação	
	T (°C)	Nível	t (h)	Nível
1	90	-1	1	-1
2	90	-1	2	0
3	90	-1	3	+1
4	120	0	1	-1
5	120	0	2	0
6	120	0	3	+1
7	150	+1	1	-1
8	150	+1	2	0
9	150	+1	3	1

3.3.3 Performance catalítica

A performance de todos os catalisadores à base de carbono provenientes do resíduo de pupunha e funcionalizados de acordo com o planejamento experimental foi avaliada quanto à atividade catalítica na reação de esterificação. Além disso, a densidade de grupos ácidos também foi determinada para cada catalisador.

A atividade dos catalisadores produzidos foi investigada na reação de esterificação entre o ácido acético e o n-propanol nas seguintes condições: 70 °C, razão molar entre os reagentes 3:1 (álcool:ácido) e proporção de catalisador 10% m/m (em função da quantidade de ácido). A reação foi conduzida em frascos Erlenmeyer vedados mantidos sob agitação (150 rpm) e temperatura constantes em um banho maria Dubnoff (NT232, Novatecnica). Alíquotas do meio reacional foram coletadas e filtradas em 2, 4 e 6 h de reação. A conversão de ácido acético nesses pontos foi determinada por meio de titulação com solução de NaOH 0,1 mol/L. As análises foram realizadas em triplicata.

A densidade de grupos $-SO_3H$ foi determinada pelo método de titulação ácido-base, também em triplicata, e de acordo com metodologia apresentada na literatura (LEE, 2013). Assim, 50 mL de uma solução de NaCl (1 mol L⁻¹) foram adicionados a 0,5 g de carbono sulfonado em frascos Erlenmeyer e mantidos sob agitação (150 rpm) em incubadora orbital (TE-421, Tecnal) sob temperatura ambiente por 4 h. Em seguida, os sólidos foram filtrados e uma alíquota de 25 mL foi

titulada com uma solução de NaOH (0,1 mol L⁻¹) padronizada utilizando-se fenolftaleína como indicador. A densidade de SO₃H (N_{SO_3H}) (mmol g⁻¹) foi calculada pela Equação 7:

$$N_{SO_3H} = \frac{V_{NaOH} \cdot M_{NaOH}}{W_{cat}} \quad (7)$$

onde V_{NaOH} é o volume (L) de NaOH gasto, M_{NaOH} , a concentração (mol L⁻¹) de NaOH, e W_{cat} é a massa de catalisador empregada.

3.3.4 Reuso do catalisador

Outra propriedade importante a ser investigada nos catalisadores sólidos ácidos é a reusabilidade. Para isso, o catalisador com a maior atividade catalítica foi empregado em cinco ciclos de reação entre o ácido acético e o n-propanol sob as seguintes condições: 70 °C, razão molar entre os reagentes 2:1 (álcool:ácido) e proporção de catalisador 7,5% m/m (em função da quantidade de ácido). Ao final de cada ciclo com 4 h de duração, o catalisador foi separado por filtração, lavado com acetona e seco em estufa a 105 °C por 24 h para ser reutilizado (ZENG et al., 2014). A conversão do ácido acético foi, então, comparada a cada ciclo.

3.3.5 Caracterização

O catalisador desenvolvido à base de carbono proveniente dos resíduos de pupunha que apresentou a máxima atividade catalítica foi caracterizado quanto à morfologia, estabilidade térmica, estrutura, área superficial, grupos funcionais e estrutura cristalina.

3.3.5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Buscando-se obter informações sobre a morfologia das partículas e a composição elementar do catalisador, um microscópio (Tescan Vega-3 LMU) com espectroscopia por energia dispersiva (EDS) foi utilizado na obtenção das imagens de MEV e do espectro EDS. As amostras de catalisador foram fixadas em suportes

de alumínio com auxílio de uma fita adesiva dupla face de carbono, metalizadas com ouro e, então, analisadas. As imagens foram capturadas usando voltagem de aceleração de 15 kV e magnificações de 500 e 1000 x. Os resultados da composição elementar foram determinados a partir da média de seis medidas em diferentes regiões da amostra de catalisador. Essas análises foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR.

3.3.5.2 Termogravimetria (TGA)

A estabilidade térmica e a degradação do catalisador foram investigadas por análise termogravimétrica (SDT Q600, TA Instruments) no Laboratório de Tecnologia da Madeira da Embrapa Florestas. Cerca de 10 mg de amostra foram aquecidas de 25 a 900 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e atmosfera inerte de N₂ a 50 mL min⁻¹. A massa da amostra foi, então, monitorada em função da temperatura e a curva de termogravimetria derivada (DTG) foi obtida a partir da curva de TGA.

3.3.5.3 Adsorção-dessorção de nitrogênio

A área específica do catalisador foi avaliada por meio de isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a 77 K em um equipamento NOVA 1200e (Quantachrome) e determinada pela equação de BET (BRUNAUER et al., 1938). As análises foram realizadas no Laboratório de Tecnologia da Madeira da Embrapa Florestas.

3.3.5.4 Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A fim de se obter informações sobre os grupos funcionais e confirmar a introdução de grupos -SO₃H, as amostras do catalisador foram analisadas em espectrômetro Nicolet iS50 (Thermo Scientific) com o acessório de refletância total atenuada (ATR). Os espectros foram obtidos com resolução de 4 cm⁻¹, na faixa espectral de 4000 a 650 cm⁻¹. As análises foram realizadas no Laboratório de Tecnologia da Madeira da Embrapa Florestas.

3.3.5.5 Difração de raios-X (DR-X)

A estrutura cristalina do catalisador foi investigada em um difratômetro de raios-X (XRD-7000, Shimadzu) utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 kV e corrente de 20 mA. A leitura de 2θ foi realizada na faixa de 10 a 80° com passo de $0,02^\circ$. A análise foi realizada no Laboratório Multiusuário de Difração e Espalhamento de Raios-X do Departamento de Física (UFPR).

3.4 CINÉTICA DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

3.4.1 Procedimento experimental

As reações de esterificação entre o ácido acético e o n-propanol foram realizadas em células de vidro encamisadas (40 mL de volume reacional) (FIGURA 14) em sistema sob agitação magnética (Fisatom, 715W) e temperatura constante mantida por um banho ultratermostático com circulação externa (Quimis, Q214M).

FIGURA 14 – CÉLULAS UTILIZADAS NA ESTERIFICAÇÃO



FONTE: A autora (2021).

Inicialmente, os reagentes foram pesados em balança analítica, adicionados às células e mantidos sob agitação até que a temperatura de reação fosse atingida. Nesse momento, o catalisador (zircônia sulfatada ou à base de carbono), também previamente pesado, foi adicionado e o tempo de reação passou a ser contabilizado.

Em intervalos de tempo regulares, amostras do meio reacional (cerca de 300 μL) foram coletadas, filtradas, pesadas e tituladas com solução de NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) para quantificação da acidez residual (Equação 8). A quantidade de amostras coletadas ao longo da cinética manteve-se inferior a 10% do volume total, de forma a não provocar variações significativas no volume reacional.

$$\text{Acidez (\%)} = \frac{V_{\text{NaOH}} M_{\text{NaOH}} MM_{\text{AC}}}{m_s} \times 100 \quad (8)$$

Sendo V_{NaOH} o volume de NaOH gasto (mL), M_{NaOH} , a concentração da solução de NaOH utilizada (mol mL^{-1}), MM_{AC} , a massa molar do ácido acético ($60,05 \text{ g mol}^{-1}$) e m_s , a massa de amostra titulada (g).

A partir da acidez do meio, calculou-se a conversão do ácido acético (X_{AC}) (Equação 9) e, por relação estequiométrica, quantificou-se as demais espécies químicas presentes na reação.

$$X_{\text{AC}} = \frac{C_{ac,0} - C_{ac,t}}{C_{ac,0}} \quad (9)$$

Sendo $C_{ac,0}$ a acidez inicial do meio (determinada assim que o catalisador foi adicionado em $t = 0$) e $C_{ac,t}$ a acidez do meio no tempo t .

De forma complementar, experimentos de catálise homogênea foram realizados no mesmo sistema empregando-se H_2SO_4 concentrado (1% m/m em relação à massa de ácido acético adicionada ao reator) como catalisador (considerou-se que sua contribuição para a acidez do meio manteve-se constante ao longo da reação, logo a variação na acidez foi atribuída ao consumo de ácido acético). As reações homogêneas foram conduzidas em diferentes temperaturas (60, 70 e 80 $^\circ\text{C}$), com agitação constante e razão molar dos reagentes 1:1 e 3:1 (n-propanol:ácido acético).

Uma resina comercial de troca catiônica ácida (Amberlyst-15) também foi utilizada na catálise da reação de esterificação realizada a 80 $^\circ\text{C}$, razão molar de n-propanol para ácido acético de 3:1 e proporção de catalisador de 10% m/m.

Além disso, uma reação de esterificação controle, sem adição de catalisador, foi realizada com a finalidade de investigar a ocorrência de autocatálise.

A reação foi conduzida sob as condições mais favoráveis à conversão de ácido acético dentro da faixa de operação estudada ($T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ e razão molar de n-propanol para ácido acético 3:1).

3.4.2 Efeitos de transferência de massa

Inicialmente, foram realizados experimentos com o intuito de avaliar os efeitos de resistência à transferência de massa externa e interna sobre a conversão do ácido acético, tanto para a zircônia sulfatada quanto para o catalisador à base de carbono.

No reator em batelada, a transferência de massa externa está diretamente relacionada à hidrodinâmica da mistura reacional e é determinada pela velocidade de agitação (HAMERSKI et al., 2020). Assim, reações foram conduzidas variando-se a velocidade de agitação (100, 300 e 500 rpm), enquanto os demais parâmetros foram mantidos constantes. O efeito da transferência de massa externa também foi avaliado em diferentes temperaturas empregando-se o critério de Mears (C_M) definido pela Equação (10):

$$C_M = \frac{r_{AC,OBS} \times \rho_L \times R_P \times n}{k_C \times C_{AC}} \quad (10)$$

onde $r_{AC,OBS}$ é o valor experimental da taxa de reação em dado tempo, n , a ordem da reação, ρ_L , a densidade da mistura reacional líquida (g cm^{-3}), R_P , o raio da partícula do catalisador (cm), C_{AC} , concentração de ácido acético na mistura reacional líquida (mol cm^{-3}) e k_C é o coeficiente de transferência de massa (cm s^{-1}). Para um sistema de reação com C_M menor que 0,15, os efeitos de transferência de massa externa podem ser negligenciados (FOGLER, 2006).

O coeficiente de transferência de massa (k_C) para um reator em batelada bem agitado foi estimado conforme a Equação (11) apresentada por Hamerski et al. (2020):

$$k_C = \frac{D_{AC,M}}{R_P} + 0,31 \times \left[\frac{\mu_M}{\rho_C \times D_{AC,M}} \right]^{-\frac{2}{3}} \times \left[\frac{(\rho_C - \rho_L) \times \mu_M \times g}{\rho_C^2} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (11)$$

onde $D_{AC,M}$ é a difusividade do ácido acético na mistura reacional líquida ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), μ_M , a viscosidade da mistura reacional ($\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$), ρ_C , a densidade do catalisador sólido (g cm^{-3}) e g é a aceleração da gravidade (cm s^{-2}).

Já a difusividade ($D_{AC,M}$) foi estimada utilizando a Equação (12) proposta por Perkins e Geankoplis para misturas líquidas multicomponentes (GREEN; SOUTHARD, 2019):

$$D_{AC,M} \times \mu_M^{0,8} = \sum_{j=1}^n x_j \times D_{AC,j} \times \mu_j^{0,8} \quad (12)$$

onde $D_{AC,j}$ é o coeficiente de difusão binário diluído do ácido acético no componente j (n-propanol, acetato de n-propila e água, estimados pela equação de Wilke-Chang) ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), x_j , a fração molar das espécies j e μ_j é a viscosidade das espécies j ($\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$).

Para investigar o efeito da transferência de massa interna, reações foram conduzidas variando-se o tamanho de partícula do catalisador (125–180 μm , 180–250 μm e >250 μm) enquanto os demais parâmetros foram mantidos constantes. O critério de Weisz-Prater (C_{WP}) também foi usado para avaliar a resistência à transferência de massa interna conforme definido pela Equação (13) (SERT et al., 2013):

$$C_{WP} = \frac{r_{AC,OBS} \times \rho_C \times R_P^2}{D_{EF} \times C_{AC}} \quad (13)$$

onde D_{EF} é a difusividade efetiva do ácido acético ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$). Se $C_{WP} < 1$, a resistência à transferência de massa interna pode ser negligenciada.

3.4.3 Cinética da reação catalisada por zircônia sulfatada

Baseando-se no que é apresentado na literatura (MALLAIAH; REDDY, 2015; KHUDSANGE; WASEWAR, 2018), diferentes condições experimentais foram empregadas nos ensaios cinéticos, a fim de investigar o efeito desses parâmetros sobre a reação de esterificação. A influência da temperatura foi avaliada a 60, 70 e

80 °C, fixando-se a razão molar inicial dos reagentes *n*-propanol:ácido acético (3:1) e a proporção de catalisador (10% m/m, em função da massa de ácido acético adicionada ao reator). Já a influência da proporção de catalisador foi avaliada a 5, 7,5 e 10% m/m (em função da massa de ácido acético), fixando-se a temperatura (70 °C) e a razão molar álcool:ácido (3:1). Finalmente, manteve-se a temperatura (70 °C) e a proporção de catalisador (10% m/m) variando-se a razão molar álcool:ácido em 1:1, 2:1 e 3:1. O efeito da velocidade de agitação também foi avaliado entre 100 e 500 rpm. As condições experimentais dos ensaios realizados são apresentadas na TABELA 6.

TABELA 6 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA A REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR ZIRCÔNIA SULFATADA

Ensaio	Temperatura (°C)	Razão molar álcool:ácido acético	Proporção de catalisador (% m/m)	Agitação (rpm)
1	60	3:1	10	500
2	70	3:1	10	500
3	80	3:1	10	500
4	70	1:1	10	500
5	70	2:1	10	500
6	70	3:1	5	500
7	70	3:1	7,5	500
8	70	3:1	10	100
9	70	3:1	10	300

3.4.4 Cinética da reação catalisada por sólido à base de carbono sulfonado

O catalisador à base de carbono sulfonado proveniente do resíduo da pupunha com maior atividade catalítica foi empregado nas cinéticas de esterificação entre o ácido acético e o *n*-propanol em diferentes condições. Esses experimentos foram conduzidos a partir de um planejamento experimental 2^3 + pontos centrais em intervalos semelhantes aos apresentados no estudo da zircônia sulfatada: temperaturas entre 60 e 80 °C, razão molar dos reagentes entre 1:1 e 3:1 e proporção de catalisador entre 5 e 10% m/m (TABELA 7).

TABELA 7 – FATORES E NÍVEIS UTILIZADOS NO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

	-1	0	+1
Temperatura da reação (°C)	60	70	80
Proporção de catalisador (% m/m)	5	7,5	10
Razão álcool: ácido	1:1	2:1	3:1

Experimentos adicionais também foram realizados para avaliar isoladamente os efeitos de temperatura, razão molar inicial dos reagentes, proporção de catalisador e velocidade de agitação. As condições reacionais são apresentadas na TABELA 8.

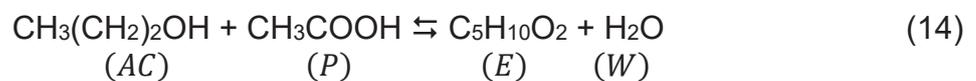
TABELA 8 – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL ($2^3 + 3$ PONTOS CENTRAIS) E CONDIÇÕES REACIONAIS EXTRAS EMPREGADAS NAS CINÉTICAS COM CATALISADOR À BASE DE CARBONO

Ensaio	Temperatura (°C)	Proporção de catalisador (% m/m)	Razão álcool:ácido	Velocidade de agitação (rpm)
1	60 (-1)	5 (-1)	1:1 (-1)	500
2	80 (+1)	5 (-1)	1:1 (-1)	500
3	60 (-1)	10 (+1)	1:1 (-1)	500
4	80 (+1)	10 (+1)	1:1 (-1)	500
5	60 (-1)	5 (-1)	3:1 (+1)	500
6	80 (+1)	5 (-1)	3:1 (+1)	500
7	60 (-1)	10 (+1)	3:1 (+1)	500
8	80 (+1)	10 (+1)	3:1 (+1)	500
9*	70 (0)	7,5 (0)	2:1 (0)	500
10*	70 (0)	7,5 (0)	2:1 (0)	500
11*	70 (0)	7,5 (0)	2:1 (0)	500
12**	70	10	1:1	500
13**	60	10	2:1	500
14**	60	7,5	1:1	500
16***	70	7,5	2:1	300
17***	70	7,5	2:1	100

*Ponto central; **Experimentos extras; ***Efeito da agitação externa

3.4.5 Estimativa dos parâmetros cinéticos

A reação de esterificação utilizada na síntese do acetato de n-propila a partir do ácido acético e do n-propanol é apresentada na Equação (14):



onde *AC*, *P*, *E* e *W* representam ácido acético, n-propanol, acetato de n-propila e água, respectivamente.

Já o balanço molar para a reação catalítica heterogênea no reator em batelada é dado pela seguinte equação (FOGLER, 2006):

$$\frac{dX_{AC}}{dt} = \frac{W_{cat}}{N_{AC,0}} (-r_{AC}) \quad (15)$$

onde X_{AC} é a razão entre o número de mols reagidos e alimentados de ácido acético (conversão), t é o tempo, W_{cat} , a massa de catalisador, $N_{AC,0}$ é o número de mols de ácido acético inicialmente alimentados no reator e r_A , a taxa de reação.

A determinação das equações das taxas de reação a serem substituídas na Equação (15) e avaliação dos mecanismos reacionais foram realizadas empregando-se cinco modelos matemáticos: Pseudo-homogêneo irreversível, Pseudo-homogêneo reversível, Langmuir-Hinshelwood sítio duplo, Eley-Rideal com ácido acético adsorvido e Eley-Rideal com *n*-propanol adsorvido.

Considerando-se que as transferências de massa externa e interna não são limitantes para a reação avaliada, as etapas de difusão não são incluídas na velocidade global da reação, sendo descrita apenas pelas etapas de adsorção, reação na superfície e dessorção.

Segundo o modelo pseudo-homogêneo, as etapas de adsorção e dessorção podem ser negligenciadas. Assim, as taxas de reação ($-r_{AC}$) irreversível e reversível são apresentadas nas Equações (16) e (17), respectivamente:

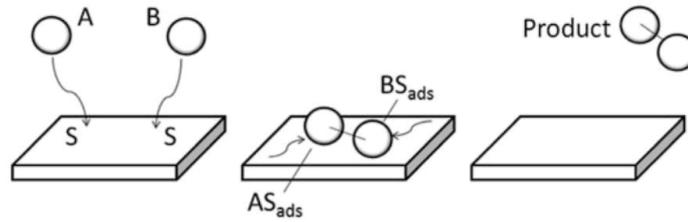
$$(-r_{AC}) = k_1 C_{AC} C_P \quad (16)$$

$$(-r_{AC}) = k_1 C_{AC} C_P - k_2 C_E C_W \quad (17)$$

onde k_1 é a constante de velocidade da reação direta, k_2 , a constante de velocidade da reação inversa, C_{AC} , C_P , C_E e C_W são as concentrações de ácido acético, *n*-propanol, éster e água, respectivamente.

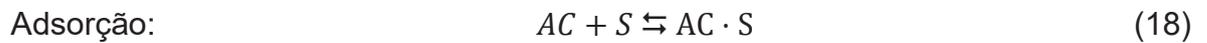
Dentre os modelos de reação na superfície, o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood de sítio duplo assume que os reagentes são adsorvidos em diferentes sítios livres da superfície do catalisador e, então, reagem na superfície gerando o produto, que é dessorvido (FIGURA 15).

FIGURA 15 – REPRESENTAÇÃO DO MECANISMO DE LANGMUIR-HINSHELWOOD



FONTE: Liang et al. (2014)

Para esse modelo, a reação química foi considerada a etapa limitante e o mecanismo proposto é apresentado nas Equações 18 a 22:



onde S representa um sítio ativo vazio e $\cdot S$, uma espécie adsorvida ao sítio.

As leis de velocidade para as etapas apresentadas nas Equações 23 a 27 são respectivamente:

$$(r_{AC})_{AD} = k_{AD}^{AC} C_{AC} C_S - k_D^{AC} C_{AC \cdot S} \quad (23)$$

$$(r_P)_{AD} = k_{AD}^P C_P C_S - k_D^P C_{P \cdot S} \quad (24)$$

$$(-r_{AC})_{RS} = k_1' C_{AC \cdot S} C_{P \cdot S} - k_2 C_{E \cdot S} C_{W \cdot S} \quad (25)$$

$$(r_E)_D = k_D^E C_{E \cdot S} - k_{AD}^E C_E C_S \quad (26)$$

$$(r_W)_D = k_D^W C_{W \cdot S} - k_{AD}^W C_W C_S \quad (27)$$

onde k_{AD} representa a constante de velocidade de adsorção e k_D , a constante de velocidade de dessorção.

Sabendo-se que as constantes de equilíbrio são a razão entre a velocidade da reação direta e a velocidade da reação inversa, tem-se:

$$K_{AC} = \frac{k_{AD}^{AC}}{k_D^{AC}} \quad (28)$$

$$K_P = \frac{k_{AD}^P}{k_D^P} \quad (29)$$

$$K_{EQ} = \frac{k_{1'}}{k_2} \quad (30)$$

$$K_E = \frac{1}{K_D^E} = \frac{k_{AD}^E}{k_D^E} \quad (31)$$

$$K_W = \frac{1}{K_D^W} = \frac{k_{AD}^W}{k_D^W} \quad (32)$$

onde K_{AC} , K_P , K_E e K_W são as constantes de equilíbrio de adsorção e K_{EQ} , a constante de equilíbrio para a reação na superfície.

Reescrevendo as leis de velocidade substituindo-se as constantes de equilíbrio, tem-se:

$$\frac{(r_{AC})_{AD}}{k_{AD}^{AC}} = C_{AC} C_S - \frac{C_{AC \cdot S}}{K_{AC}} \quad (33)$$

$$\frac{(r_P)_{AD}}{k_{AD}^P} = C_P C_S - \frac{C_{P \cdot S}}{K_P} \quad (34)$$

$$\frac{(-r_{AC})_{RS}}{k_{1'}} = C_{AC \cdot S} C_{P \cdot S} - \frac{C_{E \cdot S} C_{W \cdot S}}{K_{EQ}} \quad (35)$$

$$\frac{(r_E)_D}{k_D^E} = C_{E \cdot S} - K_E C_S C_E \quad (36)$$

$$\frac{(r_W)_D}{k_D^W} = C_{W \cdot S} - K_W C_S C_W \quad (37)$$

Considerou-se que a reação na superfície é a etapa limitante e, assim, as constantes de velocidade de adsorção e de dessorção são muito grandes em

comparação com a constante de velocidade (ou seja, $r_{AD}/k_{AD} \approx 0$ e $r_D/k_D \approx 0$). Utilizando essa aproximação as seguintes relações foram obtidas:

$$C_{AC \cdot S} = K_{AC} C_{AC} C_S \quad (38) \qquad C_{P \cdot S} = K_P C_P C_S \quad (39)$$

$$C_{E \cdot S} = K_E C_E C_S \quad (40) \qquad C_{W \cdot S} = K_W C_W C_S \quad (41)$$

Substituindo as Equações 38 a 41 na Equação (35), tem-se:

$$\frac{(-r_{AC})_{RS}}{k_1'} = C_S^2 \left(K_{AC} C_{AC} K_P C_P - \frac{K_E C_E K_W C_W}{K_{EQ}} \right) \quad (42)$$

A concentração de sítios vazios (C_S) foi determinada pelo balanço de sítios, que considera que o total de sítios (C_T) é dado pela soma de sítios vazios e sítios ocupados pelas espécies químicas que interagem com os sítios:

$$C_T = C_S + C_{AC \cdot S} + C_{P \cdot S} + C_{E \cdot S} + C_{W \cdot S} \quad (43)$$

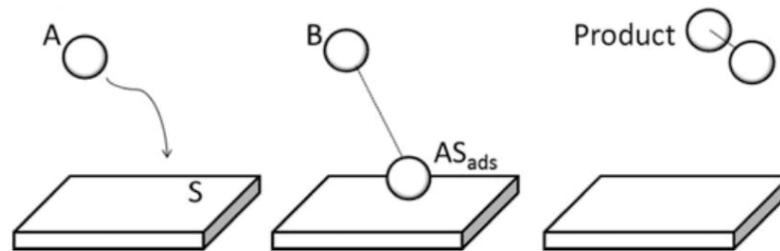
$$C_T = C_S + K_{AC} C_{AC} C_S + K_P C_P C_S + K_E C_E C_S + K_W C_W C_S \quad (44)$$

Isolando C_S na Equação (44), substituindo na Equação (42) e considerando que k_1 representa $k_1' C_T^2$, obteve-se a lei de velocidade da reação de acordo com o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood:

$$(-r_{AC})_{RS} = k_1 \left[\frac{K_{AC} C_{AC} K_P C_P - \frac{K_E C_E K_W C_W}{K_{EQ}}}{(1 + K_{AC} C_{AC} + K_P C_P + K_E C_E + K_W C_W)^2} \right] \quad (45)$$

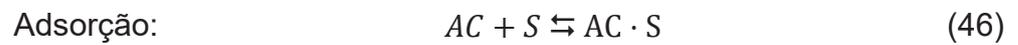
O mecanismo de Eley-Rideal assume que apenas um dos reagentes é adsorvido e, então, reage com uma molécula livre para formar o produto, que é desorvido da superfície (FIGURA 16). Sendo assim, considerou-se, inicialmente, que apenas moléculas de ácido acético foram adsorvidas na superfície catalítica, enquanto as moléculas de n-propanol permaneceram livres. Em seguida, considerou-se que apenas moléculas de n-propanol foram adsorvidas, enquanto as de ácido acético permaneceram livres.

FIGURA 16 – REPRESENTAÇÃO DO MECANISMO DE ELEY-RIDEAL



FONTE: Liang et al. (2014)

Para o ácido acético adsorvido, o mecanismo proposto é representado nas Equações 46 a 48:



Assim, as leis de velocidade para cada etapa foram definidas como:

$$(r_{AC})_{AD} = k_{AD}^{AC} C_{AC} C_S - k_D^{AC} C_{AC \cdot S} \quad (49)$$

$$(-r_{AC})_{RS} = k_{1'} C_{AC \cdot S} C_P - k_2 C_{E \cdot S} C_W \quad (50)$$

$$(r_E)_D = k_D^E C_{E \cdot S} - k_{AD}^E C_E C_S \quad (51)$$

Reescrevendo-as de forma a evidenciar as constantes de equilíbrio, tem-se:

$$\frac{(r_{AC})_{AD}}{k_{AD}^{AC}} = C_{AC} C_S - \frac{C_{AC \cdot S}}{K_{AC}} \quad (52)$$

$$\frac{(-r_{AC})_{RS}}{k_{1'}} = C_{AC \cdot S} C_P - \frac{C_{E \cdot S} C_W}{K_{EQ}} \quad (53)$$

$$\frac{(r_E)_D}{k_D^E} = C_{E \cdot S} - K_E C_E C_S \quad (54)$$

A etapa de reação na superfície foi definida como a etapa limitante, então $r_{AD}/k_{AD} \approx 0$ e $r_D/k_D \approx 0$. Empregando essa aproximação, as seguintes relações foram obtidas:

$$C_{AC \cdot S} = K_{AC} C_{AC} C_S \quad (55)$$

$$C_{E \cdot S} = K_E C_E C_S \quad (56)$$

Substituindo as Equações (55) e (56) na Equação (53), tem-se:

$$\frac{(-r_{AC})_{RS}}{k_1'} = C_S K_{AC} \left(C_{AC} C_P - \frac{K_E C_E C_W}{K_{AC} K_{EQ}} \right) \quad (57)$$

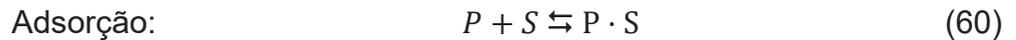
E o balanço de sítios é dado por:

$$C_T = C_S + K_{AC} C_{AC} C_S + K_E C_E C_S \quad (58)$$

Isolando C_S , substituindo na Equação (57) e considerando que k_1 representa $k_1' C_T$, obteve-se a lei de velocidade da reação de acordo com o mecanismo de Eley-Rideal com ácido acético adsorvido:

$$(-r_{AC})_{RS} = k_1 K_{AC} \frac{\left(C_{AC} C_P - \frac{K_E C_E C_W}{K_{AC} K_{EQ}} \right)}{1 + K_{AC} C_{AC} + K_E C_E} \quad (59)$$

Já o mecanismo proposto para o modelo de Eley-Rideal com n-propanol adsorvido é apresentado nas Equações 60 a 62:



As leis de velocidade para cada etapa são:

$$(r_P)_{AD} = k_{AD}^P C_P C_S - k_D^P C_{P \cdot S} \quad (63)$$

$$(-r_{AC})_{RS} = k_1' C_{AC} C_{P \cdot S} - k_2 C_{E \cdot S} C_W \quad (64)$$

$$(r_E)_D = k_D^E C_{E \cdot S} - k_{AD}^E C_E C_S \quad (65)$$

Reescrevendo-as para evidenciar as constantes de equilíbrio, tem-se:

$$\frac{(r_P)_{AD}}{k_{AD}^P} = C_P C_S - \frac{C_{P \cdot S}}{K_P} \quad (66)$$

$$\frac{(-r_{AC})_{RS}}{k_{1'}} = C_{AC} C_{P \cdot S} - \frac{C_{E \cdot S} C_W}{K_{EQ}} \quad (67)$$

$$\frac{(r_E)_D}{k_D^E} = C_{E \cdot S} - K_E C_E C_S \quad (68)$$

Aplicando-se a aproximação $r_{AD}/k_{AD} \approx 0$ e $r_D/k_D \approx 0$ para a reação na superfície como etapa limitante:

$$C_{P \cdot S} = K_P C_P C_S \quad (69)$$

$$C_{E \cdot S} = K_E C_E C_S \quad (70)$$

Substituindo na Equação (67), tem-se:

$$\frac{(-r_{AC})_{RS}}{k_{1'}} = C_S K_P \left(C_{AC} C_P - \frac{K_E C_E C_W}{K_P K_{EQ}} \right) \quad (71)$$

O balanço de sítios é dado por:

$$C_T = C_S + K_P C_P C_S + K_E C_E C_S \quad (72)$$

Isolando C_S , substituindo na Equação (71) e considerando que k_1 representa $k_{1'} C_T$, obteve-se a lei de velocidade de acordo com o mecanismo de Eley-Rideal com n-propanol adsorvido:

$$(-r_{AC})_{RS} = k_1 K_P \frac{\left(C_{AC} C_P - \frac{K_E C_E C_W}{K_P K_{EQ}} \right)}{1 + K_P C_P + K_E C_E} \quad (73)$$

A concentração das espécies no reator após uma conversão X_{AC} ter sido atingida foi determinada a partir de relações estequiométricas e são apresentadas nas Equações 74 a 77:

$$C_{AC} = \frac{N_{AC,0} (1 - X_{AC})}{V_0} = C_{AC,0} (1 - X_{AC}) \quad (74)$$

$$C_P = C_{AC,0} (\Theta - X_{AC}) \quad (75)$$

$$C_E = C_W = C_{AC,0} X_{AC} \quad (76)$$

$$C_{to} = C_{AC,0} (1 + \Theta) \quad (77)$$

onde V_0 é o volume reacional (constante ao longo da reação), Θ é a razão entre o número de mols alimentados de *n*-propanol e de ácido acético ($N_{P,0}/N_{AC,0}$) e C_{to} é a concentração total da reação.

Entretanto, buscando-se considerar a não idealidade da reação em fase líquida, as concentrações de reagentes e produtos foram substituídas pelas atividades dos componentes. Assim, as leis de velocidade a serem aplicadas ao balanço molar do reator e escritas em função da atividade são apresentadas na TABELA 9.

TABELA 9 – EQUAÇÕES DE TAXAS DE REAÇÃO EM FUNÇÃO DE ATIVIDADE PARA DIFERENTES MECANISMOS

Mecanismo	Taxa de reação
Pseudo-homogêneo – irreversível	$-r_{AC} = k_1 a_{AC} a_P$
Pseudo-homogêneo – reversível	$-r_{AC} = k_1 \left(a_{AC} a_P - \frac{a_E a_W}{K_{EQ}} \right)$
Langmuir-Hinshelwood – sítio duplo	$-r_{AC} = k_1 \frac{\left(K_{AC} a_{AC} K_P a_P - \frac{K_E a_E K_W a_W}{K_{EQ}} \right)}{\left(1 + K_{AC} a_{AC} + K_P a_P + K_E a_E + K_W a_W \right)^2}$
Eley-Rideal – ácido acético adsorvido	$-r_{AC} = k_1 K_{AC} \frac{\left(a_{AC} a_P - \frac{K_E a_E a_W}{K_{AC} K_{EQ}} \right)}{1 + K_{AC} a_{AC} + K_E a_E}$
Eley-Rideal – <i>n</i> -propanol adsorvido	$-r_{AC} = k_1 K_P \frac{\left(a_{AC} a_P - \frac{K_E a_E a_W}{K_P K_{EQ}} \right)}{1 + K_P a_P + K_E a_E}$

k_1 = constante de velocidade da reação direta ($\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$); a_{AC} , a_P , a_E , a_W = atividade do ácido acético, *n*-propanol, éster e água, respectivamente; K_{EQ} = constante de equilíbrio da reação na superfície; K_{AC} , K_P , K_E , K_W = constantes de equilíbrio de adsorção dos componentes.

A atividade de uma espécie i é definida como $a_i = \gamma_i x_i$, sendo γ_i o coeficiente de atividade da espécie i na fase líquida e x_i a fração molar da espécie i . Os coeficientes de atividade das espécies na mistura reacional foram calculados empregando-se o modelo termodinâmico NRTL apresentado nas Equações 78-80 (KORETSKY, 2013):

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ji} x_j G_{ji}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{ki}} + \sum_{j=1}^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{r=1}^n \tau_{ij} x_r G_{rj}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{kj}} \right) \quad (78)$$

$$\tau_{ji} = \frac{\Delta g_{ji}}{RT} \quad (79)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (80)$$

sendo τ_{ij} parâmetros de interação binária e α_{ij} parâmetros entrópicos relacionados a não-aleatoriedade da mistura. Os dados termodinâmicos do modelo NRTL foram obtidos da literatura (OKASINSKI; DOHERTY, 2000).

Já a constante de equilíbrio (K_{EQ}) foi calculada pela Equação (81):

$$K_{EQ} = \frac{a_{AC,EQ} \times a_{P,EQ}}{a_{E,EQ} \times a_{W,EQ}} = \left(\frac{x_{AC,EQ} \times x_{P,EQ}}{x_{E,EQ} \times x_{W,EQ}} \right) \times \left(\frac{\gamma_{AC,EQ} \times \gamma_{P,EQ}}{\gamma_{E,EQ} \times \gamma_{W,EQ}} \right) \quad (81)$$

onde $a_{i,EQ}$ é a atividade dos componentes i (ácido acético, n -propanol, éster e água) no equilíbrio; $x_{i,EQ}$ é a fração molar das espécies i no equilíbrio e $\gamma_{i,EQ}$, o coeficiente de atividade das espécies i no equilíbrio.

A partir da constante de equilíbrio, a entalpia da reação (ΔH^o) foi determinada pela Equação de Van't Hoff (Equação 82) assumindo-a constante no intervalo de temperatura (T) estudado.

$$\frac{d \ln (K_{EQ})}{dT} = \frac{\Delta H^o}{R T^2} \quad (82)$$

O efeito da temperatura (T) sobre o sistema reacional foi avaliado pelas constantes cinéticas (k_i) utilizando a equação de Arrhenius (Equação 83) e

constantes de equilíbrio de adsorção (K_i) utilizando a equação de Van't Hoff (Equação 84):

$$k_i = k_{0,i} \exp\left(-\frac{E_{A,i}}{R} \times \frac{1}{T}\right) \quad (83)$$

$$K_i = K_{0,i} \exp\left[-\frac{\Delta H_{AD,i}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15}\right)\right] \quad (84)$$

onde k_i é a constante de velocidade i (reação direta k_1 e reação inversa k_2); $k_{0,i}$, $K_{0,i}$, os fatores pré-exponenciais; $E_{A,i}$ é o parâmetro de energia de ativação; K_i é a constante de equilíbrio de adsorção de i (ácido acético, n-propanol, éster e água), $\Delta H_{AD,i}$ é a entalpia de adsorção e R é a constante universal dos gases ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$).

Finalmente, os parâmetros dos diferentes modelos (k_0 , E_A e K_i) foram ajustados aos dados experimentais obtidos entre 60 e 80 °C de forma a minimizar a soma dos quadrados dos resíduos (SQR) – função objetivo apresentada na Equação 85:

$$SQR = \sum_j^{N_{OBS}} (X_j^{exp} - X_j^{calc})^2 \quad (85)$$

onde N_{OBS} é o número de pontos experimentais, e X_j^{exp} e X_j^{calc} são as conversões de ácido acético experimentais e calculadas, respectivamente. Os modelos cinéticos foram avaliados pelo software livre Scilab 6.1 por meio de um algoritmo de otimização paramétrica; a função “ode” foi utilizada na solução das equações diferenciais e a sub-rotina “fminsearch” foi empregada na otimização da função objetivo.

Os parâmetros dos modelos foram determinados de forma que se ajustassem a todos os conjuntos de dados experimentais em diversas condições reacionais, uma vez que, no contexto de projetos de reatores, o modelo cinético deve ser válido para uma faixa relativamente ampla de operação. As exceções foram o conjunto de dados obtidos a 70 °C, razão molar dos reagentes 3:1 e proporção de $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ de 10% m/m e o conjunto de dados obtidos a partir das condições do ponto central na reação empregando catalisador à base de carbono,

os quais foram utilizados para validação do modelo cinético, sendo que os erros foram calculados em relação a eles.

A fim de avaliar a qualidade dos ajustes, o Erro Médio Relativo (MRE) e a Raiz do Erro Quadrático Médio (RMSD) foram calculados para cada modelo conforme a Equação 86 e Equação 87, respectivamente:

$$MRE(\%) = \frac{\sum_j^{N_{OBS}} \left| \frac{X_j^{exp} - X_j^{calc}}{X_j^{exp}} \right|}{N_{OBS}} \times 100 \quad (86)$$

$$RMSD(\%) = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_j^{N_{OBS}} (X_j^{exp} - X_j^{calc})^2}{N_{OBS}}} \quad (87)$$

Além disso, buscando-se avaliar qual modelo melhor representa o mecanismo de reação da esterificação estudada, os testes estatísticos F-Fischer (F) (Equação 88) e Critério de Informação Akaike (AIC) (Equação 89) (MOLINERO et al., 2014) também foram aplicados.

$$F = \frac{\frac{\sum_j^{N_{OBS}} (X_j^{calc})^2}{N_p}}{\frac{SQR}{N_{OBS} - N_p}} \times 100 \quad (88)$$

$$AIC = N_p \times \ln\left(\frac{SQR}{N_{OBS}}\right) + 2 \times N_p \times \left(1 + \frac{N_p + 1}{N_{OBS} - N_p - 1}\right) \quad (89)$$

Onde N_p é o número de parâmetros ajustados no modelo avaliado.

3.5 ESTERIFICAÇÃO ASSISTIDA POR PERVAPORAÇÃO

Os ensaios de intensificação das reações entre ácido acético e n-propanol, bem como a produção das membranas hidrofílicas de poli (vinil) álcool (PVA) foram realizados no Laboratório Emultec (UFPR).

3.5.1 Preparo das membranas

As membranas de PVA utilizadas nos ensaios de pervaporação foram produzidas pela técnica de espalhamento de acordo com a metodologia apresentada por Karp et al., (2018).

Inicialmente, o PVA foi pesado e dissolvido em água destilada aquecida, de forma a se obter uma solução de 5% (m/v). A solução foi mantida em banho maria (Quimis) e sob constante agitação mecânica (Fisatom, 711S) até que atingisse 85 °C, temperatura considerada ótima para a reticulação. Nesse momento, adicionou-se o reticulante dimetilureia (DMU) na proporção de 40% (m/m) em relação à massa de PVA previamente dissolvido em água quente. A solução foi, então, mantida sob as mesmas condições de agitação e temperatura por 40 min. Ao final da reticulação, a solução foi pesada e a quantidade de água, corrigida, de forma a repor a quantidade perdida por evaporação. Cerca de 30 g de solução foram vertidas em placas de acrílico (12 x 12 cm) e sobre elas colocou-se um papel filtro tratado com silicone com a função de suporte poroso. Por fim, as membranas foram secas a 30 °C por 24 h em estufa de circulação forçada, retiradas das placas e mantidas em condição ambiente.

Antes de serem empregadas nos ensaios de pervaporação, as membranas foram recortadas em formato circular, de acordo com o tamanho da célula de permeação (cerca de 8 cm de diâmetro), e mantidas por cerca de 12 h em uma solução contendo os reagentes a serem utilizados. Esse acondicionamento buscou evitar o rompimento da membrana quando a pervaporação tivesse início e, também, facilitar o alcance do regime estacionário durante o processo.

3.5.2 Caracterização das membranas

Inicialmente, as membranas de PVA foram avaliadas de forma subjetiva, tátil e visualmente, de forma a evitar que filmes não homogêneos (contendo bolhas, rachaduras ou partículas não solubilizadas) e filmes não aderidos completamente ao suporte poroso fossem utilizados nos ensaios de pervaporação.

A espessura das membranas foi determinada com auxílio de um micrômetro digital (Mitutoyo). Foram realizadas 10 medidas em posições aleatórias em 3

diferentes membranas e a espessura foi definida pela média aritmética dessas medições.

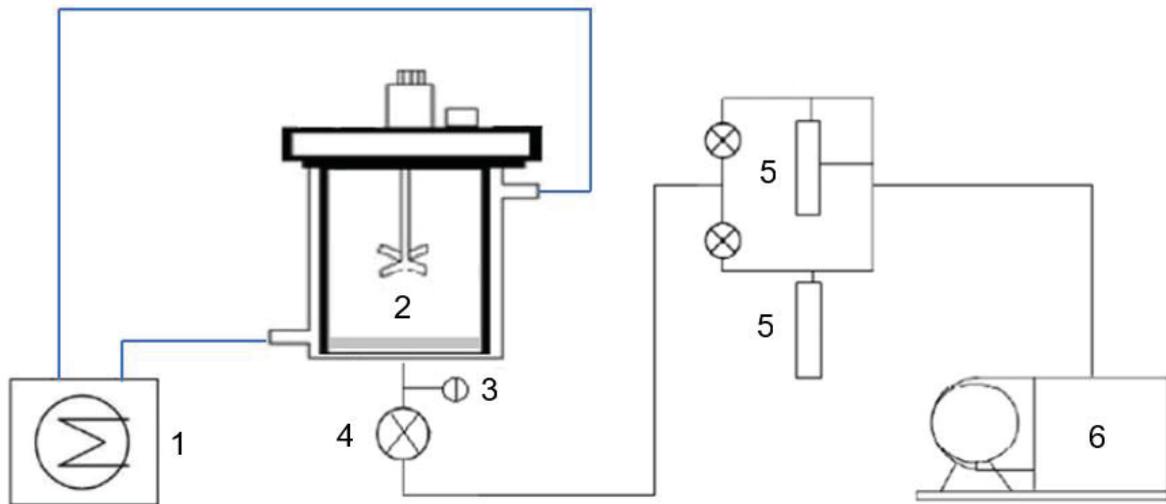
A espessura da camada densa e a morfologia das membranas (superfície e seção transversal) foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura (Vega3 Tescan) no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR. Amostras dos filmes foram fixadas com fita de carbono em suportes de alumínio e metalizadas com ouro. As imagens foram capturadas usando voltagem de aceleração de 15 kV, magnificação de 1000 x para a micrografia de superfície e magnificações de 500 x e 1000 x para as micrografias da seção transversal.

3.5.3 Condições experimentais

Na unidade de pervaporação utilizada (FIGURA 17), a reação de esterificação foi conduzida em uma célula de permeação encamisada (90 cm de diâmetro x 60 cm de altura) com membrana de 50 cm² de área efetiva. A temperatura foi mantida por um banho ultratermostático com circulação (Quimis) (2) e a agitação ocorreu mecanicamente (Fisatom). Uma bomba de vácuo (Edwards, RV12) (6) foi empregada para aplicar vácuo na corrente de permeado, promovendo o gradiente de potencial químico através da membrana. O vácuo foi controlado por uma válvula agulha (4) e monitorado por um vacuômetro digital (Instrutherm, VDR-920) (3). O permeado foi coletado em um *coldtrap* imerso em nitrogênio líquido (5).

Buscando-se avaliar o efeito da pervaporação empregando uma membrana hidrofílica de PVA sobre as conversões da reação, cinéticas de esterificação foram conduzidas sem excesso de reagentes, com razão molar n-propanol:ácido acético 1:1, agitação de 500 rpm e em diferentes temperaturas (60, 70 e 80 °C). O catalisador empregado foi H₂SO₄ (1% m/m), adicionado assim que os reagentes atingiram a temperatura determinada. Com a adição do catalisador, a reação teve início e a bomba de vácuo foi ligada, dando início também à pervaporação. Amostras do meio reacional foram coletadas ao longo de 8 h a fim de determinar a acidez, por titulação com 0,1 M NaOH. Amostras acumuladas de permeado foram submetidas à determinação de teor de água por titulação de Karl Fischer (KF).

FIGURA 17 – REPRESENTAÇÃO DA UNIDADE DE PERVAPORAÇÃO: (1) BANHO ULTRATERMOSTÁTICO; (2) MÓDULO DE MEMBRANA; (3) VACUÔMETRO; (4) VÁLVULA AGULHA; (5) COLD TRAP; (6) BOMBA DE VÁCUO



FONTE: Adaptado de Dusi (2018).

As análises de Karl Fischer foram realizadas na Central Analítica das Usinas Piloto (UFPR) utilizando um titulador volumétrico KF (Mettler Toledo, V30), metanol seco e reagente de Karl Fischer.

O fluxo total de permeado (J) foi determinado ao longo do processo de pervaporação e calculado pela Equação 90:

$$J = \frac{m_p}{S \times t} \quad (90)$$

sendo m_p a massa de permeado (em estado estacionário), S , a área da membrana e t , o tempo.

Cinéticas de esterificação convencionais (sem pervaporação) também foram conduzidas na mesma unidade experimental e sob as mesmas condições (catalisador H_2SO_4 1% m/m; razão molar dos reagentes 1:1; 500 rpm; 60 e 70 °C) a fim de avaliar as conversões de ácido acético alcançadas.

3.5.4 Permeabilidade preferencial aos componentes puros

Com o objetivo de investigar a permeabilidade da membrana hidrofílica de PVA aos componentes da reação e sua seletividade, ácido acético, n-propanol e

água foram submetidos separadamente à pervaporação nas diferentes temperaturas de reação empregadas.

Cerca de 80 mL de cada componente foram adicionados à célula de permeação, mantidos sob agitação de 500 rpm, temperatura constante (60 e 70 °C) e pervaporados por 2 h. A pressão no permeado (vácuo) foi determinada durante o experimento. Atingido o estado estacionário, a quantidade de permeado acumulada no *coldtrap* foi pesada a cada 30 min e o fluxo médio de permeação de cada componente puro foi determinado.

A seletividade ideal da membrana ($\beta_{i/j}$), definida pela razão entre os coeficientes de permeabilidades (P_i) ou permeâncias ($P'_i = P_i/l$) dos componentes, foi calculada utilizando a Equação (91) (JYOTI et al., 2015):

$$\beta_{i/j} = \frac{P_i/l}{P_j/l} = \frac{\frac{J_i}{(x_i \gamma_i P_i^{sat} - y_i P^p)}}{\frac{J_j}{x_j \gamma_j P_j^{sat} - y_j P^p}} \quad (91)$$

onde l representa a espessura da camada densa da membrana (dm), x e y representam frações molares na alimentação e no permeado, respectivamente, γ é atividade, P^{sat} , pressão de vapor e P^p é a pressão no permeado (bar).

3.5.5 Modelagem da esterificação assistida por pervaporação

A fim de descrever a intensificação do processo pela pervaporação com uma membrana de PVA, um modelo matemático foi desenvolvido a partir dos dados experimentais obtidos para a reação de esterificação catalisada por H_2SO_4 . Esse modelo baseou-se em três aspectos: balanço molar do reator, cinética da reação de esterificação e permeabilidade da membrana na pervaporação.

O balanço molar em uma reação catalítica homogênea assistida por pervaporação é apresentado na Equação (92):

$$\frac{dN_i}{dt} = \pm r_i V - J_i S \quad (92)$$

onde N_i representa o número de mols da espécie i , t é o tempo (min), r_i é a taxa de consumo dos reagentes (negativa) ou formação dos produtos (positiva) ($\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$), J_i é o fluxo de permeado da espécie i ($\text{mol dm}^{-2} \text{min}^{-1}$), S é a área da membrana (dm^2) e V é o volume da mistura reacional (L) calculado ao longo do tempo pela Equação 93 (LIU; CHEN, 2002):

$$V = \left(\frac{N_{AC,t} MM_{AC}}{\rho_{AC}} + \frac{N_{P,t} MM_P}{\rho_P} + \frac{N_{E,t} MM_E}{\rho_E} + \frac{N_{W,t} MM_W}{\rho_W} \right) 10^3 \quad (93)$$

sendo $N_{AC,t}$, $N_{P,t}$, $N_{E,t}$ e $N_{W,t}$ o número de mols de ácido acético (AC), n-propanol (P), acetato de n-propila (E) e água (W) presentes no reator no tempo t , respectivamente, MM , a massa molar de cada componente (kg mol^{-1}) e ρ é a densidade dos componentes puros (kg m^{-3}).

As Equações 94 a 97 apresentam o balanço molar para cada espécie. O conjunto dessas equações diferenciais constitui o modelo matemático do sistema.

$$\frac{dN_{AC}}{dt} = -(-r_{AC})V - J_{AC} S \quad (94)$$

$$\frac{dN_P}{dt} = -(-r_P)V - J_P S \quad (95)$$

$$\frac{dN_E}{dt} = +r_E V - J_E S \quad (96)$$

$$\frac{dN_W}{dt} = +r_W V - J_W S \quad (97)$$

A taxa de reação na esterificação do ácido acético com n-propanol em fase homogênea foi descrita por uma cinética de segunda ordem reversível. Ela foi expressa em função das atividades das espécies no intuito de considerar o comportamento não-ideal da mistura reacional líquida e é apresentada na Equação (98):

$$(-r_{AC}) = C_{AC,0}^2 (k_1 a_{AC} a_{OH} - k_2 a_E a_W) \quad (98)$$

sendo $(-r_{AC})$ a taxa de consumo do ácido acético ($\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$), $C_{AC,0}$, a concentração inicial de ácido acético no reator (mol L^{-1}), k_1 e k_2 , as constantes de velocidade da reação direta e inversa ($\text{L mol}^{-1} \text{min}^{-1}$), respectivamente, e a_{AC} , a_P , a_E e a_W são as atividades do ácido acético, n-propanol, acetato de n-propila e água, respectivamente, calculadas a partir do modelo termodinâmico NRTL, conforme apresentado anteriormente.

Como os coeficientes estequiométricos dos reagentes e produtos na reação são os mesmos, as taxas de reação dos componentes são numericamente iguais, diferindo apenas pelo sinal (positivo ou negativo). Assim, $-(-r_{AC}) = -(-r_P) = r_E = r_W$ e as Equações 94-97 puderam ser resolvidas numericamente empregando-se o método de Euler explícito (passo de $\Delta t = 1 \text{ min}$), no qual as condições iniciais corresponderam à composição do reator no início do experimento.

No caso da reação assistida por pervaporação, os termos de fluxo de permeado (J_i) apresentados no balanço molar não devem ser descritos pela equação básica de transporte [$J_i = P_i (x_i \gamma_i P_i^{sat} - y_i P^p)$]. Isso se deve ao fato de que, durante a esterificação, a mistura reacional líquida contém quatro componentes que interagem fortemente entre si. Assim, o fluxo de permeação da água através da membrana não depende apenas da quantidade de água, mas também da concentração dos outros componentes ao longo da reação (LIU et al., 2001). Buscando ajustar a equação do fluxo de permeado ao sistema, algumas hipóteses foram adotadas.

Inicialmente, considerou-se que a concentração dos componentes na alimentação era muito maior do que no permeado, então assumiu-se $y_i P^p = 0$ e a equação do fluxo foi simplificada. Além disso, devido à alta seletividade da membrana de PVA, a água foi o componente com maior permeação, seguida pelo ácido acético em menor quantidade e pelo n-propanol em quantidade ainda menor. Considerou-se que o acetato de n-propila não permeou a membrana.

Assim, assumiu-se que a membrana foi permeável apenas à água e ao ácido acético e $J_P = 0$ e $J_E = 0$ foram substituídos nas Equações 95 e 96 do balanço molar. Simplificações semelhantes foram aplicadas por Liu et al. (2001) no estudo da pervaporação acoplada à esterificação do ácido acético com n-butanol empregando uma membrana de PVA.

A fim de considerar a variação contínua na permeação de água e ácido acético em função da mudança na composição do meio reacional, uma expressão empírica de ajuste da permeância, α_i , adaptada de Liu et al. (2001), foi empregada conforme a Equação (99):

$$J_i = \alpha_i P'_i (x_i \gamma_i P_i^{sat}) \quad (99)$$

sendo P'_i a permeância do componente i puro na membrana ($\text{mol dm}^{-2} \text{min}^{-1} \text{bar}^{-1}$), x_i é a fração molar na alimentação, γ_i é a atividade, P_i^{sat} é a pressão de vapor (bar) e α_i é calculado pela Equação (100):

$$\alpha_i = \exp\left(-\sum Z_{ij} N_j\right) \quad (100)$$

onde Z_{ij} são fatores de correção para o fluxo de permeação da água e do ácido acético em função do número de mols (N_j) dos outros componentes da reação.

Combinando as equações, as expressões do fluxo de permeação de água (J_W) e ácido acético (J_{AC}) através da membrana ($\text{mol dm}^{-2} \text{min}^{-1}$) são apresentadas a seguir (Equação 101 e 102):

$$J_W = \exp(-Z_{W,AC} N_{AC} - Z_{W,P} N_P - Z_{W,E} N_E) \cdot P'_W \cdot x_W \cdot \gamma_W \cdot P_W^{sat} \quad (101)$$

$$J_{AC} = \exp(-Z_{AC,P} N_P - Z_{AC,E} N_E - Z_{AC,W} N_W) \cdot P'_{AC} \cdot x_{AC} \cdot \gamma_{AC} \cdot P_{AC}^{sat} \quad (102)$$

P'_W e P'_{AC} foram determinados experimentalmente a partir da pervaporação dos componentes puros e $Z_{W,AC}$, $Z_{W,P}$, $Z_{W,E}$, $Z_{AC,P}$, $Z_{AC,E}$, $Z_{AC,W}$ são os parâmetros a serem ajustados pelo modelo. As expressões do fluxo de água e de ácido acético através da membrana foram substituídas nas equações do balanço molar.

3.5.6 Simulação da reação de esterificação assistida por pervaporação

A partir do estudo cinético desenvolvido na reação de esterificação em fase homogênea e heterogênea, da investigação da permeabilidade e seletividade da membrana, dos dados experimentais da reação com pervaporação e do modelo

matemático desenvolvido para o sistema, utilizou-se a simulação para estimar o desempenho do processo em diferentes condições de operação.

Os parâmetros de permeação dos componentes puros (P'_i), obtidos experimentalmente, e os parâmetros de correção da permeação dos componentes da reação (Z_{ij}), estimados pelo modelo da reação homogênea com pervaporação, foram utilizados para simular o sistema empregando-se a zircônia sulfatada e o catalisador à base de carbono, nas temperaturas de 60 e 70 °C. Isso foi possível pois os fatores que influenciam diretamente a taxa de permeação da pervaporação são a temperatura e a relação entre a área da membrana e o volume reacional inicial (JYOTI et al., 2015). Logo, os parâmetros de permeação se referem à membrana e independem do catalisador utilizado.

Nas reações heterogêneas com pervaporação, as equações diferenciais do modelo matemático foram semelhantes às aquelas apresentadas para o sistema homogêneo com exceção do volume, que foi substituído pela massa de catalisador (W_{cat}). As mesmas considerações sobre a permeação dos componentes através da membrana foram aplicadas. As equações do modelo para o sistema heterogêneo são apresentadas a seguir (Equações 103-106):

$$\frac{dN_{AC}}{dt} = -(-r_{AC})W_{cat} - \exp(-Z_{AC,P} N_P - Z_{AC,E} N_E - Z_{AC,W} N_W) \cdot P'_{AC} \cdot x_{AC} \cdot \gamma_{AC} \cdot P_{AC}^{sat} S \quad (103)$$

$$\frac{dN_P}{dt} = -(-r_P) W_{cat} \quad (104)$$

$$\frac{dN_E}{dt} = + r_E W_{cat} \quad (105)$$

$$\frac{dN_W}{dt} = + r_W W_{cat} - \exp(-Z_{W,AC} N_{AC} - Z_{W,P} N_P - Z_{W,E} N_E) \cdot P'_W \cdot x_W \cdot \gamma_W \cdot P_W^{sat} S \quad (106)$$

A taxa de reação no sistema catalisado pela zircônia sulfatada foi calculada pelo modelo de Eley-Rideal com ácido acético adsorvido, enquanto no sistema com catalisador à base de carbono utilizou-se o modelo de Langmuir-Hinshelwood – modelos que melhor descreveram o mecanismo das reações, respectivamente. Pela estequiometria, as taxas de reação dos componentes foram calculadas em função

de $(-r_{AC})$. As constantes cinéticas (k_1, k_2) e de equilíbrio de adsorção (K_{AC}, K_P, K_E, K_W) foram determinadas a partir dos parâmetros cinéticos ajustados previamente, utilizando as Equações 83 e 84 para cada temperatura.

A partir das equações descritas, estudos de simulação foram propostos para os catalisadores heterogêneos avaliados considerando os seguintes aspectos:

- a) Avaliação do potencial ganho de produção de éster, devido a intensificação por pervaporação, considerando as seguintes condições de processo:
 - a. Razão n-propanol / ácido acético = 1:1
 - b. Temperaturas = 60 e 70 °C
 - c. Proporção de catalisador = 10% m/m
 - d. Área de membrana = 0,50 dm² (área da membrana original disponível no módulo experimental quadro-placa)
- b) Efeito da variação da área de membrana (0,50 – 2,01 – 8,04 – 32,2 dm²) considerando as seguintes condições operacionais:
 - a. Razão n-propanol / ácido acético = 1:1
 - b. Temperatura = 60 °C
 - c. Proporção de catalisador = 10% m/m
- c) Efeito da proporção de catalisador (10 – 20%) considerando as seguintes condições operacionais:
 - a. Razão n-propanol / ácido acético = 1:1
 - b. Temperatura = 60 °C
 - c. Área de membrana = 0,50 dm²
 - d. Comparativo das operações com e sem intensificação

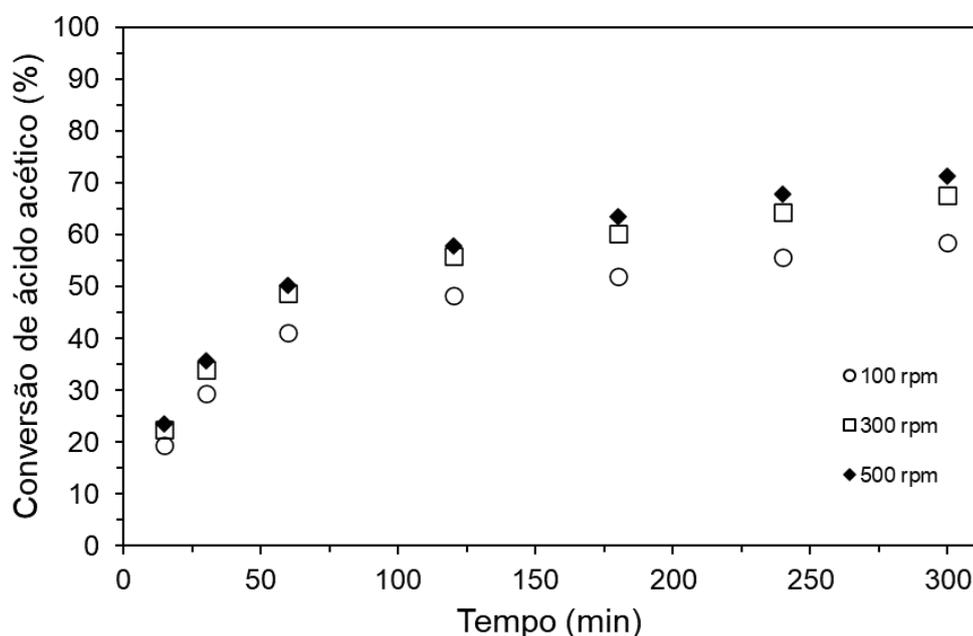
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CATALISADOR ZIRCÔNIA SULFATADA

4.1.1 Efeitos de transferência de massa externa e interna

Em um estudo cinético preciso envolvendo catalisadores heterogêneos, é importante que as resistências à transferência de massa externa e interna sejam minimizadas (KHUDESANGE; WASEWAR, 2018). O efeito de transferência de massa externa na reação entre n-propanol e ácido acético catalisada por ZrO_2/SO_4^{2-} foi investigado sob diferentes velocidades de agitação (100, 300 e 500 rpm), como mostrado na FIGURA 18. As menores conversões de ácido acético foram obtidas a 100 rpm e, após 5 h de reação, a conversão era de cerca de 58%. Quando a agitação foi aumentada para 300 rpm, as conversões também aumentaram; entretanto, o aumento de 300 para 500 rpm não resultou em um aumento significativo da conversão, que alcançou 69 e 71%, respectivamente. Isso indicou que o efeito da velocidade de agitação poderia ser desconsiderado a partir de 300 rpm. Assim, a velocidade de agitação foi fixada em 500 rpm para todos os experimentos, de forma a garantir a ausência da resistência à transferência de massa externa.

FIGURA 18 – EFEITO DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO SOBRE A CONVERSÃO DO ÁCIDO ACÉTICO CATALISADA POR ZrO_2/SO_4^{2-} A 70 °C (RAZÃO MOLAR DOS REAGENTES 3:1 E PROPORÇÃO DE CATALISADOR DE 10%)



Os critérios de Mears (C_M) e Weiz-Prater (C_{WP}) também foram utilizados para avaliar o fenômeno de transferência de massa. Eles foram calculados para reações de esterificação em diferentes temperaturas (60, 70 e 80 °C), proporção de catalisador (ZrO_2/SO_4^{2-}) de 10% m/m, razão molar entre n-propanol e ácido acético de 3:1 e velocidade de agitação de 500 rpm. Eles são apresentados na TABELA 10.

TABELA 10 – CRITÉRIOS DE MEARS (C_M) E WEISZ-PRATER (C_{WP}) PARA AS CINÉTICAS EM DIFERENTES CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS CATALISADAS POR ZIRCÔNIA SULFATADA

Ensaio	T (°C)	Razão molar	% cat	$r_{AC,OBS} \times 10^6$ (mol g ⁻¹ s ⁻¹)	$D_{EF} \times 10^5$ (cm ² s ⁻¹)	$k_c \times 10^2$ (cm s ⁻¹)	$C_M \times 10^5$	$C_{WP} \times 10^5$
1	60	3:1	10	3,52	5,76	5,11	10,6	5,30
2	70	3:1	10	2,25	8,09	7,17	7,55	3,78
3	80	3:1	10	2,13	9,67	8,58	6,31	3,16
4	70	1:1	10	3,52	5,92	5,25	4,83	2,42
5	70	2:1	10	3,01	7,23	6,41	6,21	3,10
6	70	3:1	5	3,74	6,68	5,92	9,15	4,57
7	70	3:1	7,5	3,42	6,96	6,17	8,77	4,39

NOTA: T = temperatura de reação; razão molar = álcool:ácido; % cat = proporção mássica de catalisador em relação à massa de ácido; $r_{AC,OBS}$ = taxa de reação experimental em 1 h de reação; D_{EF} = difusividade efetiva; k_c = coeficiente de transferência de massa

Todos os valores de C_M calculados foram significativamente menores do que 0,15. Portanto, de acordo com o critério de Mears, a resistência à transferência de massa externa pode ser negligenciada para a velocidade de agitação de 500 rpm, o

que confirma os resultados experimentais. Além disso, os valores de C_{WP} foram significativamente menores que 1, o que significa que a resistência à transferência de massa interna pode ser negligenciada para a zircônia sulfatada devido ao seu tamanho de partícula (diâmetro de 22,5 μm). Portanto, as resistências à transferência de massa externa e interna eram negligenciáveis e não limitavam a reação nas condições estudadas.

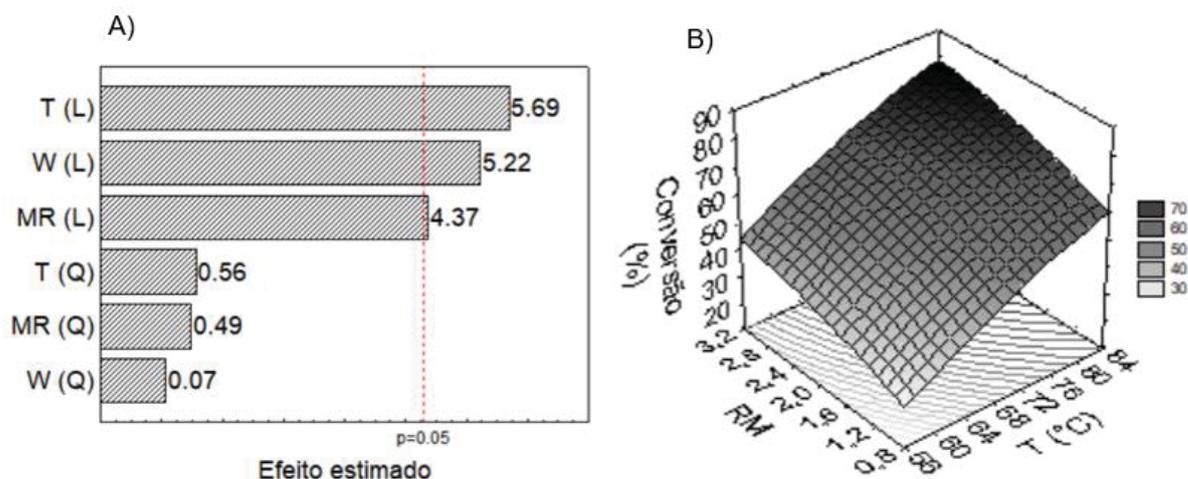
Na esterificação do ácido acético com n-pentanol usando $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$, Hamerski et al., (2020) também reportaram a ausência de resistência à transferência de massa interna e um efeito irrelevante da transferência de massa externa em velocidades de agitação superiores a 200 rpm. Esses resultados foram atribuídos ao pequeno tamanho de partícula do catalisador, que facilita o acesso dos reagentes aos sítios ativos mais interiores.

4.1.2 Efeito das variáveis sobre a cinética de reação catalisada por zircônia sulfatada

Os efeitos de temperatura (T), razão molar entre n-propanol e ácido acético (MR) e proporção de catalisador (W) sobre a reação de esterificação catalisada por zircônia sulfatada foram avaliados por meio de análises estatísticas (FIGURA 19). Como apresentado no diagrama de Pareto (FIGURA 19-A), as três variáveis independentes influenciaram significativamente a conversão de ácido acético ($p < 0,05$) e apresentaram efeito positivo linear. A temperatura foi o fator com maior contribuição para a variável de resposta, seguida pela proporção de catalisador e a razão molar dos reagentes.

O gráfico de superfície de resposta (FIGURA 19-B) demonstrou que as conversões de ácido acético aumentaram com o aumento da temperatura de reação e da razão molar inicial n-pentanol:ácido acético. Isso sugere que maiores quantidades de n-propanol em excesso deslocaram o equilíbrio na direção dos produtos. Além disso, maiores valores de temperatura favoreceram a taxa de reação, possibilitando a obtenção de conversões maiores para um mesmo tempo de reação e proporção de catalisador. Assim, maiores temperaturas e razões molares favoreceram a síntese de acetato de n-propila e as conversões foram máximas a 80 °C e razão molar 3:1.

FIGURA 19 – ANÁLISES ESTATÍSTICAS (A) EFEITO DAS VARIÁVEIS NA CONVERSÃO DE ÁCIDO ACÉTICO. (B) GRÁFICO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA A CONVERSÃO DO ÁCIDO ACÉTICO EM FUNÇÃO DE TEMPERATURA E RAZÃO MOLAR

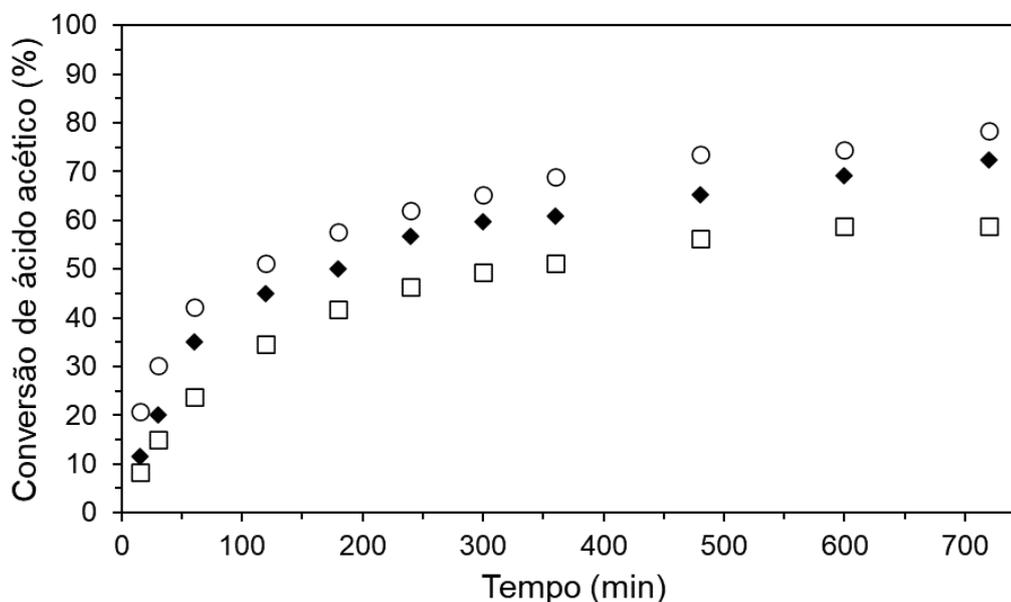


NOTA: T = temperatura, W = proporção de catalisador, MR = razão molar; conversões obtidas em 6 h de reação com proporção de catalisador constante (10% m/m).

Os resultados experimentais obtidos a partir de reações de esterificação a 70 °C usando a proporção de ZrO_2/SO_4^{2-} de 10% m/m e diferentes razões molares entre n-propanol e ácido acético (1:1, 2:1 e 3:1) são apresentadas na FIGURA 20. Como esperado, as conversões de ácido acético aumentaram com o aumento da razão molar inicial. Após 6 h, as conversões eram de 51,1%, 60,8% e 68,9% para as razões molares de 1:1, 2:1 e 3:1, respectivamente, indicando que as taxas iniciais de velocidade também aumentaram. Ao final da reação, o excesso de n-propanol resultou em conversões 23,5% e 31,7% maiores do que aquelas obtidas na condição equimolar, o que confirma que o equilíbrio foi deslocado no sentido direto da formação dos produtos.

A literatura, entretanto, reporta que existem limites para as quantidades de álcool em excesso, a partir dos quais a mistura reacional é diluída, a concentração de catalisador torna-se muito baixa e o efeito sobre a conversão é insignificante (KHAN et al., 2021). Além disso, o excesso de álcool pode saturar a superfície do sólido e bloquear os sítios de adsorção, gerando, assim, uma competição entre os reagentes a serem adsorvidos, que acaba por reduzir a eficiência do catalisador (KHDER et al., 2008).

FIGURA 20 – CINÉTICAS DE ESTERIFICAÇÃO A 70 °C CATALISADAS POR 10% DE ZrO_2/SO_4^{2-} EM DIFERENTES RAZÕES MOLARES ENTRE N-PROPANOL E ÁCIDO ACÉTICO (\square 1:1, \blacklozenge 2:1, \circ 3:1)



A FIGURA 21 mostra o efeito de diferentes proporções de ZrO_2/SO_4^{2-} (5%, 7,5% e 10% m/m) sobre a cinética de esterificação a 70 °C e razão molar entre n-propanol e ácido acético de 3:1. Observou-se que o aumento na quantidade de catalisador aumentou as taxas iniciais de reação e as conversões de ácido acético. Isso ocorreu devido ao maior número de sítios ácidos disponíveis para reação quando a proporção de catalisador aumenta (SERT et al., 2013). Ao final da primeira hora, as conversões de ácido acético eram 19,2%, 26,0% e 42,1% para as proporções de ZrO_2/SO_4^{2-} de 5%, 7,5% e 10%, respectivamente. O catalisador aumenta a velocidade da reação química ao tornar possível um novo caminho de baixa energia para a conversão de reagentes em produtos (JYOTI et al., 2016).

O efeito de diferentes temperaturas (60, 70 e 80 °C) sobre a síntese de acetato de n-propila é apresentado (FIGURA 22) para catálise heterogênea usando ZrO_2/SO_4^{2-} (FIGURA 22-A) e catálise homogênea empregando H_2SO_4 (FIGURA 22-B).

FIGURA 21 – CINÉTICAS DE ESTERIFICAÇÃO A 70 °C CATALISADAS POR ZrO_2/SO_4^{2-} EM DIFERENTES PROPORÇÕES (\square 5%, \blacklozenge 7,5%, \circ 10%) E RAZÃO MOLAR ENTRE N-PROPANOL E ÁCIDO ACÉTICO DE 3:1

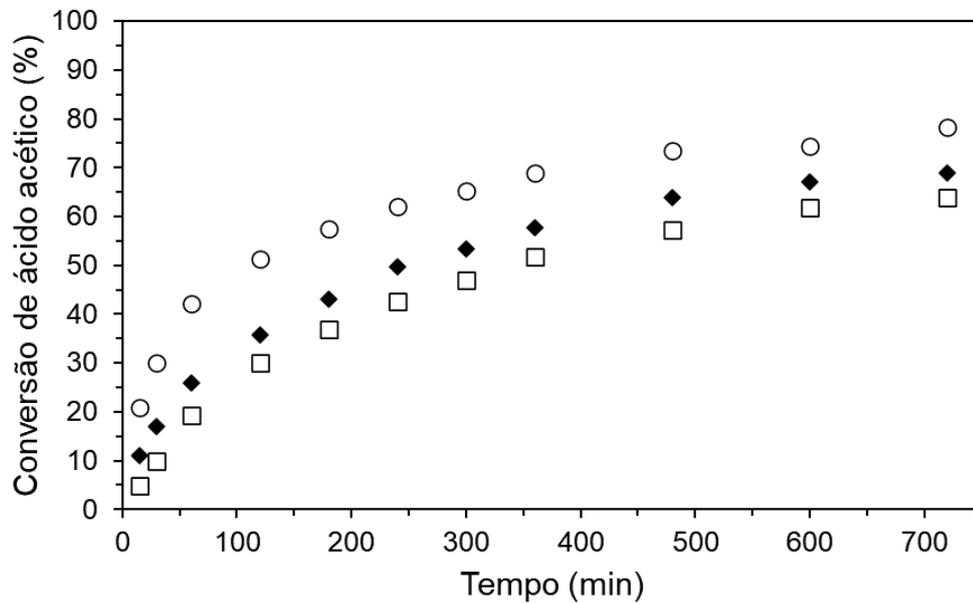
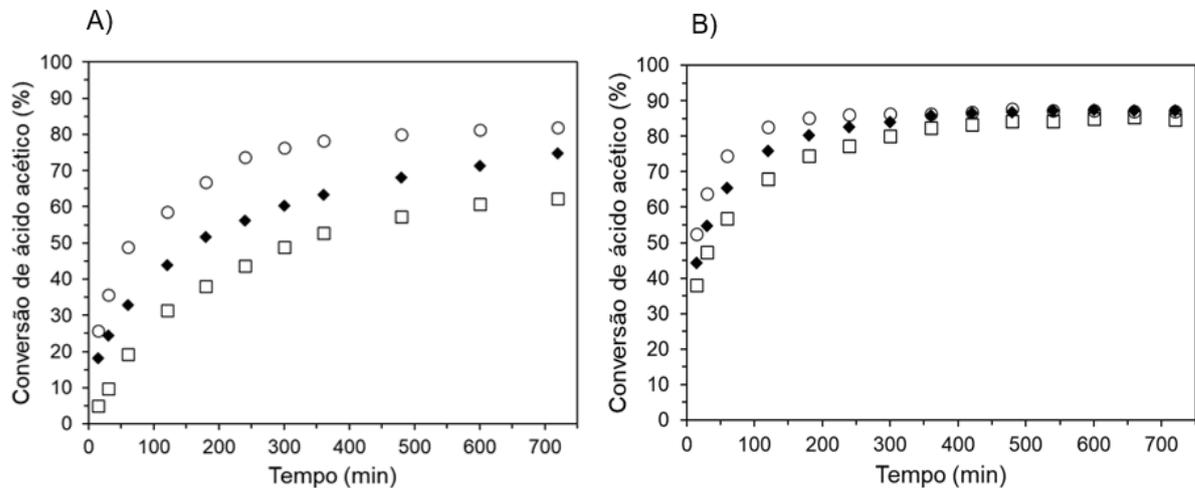


FIGURA 22 – CINÉTICAS DE ESTERIFICAÇÃO EM DIFERENTES TEMPERATURAS (\square 60 °C, \blacklozenge 70 °C, \circ 80 °C) (A) CATALISADOR ZrO_2/SO_4^{2-} (B) H_2SO_4



Para ambos os sistemas, o aumento na temperatura aumentou significativamente as taxas iniciais de reação e as conversões de ácido acético. Assim, a temperatura de reação demonstrou um efeito importante no aumento da frequência de colisões bem sucedidas entre os reagentes (reação homogênea) ou entre os reagentes e os sítios ácidos do catalisador (reação heterogênea), o que aumentou a síntese de acetato de n-propila (BHUSARI et al., 2020). Entretanto, o sistema homogêneo apresentou velocidades de reação muito mais rápidas. Após

1 h, as conversões de ácido acético a 60, 70 e 80 °C eram 56,9%, 65,3% e 74,5%, respectivamente, enquanto a reação catalisada por ZrO_2/SO_4^{2-} apresentou apenas 19,2%, 32,9% e 48,8% nas mesmas condições. Com o passar do tempo, os produtos foram sendo formados, diminuindo a disponibilidade dos reagentes e, conseqüentemente, a taxa de reação. A partir de 5 h, a variação da conversão na reação homogênea tornou-se cada vez menor.

Essa diferença entre os sistemas era esperada, pois, na reação homogênea, o ácido sulfúrico e os reagentes estão na mesma fase, logo o ataque nucleofílico do n-propanol sobre o grupo carbonila protonado do ácido acético ocorre em toda a mistura reacional. Já no sistema heterogêneo, esse ataque ocorre apenas nos sítios ácidos de Lewis e Brønsted do catalisador sólido, dependendo, assim, da quantidade de catalisador e de sua morfologia (HAMERSKI et al., 2020).

Após 12 h de reação, a esterificação com ZrO_2/SO_4^{2-} alcançou conversões de ácido acético entre 62,2% (60 °C) e 82,1% (80 °C), enquanto a catálise homogênea alcançou conversões em torno de 87% para as três diferentes temperaturas. Os dados da cinética homogênea foram utilizados na determinação da entalpia da reação e os resultados são apresentados na TABELA 11:

TABELA 11 – DADOS DE EQUILÍBRIO PARA A REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

Temperatura (°C)	Constante de equilíbrio (K_{EQ})	Entalpia ΔH^o (kJ mol ⁻¹)
60	2,60	+4,08
70	2,73	
80	2,82	

Esses valores indicam um pequeno aumento na constante de equilíbrio em função do aumento da temperatura no intervalo estudado. Isso sugere que a reação é levemente endotérmica e que o equilíbrio não é fortemente dependente da temperatura, o que é confirmado pelo pequeno valor de entalpia obtido (+4,08 kJ mol⁻¹). Esse resultado está de acordo com aquele apresentado por Huang e Sundmacher (2007) no estudo da reação entre ácido acético e n-propanol catalisada por Amberlyst 15 (+ 3,95 kJ mol⁻¹).

Resultados semelhantes foram reportados por Jyoti et al. (2016) na esterificação do etanol com ácido acrílico (+2,54 kJ mol⁻¹), Liu e Tan (2001) para a reação entre ácido propiônico e n-butanol (+1,93 kJ mol⁻¹) e Khudsange e Wasewar (2018) na reação de ácido valérico e n-butanol (+27,67 kJ mol⁻¹). Outros estudos de

esterificação, entretanto, apresentaram um comportamento exotérmico, como reportado por Hamerski et al. (2020) na esterificação de ácido acético com n-pentanol (-8,49 kJ mol⁻¹), Sert e Ataly (2010) na esterificação de ácido acético com n-butanol (-18,7 kJ mol⁻¹) e Ali et al. (2007) na reação entre ácido propanoico e n-propanol (-6,4 kJ mol⁻¹). Essa divergência pode ser atribuída a diferenças nas abordagens utilizadas para determinar as conversões de equilíbrio, em função dos parâmetros e modelos termodinâmicos adotados (HAMERSKI et al., 2020). Ainda assim, os valores de entalpia são baixos, reforçando que a dependência da reação com a temperatura é fraca.

4.1.3 Estimativa dos parâmetros cinéticos

Os modelos cinéticos Pseudo-homogêneo (PH), Langmuir-Hinshelwood (LH) e Eley-Rideal (ER) foram aplicados na correlação de todos os dados experimentais obtidos em diferentes temperaturas, razões molares entre reagentes e proporções de catalisador. Os parâmetros ajustados para cada modelo são apresentados na TABELA 12.

TABELA 12 – PARÂMETROS CINÉTICOS AJUSTADOS PARA OS DIFERENTES MODELOS

Parâmetro	PH Irreversível	PH Reversível	Langmuir-Hinshelwood	Eley-Rideal AC ads	Eley-Rideal P ads
$k_{0,1}$	3,77	$4,33 \times 10^{-1}$	$4,12 \times 10^{-1}$	$9,69 \times 10^{-1}$	$4,12 \times 10^{-1}$
$E_{A,1}$	$19,7 \times 10^3$	$1,21 \times 10^4$	$3,99 \times 10^3$	$1,40 \times 10^4$	$4,98 \times 10^3$
$k_{0,2}$	–	$3,05 \times 10^{-2}$	$5,66 \times 10^{-2}$	$2,76 \times 10^{-3}$	$6,99 \times 10^{-3}$
$E_{A,2}$	–	$3,40 \times 10^4$	$1,13 \times 10^3$	$5,07 \times 10^3$	$4,43 \times 10^3$
$K_{0,AC}$	–	–	$1,83 \times 10^{-1}$	$6,06 \times 10^{-3}$	–
ΔH_{AC}	–	–	$1,80 \times 10^4$	$2,25 \times 10^5$	–
$K_{0,P}$	–	–	$6,47 \times 10^{-1}$	–	$1,68 \times 10^{-2}$
ΔH_P	–	–	$9,46 \times 10^3$	–	$3,56 \times 10^4$
$K_{0,E}$	–	–	13,4	$2,93 \times 10^{-1}$	$2,51 \times 10^{-1}$
ΔH_E	–	–	$1,74 \times 10^{-5}$	$1,98 \times 10^5$	$5,48 \times 10^4$
$K_{0,W}$	–	–	$1,32 \times 10^{-2}$	–	–
ΔH_W	–	–	$9,07 \times 10^3$	–	–

NOTA: (–) não se aplica; PH = pseudo-homogêneo; AC ads = ácido acético adsorvido; P ads = n-propanol adsorvido; $k_{0,1}$ e $k_{0,2}$ = fator pré-exponencial da reação direta (1) e inversa (2), respectivamente [mol g⁻¹ min⁻¹]; $E_{A,1}$ e $E_{A,2}$ = energia de ativação [J mol⁻¹]; $K_{0,AC}$, $K_{0,P}$, $K_{0,E}$, $K_{0,W}$ = [L mol⁻¹]; ΔH_{AC} , ΔH_P , ΔH_E , ΔH_W = entalpia de adsorção do ácido acético, n-propanol, éster e água, respectivamente [J mol⁻¹].

Já os erros médios relativos, raiz do erro quadrático médio, valores do teste F-Fischer e critério Akaike são listados na TABELA 13.

TABELA 13 – ERRO MÉDIO RELATIVO (MRE), RAIZ DO ERRO QUADRÁTICO MÉDIO (RMSD), TESTE F-FISCHER (F) E CRITÉRIO DE INFORMAÇÃO AKAIKE (AIC) DOS DIFERENTES MODELOS

Modelo	MRE global (%)	RMSD global (%)	F	AIC global
PH irreversível	24,7	12,8	664,3	-312,0
PH reversível	15,2	9,21	572,4	-358,7
Langmuir-Hinshelwood	12,2	6,78	318,5	-385,6
Eley-Rideal AC ads	12,4	6,67	524,5	-398,8
Eley-Rideal P ads	14,4	8,78	310,2	-356,4

NOTA: PH = pseudo-homogêneo; AC ads = ácido acético adsorvido; P ads = n-propanol adsorvido.

Os modelos pseudo-homogêneos apresentaram um ajuste ruim aos dados experimentais, com os maiores erros médios relativos (24,7 e 15,2%, respectivamente) e quadráticos médios (12,8 e 9,21%, respectivamente) entre os demais. Isso sugere que o mecanismo de reação depende da interação entre os reagentes e os sítios ácidos do catalisador.

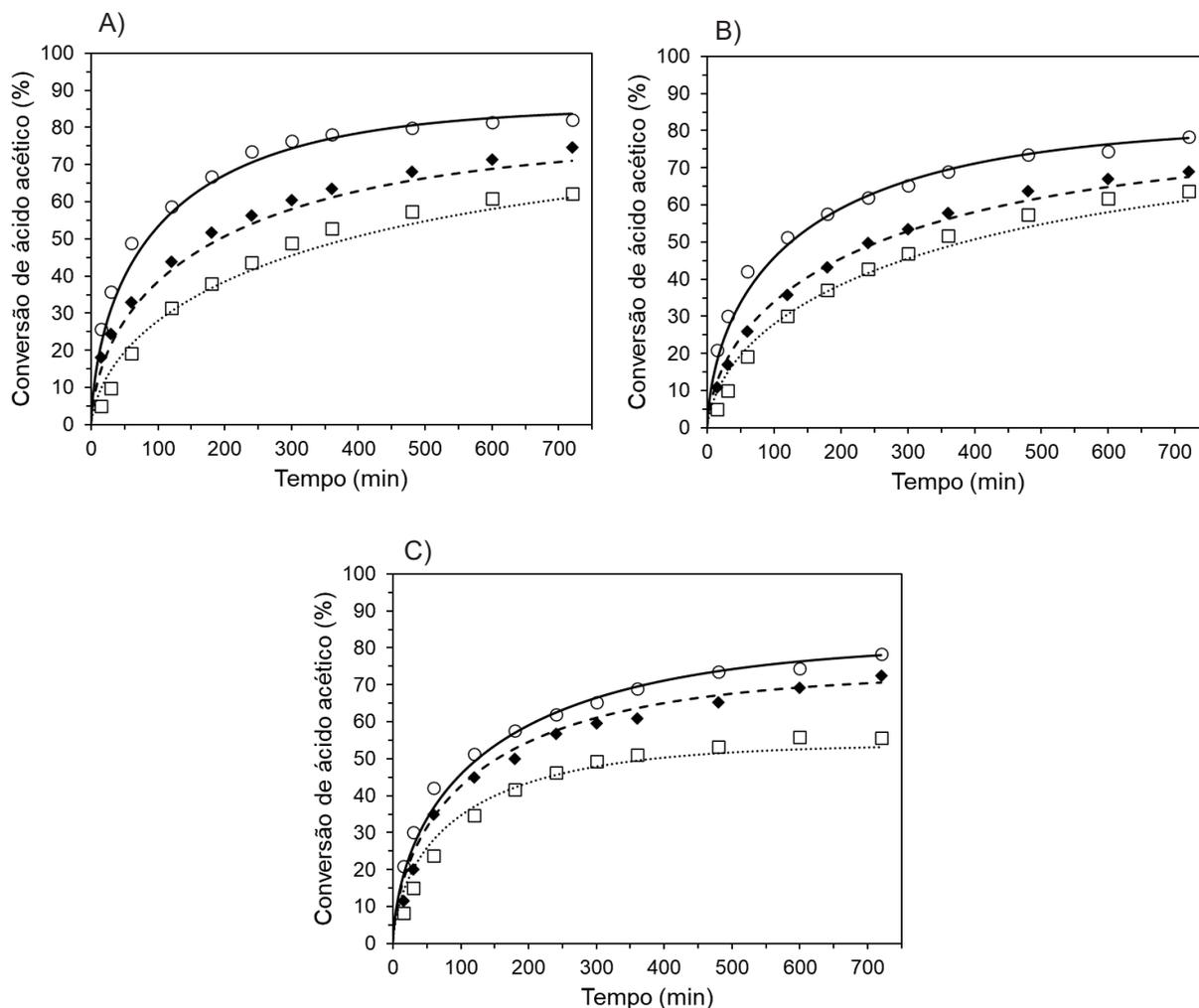
Considerando os modelos de reação na superfície, ER com n-propanol adsorvido apresentou os maiores erros (MRE de 14,1% e RMSD de 8,78%). Já os modelos LH e ER com ácido acético adsorvido (ER_AC) apresentaram ajustes satisfatórios, com erros relativos médios similares de 12,2% e 12,4%, respectivamente. Assim, ambos os modelos são aceitáveis e indicam que a etapa limitante é a reação na superfície dos sítios ácidos (HAMERSKI et al., 2020).

Os modelos ER e LH apresentam um número considerável de parâmetros a serem ajustados, o que adiciona certa complexidade à estrutura do modelo e pode tornar difícil a escolha do melhor ajuste (BHUSARI et al., 2020). Por conta disso, o critério Akaike e o teste F-Fischer foram considerados na determinação do mecanismo mais adequado à reação de esterificação.

Uma vez que o modelo ER_AC, em especial, forneceu o menor valor AIC (-398,8) e o maior valor de F (524,5), ele foi considerado o mais apropriado para descrever o mecanismo de reação da esterificação entre o ácido acético e o n-propanol catalisada por zircônia sulfatada.

Uma comparação entre os dados cinéticos experimentais e aqueles preditos pelo modelo de ER_AC é apresentada na FIGURA 23 e demonstra que o modelo descreve de forma adequada o comportamento experimental nas condições estudadas.

FIGURA 23 – CINÉTICAS DE ESTERIFICAÇÃO CATALISADAS POR ZIRCÔNIA SULFATADA EM (A) DIFERENTES TEMPERATURAS (\square 60 °C, \blacklozenge 70 °C, \circ 80 °C) (B) PROPORÇÕES DE CATALISADOR (\square 5%, \blacklozenge 7,5%, \circ 10%) (C) RAZÕES MOLARES (\square 1:1, \blacklozenge 2:1, \circ 3:1) E MODELO DE ELEY-RIDEAL COM ÁCIDO ACÉTICO ADSORVIDO AJUSTADO (LINHAS)

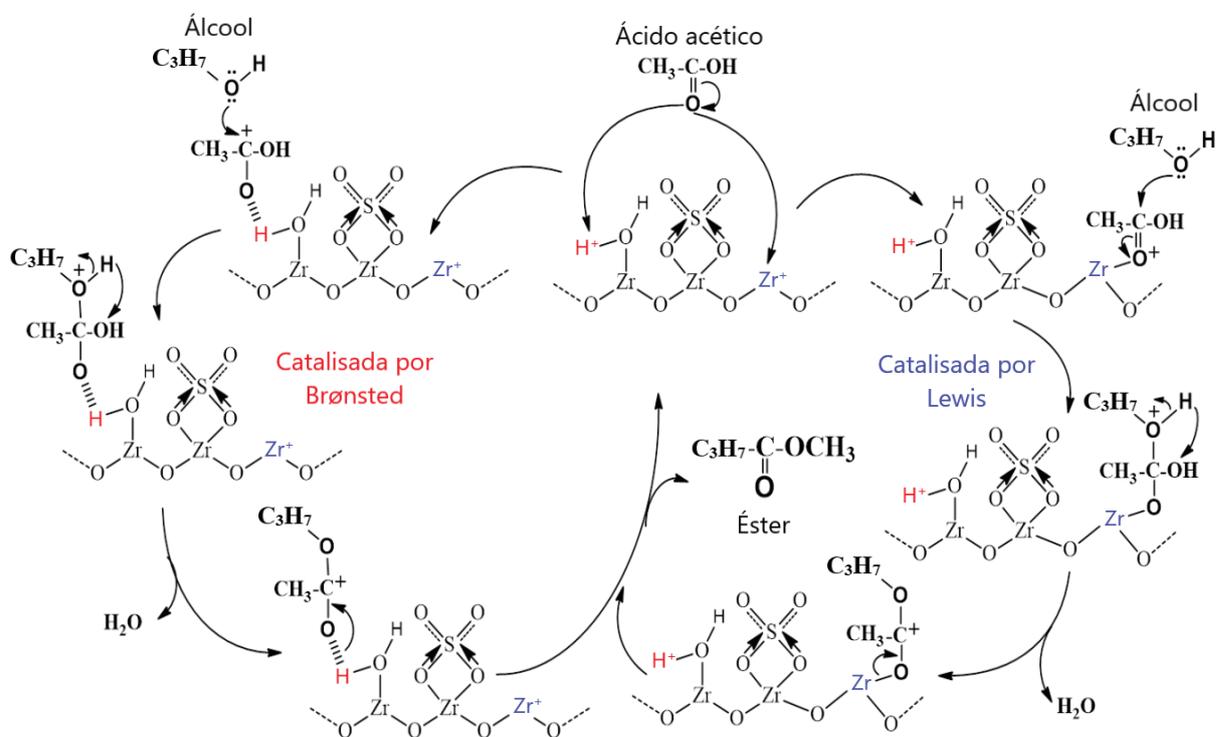


O modelo de Eley-Rideal com ácido acético adsorvido sugere que a reação de esterificação catalisada por $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ ocorreu entre uma molécula de ácido acético adsorvido e uma molécula de n-propanol livre na fase líquida. Uma vez que o processo de sulfatação aumenta a acidez dos sítios de Lewis (Zr^+) no catalisador e estes podem ser convertidos em sítios ácidos de Brønsted (H^+) na presença de água, por meio de transferência de prótons, a esterificação pode ser catalisada por ambos os sítios ácidos (AGUZÍN et al., 2021).

Na reação de esterificação catalisada pelo sítio de Lewis, propõe-se uma coordenação direta entre o ácido acético e o sítio Zr^+ do catalisador. Em seguida, ocorre um ataque nucleofílico pelo oxigênio do n-propanol livre, seguido de desprotonação, perda de água e formação do éster. Já na reação de esterificação

catalisada pelo sítio de Brønsted, sugere-se que o H^+ seja primeiramente transferido do sítio de Brønsted do catalisador para o grupo carbonila do ácido acético, que, então, sofre ataque do n-propanol livre, desprotonação, perda de água e, finalmente, formação do acetato de n-propila (FIGURA 24). Esse mecanismo foi anteriormente descrito por Saravanan et al. (2016) na esterificação do ácido esteárico com metanol.

FIGURA 24 – REPRESENTAÇÃO DO MECANISMO DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO ENTRE ÁCIDO ACÉTICO E N-PROPANOL PARA SÍNTESE DE ACETATO DE N-PROPILA CATALISADA POR SÍTIOS ÁCIDOS DE BRØNSTED (À ESQUERDA) E DE LEWIS (À DIREITA) PRESENTES NA ZIRCÔNIA SULFATADA



FONTE: Adaptado de Saravanan et al. (2016).

Na esterificação do ácido acético com n-butanol catalisada por ZrO_2/SO_4^{2-} , os autores reportaram que os dados experimentais foram melhor representados pelo mecanismo de EL, segundo o qual, butanol foi adsorvido e reagiu com ácido acético livre para formar os produtos (SERT; ATALAY, 2010). Além disso, na síntese do etanoato de pentila, o modelo EL também descreveu o mecanismo de reação proposto entre ácido acético adsorvido nos sítios ácidos e pentanol na fase líquida (HAMERSKI et al., 2020). Entretanto, na reação de esterificação do ácido acético

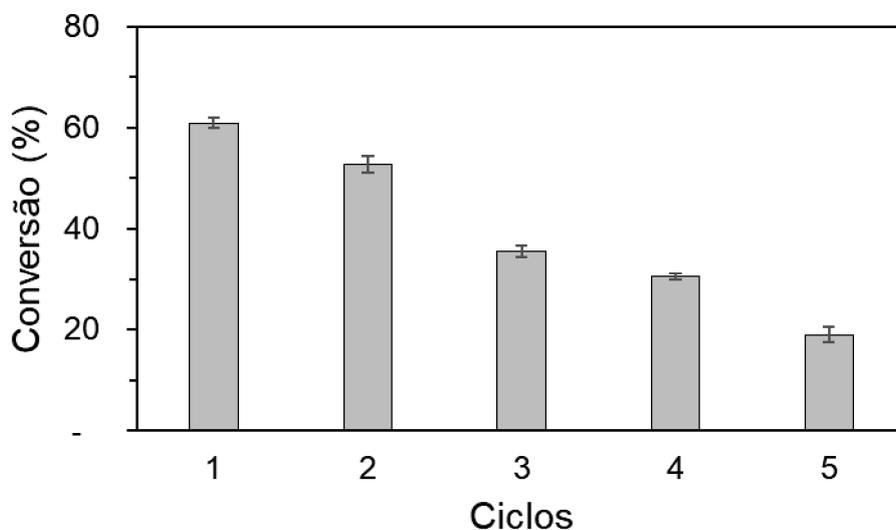
com metanol aplicando ZrO_2/SO_4^{2-} e ZrO_2/SO_4^{2-} suportada em sílica, a análise cinética foi relacionada ao modelo de Langmuir-Hinshelwood, que revelou uma coordenação do álcool e do ácido em sítios ácidos de Brønsted adjacentes (OSATIASHYANI et al., 2016). Assim, diversos estudos têm tentado distinguir entre os modelos de Eley-Rideal sítio único e Langmuir-Hinshelwood sítio duplo, mecanismos típicos das reações de esterificação, e atribuído as discrepâncias entre eles à pequenas diferenças nas constantes ajustadas aos dados experimentais (YAN et al., 2019).

4.1.4 Reuso do catalisador ZrO_2/SO_4^{2-}

O reuso do catalisador ZrO_2/SO_4^{2-} foi investigado na reação de esterificação a 70 °C, razão molar de n-propanol para ácido acético de 3:1, proporção de catalisador de 10% m/m e ciclos de 4 h de reação.

Como apresentado na FIGURA 25, a atividade da zircônia sulfatada sofreu uma menor redução do primeiro uso para o segundo ciclo, com diminuição de 13,1% na conversão do ácido acético. Ao final do terceiro e quarto ciclo, as conversões foram similares e reduzidas em 40,9%. A perda de atividade mais significativa ocorreu no quinto ciclo, quando a conversão diminuiu em 68,8%. Essa redução pode ser atribuída à dessorção dos íons sulfato em meio ao álcool, que leva a uma considerável perda de sítios ativos durante o reuso. Uma perda de atividade similar (60%) foi reportada por Kuwahara et al. (2014) na esterificação de ácido levulínico com etanol usando zircônia sulfatada após cinco ciclos consecutivos.

FIGURA 25 – REUSO DO CATALISADOR ZrO_2/SO_4^{2-} EM CINCO CICLOS DE REAÇÃO CONSECUTIVOS E DURAÇÃO DE 4 h CADA ($T=70\text{ }^\circ\text{C}$, RAZÃO MOLAR ENTRE N-PROPANOL E ÁCIDO ACÉTICO DE 3:1, PROPORÇÃO DE CATALISADOR DE 10%)



4.2 CATALISADOR À BASE DE CARBONO

4.2.1 Matéria-prima

As hastes de palmito pupunha recebidas possuíam, em média, 4,688 kg. Destes, cerca de 1,416 kg foram classificados como parte comestível (tolete). Dentre os resíduos, a bainha externa destaca-se por corresponder a, aproximadamente, 45% do total da haste (TABELA 14). Isso favorece seu uso como precursora do carbono a ser sulfonado para obtenção do catalisador e reforça a necessidade de que a grande quantidade de resíduos gerada no processamento do palmito seja aproveitada.

TABELA 14 – CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS DE PUPUNHA (% EM BASE ÚMIDA)

	Parte basal	Bainha interna	Bainha externa
Massa (kg)	0,789 (16,8%)	0,330 (7,04%)	2,134 (45,5%)
Umidade (%)	$88,26 \pm 0,76$	$82,34 \pm 1,65$	$82,30 \pm 0,67$
Cinzas (%)	$0,44 \pm 0,03$	$0,69 \pm 0,07$	$0,31 \pm 0,01$

4.2.2 Carbonização da bainha externa de pupunha

No intuito de investigar o efeito da temperatura de carbonização sobre a atividade dos catalisadores produzidos, a bainha externa foi carbonizada a 350, 450

e 550 °C. A sulfonação desses materiais foi realizada em condições preliminares (120 °C durante 75 min) enquanto a atividade catalítica foi avaliada ao final de 2 h de reação entre o ácido acético e o n-propanol (70 °C, razão álcool: ácido 3:1 e 10% m/m de catalisador). Os resultados são apresentados na TABELA 15.

TABELA 15 – EFEITO DA TEMPERATURA DE CARBONIZAÇÃO SOBRE A ATIVIDADE CATALÍTICA

Temperatura de carbonização (°C)	Conversão (%)
350	36,1
450	58,2
550	13,2

Observou-se que o aumento da temperatura de carbonização de 350 °C para 450 °C levou ao aumento da conversão da reação. Entretanto, o aumento da temperatura de 450 °C para 550 °C diminuiu consideravelmente a eficiência do catalisador produzido. Isso se deve ao fato de que sob temperaturas de carbonização mais baixas, a formação de múltiplas estruturas de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos ocorre de forma gradual, o que favorece a posterior introdução dos grupos sulfônicos. Em contrapartida, temperaturas de carbonização muito altas formam uma estrutura rígida que dificulta a entrada dos grupos ácidos (NING; NIU, 2017). Dentre as temperaturas avaliadas, a carbonização a 450 °C apresentou o melhor efeito sobre o desempenho do catalisador com conversão máxima de 58,2%. Por isso, essa foi a temperatura de carbonização mantida para os demais experimentos.

O rendimento médio do material parcialmente carbonizado a 450 °C foi de 32,7%. Isso demonstra que, durante o processo de carbonização, uma significativa perda de massa ocorreu devido à liberação de umidade e de compostos voláteis, derivados da quebra de ligações químicas dentro da estrutura de carbono (BUREROS et al., 2019). Parte dos vapores produzidos foi recuperada por condensação formando um bio-óleo, que foi equivalente a 37,3%, em média, da massa de bainha externa de pupunha carregada no forno (FIGURA 26).

FIGURA 26 – PRODUTOS DA CARBONIZAÇÃO PARCIAL A 450 °C



FONTE: A autora (2022).

Após ser moído e peneirado, o material parcialmente carbonizado com diâmetro de partícula entre 180 e 250 μm seguiu para a sulfonação.

4.2.3 Performance dos catalisadores em diferentes condições de sulfonação

A temperatura e o tempo de sulfonação são fatores que alteram a estrutura e a atividade dos catalisadores à base de carbono. A performance dos catalisadores produzidos sob diferentes condições de sulfonação, de acordo com o planejamento experimental proposto, está apresentada na TABELA 16.

TABELA 16 – PERFORMANCE DOS CATALISADORES PRODUZIDOS SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE TEMPERATURA E TEMPO DE SULFONAÇÃO

Catalisador	T (°C)	t (h)	Densidade sítios $-\text{SO}_3\text{H}$ (mmol g^{-1})	Velocidade inicial observada ($\text{mmol min}^{-1} \text{g}^{-1}$)	Conversão (%) em 4 h
1	90	1	$0,88 \pm 0,01^a$	$0,306 \pm 0,042^a$	$34,8 \pm 0,2^a$
2	90	2	$0,94 \pm 0,03^a$	$0,377 \pm 0,023^d$	$40,5 \pm 0,7^b$
3	90	3	$1,01 \pm 0,03^b$	$0,457 \pm 0,016^{b, e}$	$44,3 \pm 1,3^c$
4	120	1	$1,05 \pm 0,03^b$	$0,412 \pm 0,012^{d, e}$	$42,6 \pm 1,4^{b, c}$
5	120	2	$1,13 \pm 0,03^c$	$0,445 \pm 0,013^e$	$43,9 \pm 0,1^c$
6	120	3	$1,18 \pm 0,03^c$	$0,402 \pm 0,012^{d, e}$	$45,4 \pm 0,3^c$
7	150	1	$1,29 \pm 0,03^d$	$0,530 \pm 0,030^c$	$50,5 \pm 1,2^d$
8	150	2	$1,31 \pm 0,06^d$	$0,517 \pm 0,013^{b, c}$	$58,2 \pm 1,1^e$
9	150	3	$1,32 \pm 0,03^d$	$0,565 \pm 0,020^c$	$58,5 \pm 1,2^e$

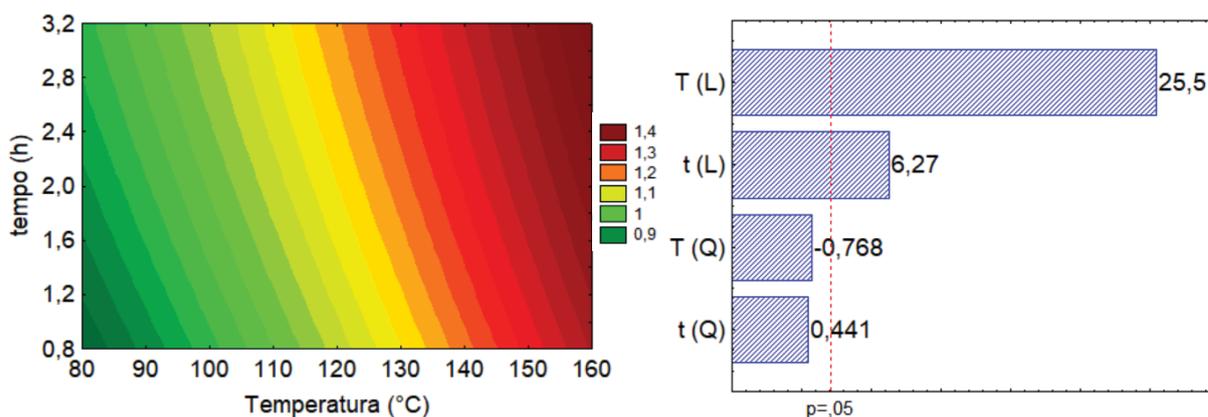
NOTA: Médias com letras iguais na mesma coluna não apresentam diferenças significativas ($p < 0,05$); condições da reação: T = 70 °C, n-propanol:ácido acético 3:1 e proporção de catalisador 10% (m/m).

Em linhas gerais, os catalisadores produzidos sob condições de sulfonação que levaram à maiores quantidades de sítios $-\text{SO}_3\text{H}$ também apresentaram maiores velocidades iniciais de reação e eficiência de conversão. Isso revela a importância

desses grupos, que são considerados chave dentre outros grupos ácidos, e seu potencial de aumentar a atividade catalítica.

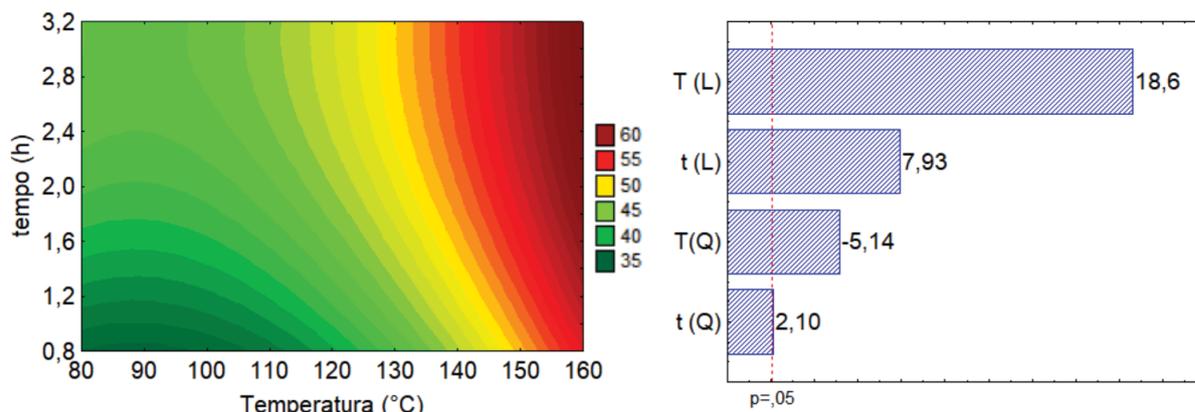
A análise estatística da densidade de grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ nos catalisadores em função das condições de sulfonação demonstrou que a temperatura (T) e o tempo de sulfonação (t) desempenharam efeitos significativos, ambos lineares e positivos, conforme diagrama de Pareto (FIGURA 27). A temperatura apresentou efeito preponderante. Assim, temperaturas e tempos maiores de sulfonação resultaram em catalisadores com maior quantidade de grupos sulfônicos, como mostra o gráfico de contorno.

FIGURA 27 – DENSIDADE DE GRUPOS $-\text{SO}_3\text{H}$ (mmol g^{-1}) DOS CATALISADORES EM FUNÇÃO DAS CONDIÇÕES DE SULFONAÇÃO: GRÁFICO DE CONTORNO E DIAGRAMA DE PARETO



A conversão da reação também foi influenciada de forma significativa pela temperatura de sulfonação empregada (T) e pelo tempo de sulfonação (t), sendo que ambos apresentaram efeitos lineares positivos e apenas a temperatura apresentou efeito quadrático negativo, conforme demonstrado no diagrama de Pareto (FIGURA 28). Além disso, a temperatura teve efeito dominante sobre a conversão. Sendo assim, catalisadores sulfonados em maiores temperaturas e maiores tempos alcançaram maiores conversões, o que é demonstrado também no gráfico de contorno.

FIGURA 28 – CONVERSÃO DA REAÇÃO (%) EM FUNÇÃO DAS CONDIÇÕES DE SULFONAÇÃO DOS CATALISADORES: GRÁFICO DE CONTOURNO E DIAGRAMA DE PARETO DOS EFEITOS



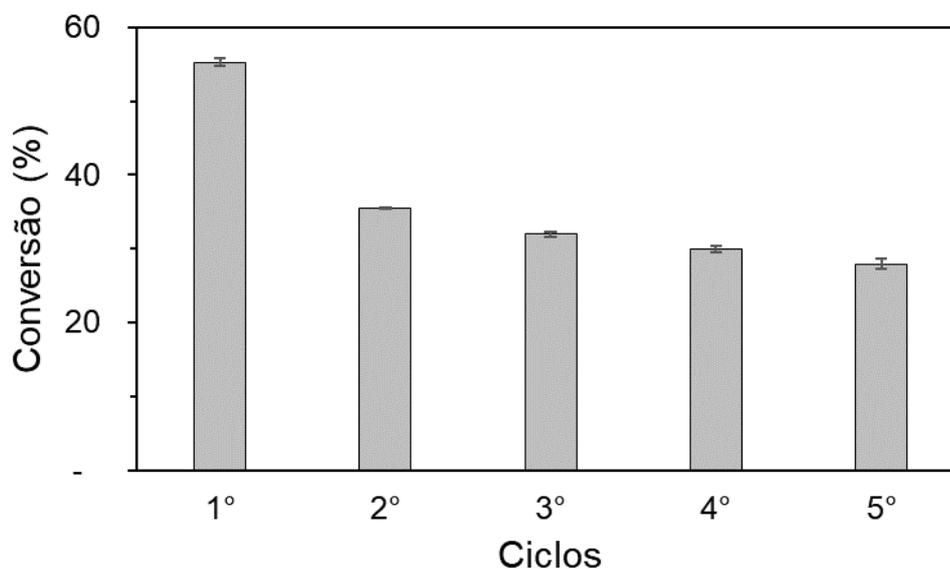
Os maiores valores de conversão foram alcançados pelos catalisadores 8 e 9, que se mostraram estatisticamente semelhantes, embora o tempo de sulfonação empregado tenha sido diferente (TABELA 16). A literatura reporta que o processo de sulfonação exige certa duração para que os grupos sulfônicos do ácido sulfúrico concentrado se liguem à estrutura de carbono e, uma vez que esse processo tenha se encerrado, prolongá-lo não traz vantagens (NING; NIU, 2017). Dessa forma, a sulfonação realizada a 150 °C por 2 h foi considerada a mais adequada para a produção do catalisador com máxima atividade catalítica.

As velocidades iniciais de reação determinadas experimentalmente apresentaram a mesma tendência demonstrada pela conversão em função das condições de temperatura e tempo de sulfonação. A maior velocidade de reação (0,565 mmol g⁻¹ min⁻¹) foi obtida pelo catalisador 9, sulfonado a 150 °C por 3 h. Esse desempenho foi estatisticamente semelhante ao apresentado pelo catalisador 8, com menor tempo de sulfonação.

4.2.4 Reuso do catalisador

O reuso do catalisador à base de carbono sulfonado foi investigado nas condições apresentadas pelo ponto central do planejamento experimental: 70 °C, razão molar entre n-propanol e ácido acético de 2:1 e proporção de catalisador de 7,5% m/m. A performance do catalisador foi avaliada em 5 ciclos de reação com duração de 4 h cada. Os resultados são apresentados na FIGURA 29.

FIGURA 29 – REUSO DO CATALISADOR À BASE DE CARBONO SULFONADO EM CINCO CICLOS DE REAÇÃO SUCESSIVOS COM DURAÇÃO DE 4 H CADA (T = 70 °C, RAZÃO MOLAR DE N-PROPANOL PARA ÁCIDO ACÉTICO 2:1, PROPORÇÃO DE CATALISADOR DE 7,5%)



Observou-se que a maior perda de eficiência do catalisador ocorreu entre seu primeiro e segundo uso, quando a conversão de ácido acético passou de 55,3% para 35,6%. A partir do segundo ciclo, houve certa estabilidade, com conversões de 32,0%, 30,9% e 27,9%, alcançadas ao final do terceiro, quarto e quinto ciclo, respectivamente. Assim, a redução na eficiência do catalisador ao final dos cinco ciclos foi de 49,5% e pode ser atribuída, principalmente, à lixiviação dos grupos -SO₃H da superfície do sólido, mas também à deposição de reagentes e produtos sobre os sítios ativos. Segundo Araujo et al. (2019), embora a alta temperatura de sulfonação (150 °C) tenha resultado em maior densidade de grupos sulfônicos e, conseqüentemente, maior atividade catalítica, ela também pode ter gerado interações mais fracas entre a estrutura do resíduo parcialmente carbonizado e os grupos -SO₃H introduzidos, facilitando a lixiviação gradativa.

Reduções semelhantes na eficiência ao longo de 5 ciclos de reação foram relatadas para catalisadores à base de biomassa de espiga de milho (43,75%) (TANG et al., 2020) e derivado de bambu (66,63%) (ZHOU et al., 2016) aplicados em reações de esterificação. Outros autores reportaram a possibilidade de regeneração dos catalisadores à base de carbono pela realização de uma nova sulfonação e tiveram sucesso na recuperação da atividade catalítica (CORRÊA et al., 2020; NING; NIU, 2017).

Vale destacar que a lixiviação dos sítios ácidos do catalisador heterogêneo pode, eventualmente, resultar em problemas de corrosão (ainda que menores do que aqueles apresentados pela catálise homogênea). Na produção de biodiesel, a presença de espécies ácidas lixiviadas pode levar à contaminação do produto (LAM et al., 2010). Sendo assim, torna-se pertinente a avaliação de condições de sulfonação que aumentem a estabilidade do catalisador à base de carbono, especialmente, em seu primeiro ciclo de reuso.

4.2.5 Caracterização do catalisador

4.2.5.1 Morfologia, composição elementar e área superficial

A morfologia do catalisador com maior atividade catalítica é apresentada na FIGURA 30. Nas imagens, observa-se uma superfície irregular e heterogênea, contendo partículas com tamanho médio de 150 μm e estrutura porosa tubular. A estrutura dessas partículas está relacionada aos vasos capilares presentes na matriz botânica utilizada, os quais favorecem a impregnação com H_2SO_4 , garantindo sua difusão rápida e uniforme através dos espaços vazios (AYADI et al., 2021)

Na superfície do catalisador, observa-se também a presença de algumas rachaduras, que podem ser atribuídas à ocorrência de oxidação parcial, condensação e destruição parcial da estrutura porosa durante a sulfonação (NGAOSUWAN et al., 2016). Morfologia semelhante foi verificada em catalisadores ácidos produzidos a partir de serragem de madeira (THANH et al., 2020) e bagaço de azeitona (AYADI et al., 2021).

O espectro EDS do catalisador (FIGURA 31) exibiu picos predominantes correspondentes aos elementos carbono, oxigênio e enxofre, e a composição elementar mássica obtida foi: 86,2% \pm 1,5 de C, 12,1% \pm 1,3 de O e 1,7% \pm 0,1 de S. A presença de enxofre na amostra do catalisador indica que a incorporação de grupos sulfônicos foi eficiente. Composição química similar foi obtida para um catalisador sólido produzido a partir de caroço de açaí: 77,4% de C, 19,1% de O e 3,5% de S (ARAUJO et al., 2019).

A análise de área superficial foi realizada tanto no material parcialmente carbonizado a 450 $^{\circ}\text{C}$ quanto no catalisador, obtido após sulfonação do material carbonizado. O material parcialmente carbonizado apresentou área superficial de

2,297 m² g⁻¹, enquanto o catalisador, 1,065 m² g⁻¹. A diminuição na área superficial após a sulfonação indica que parte da estrutura porosa foi destruída durante o processo e que uma grande quantidade de grupos –SO₃H foi introduzida nos vazios do catalisador (NING; NIU, 2017).

FIGURA 30 – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO CATALISADOR COM MAGNIFICAÇÃO DE 250, 500 E 1000x

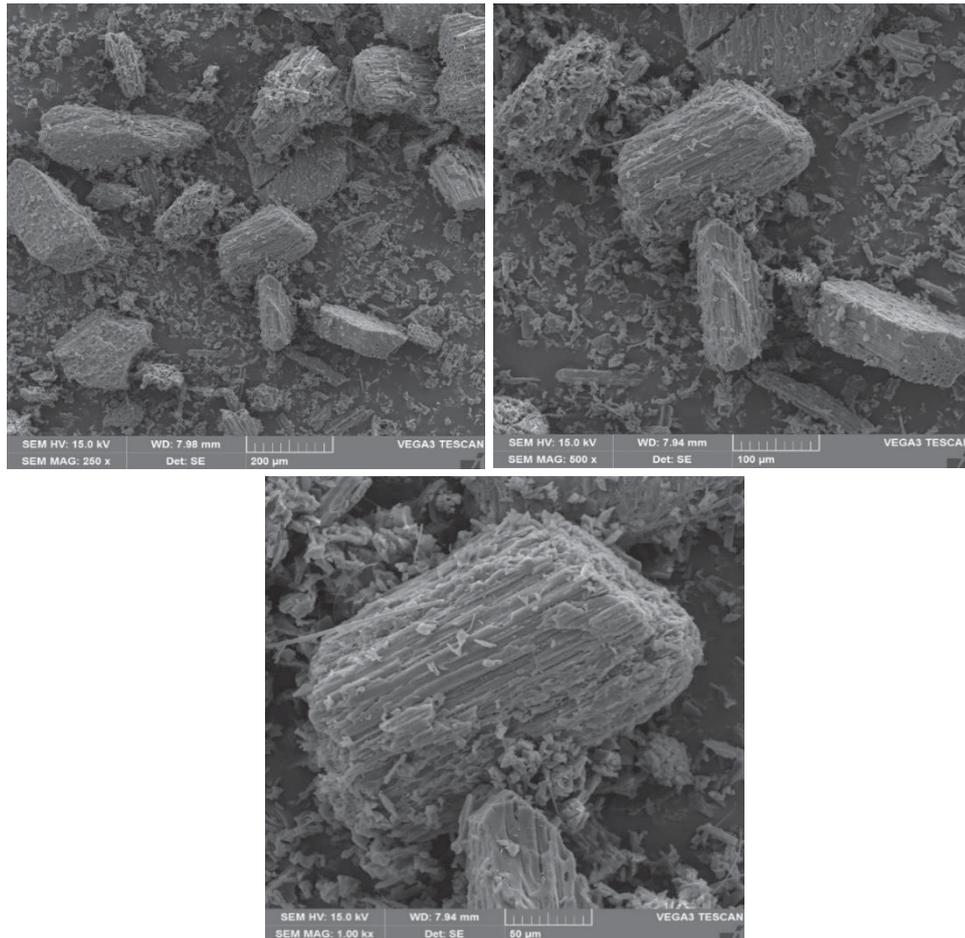
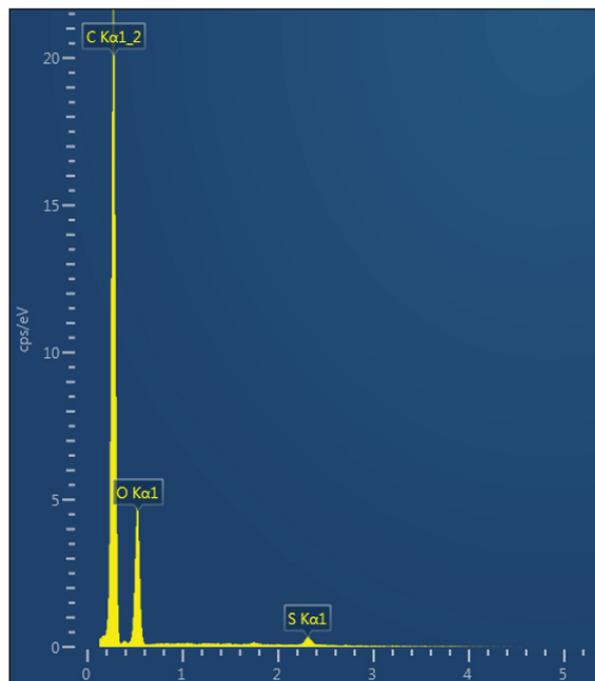


FIGURA 31 – ESPECTRO EDS DO CATALISADOR



Diferentes trabalhos utilizando bambu parcialmente carbonizado e funcionalizado com ácido sulfúrico concentrado reportam a obtenção de catalisadores com área superficial semelhantes ao catalisador produzido neste trabalho ou ainda menores: $1,17 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (NING; NIU, 2017; XINCHENG; SHENGLI, 2019) e $0,25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (ZHOU et al., 2016).

Segundo Kang et al. (2013), em reações entre moléculas grandes (como esterificação de ácidos com longas cadeias de carbono), catalisadores à base de carbono com maiores áreas superficiais apresentaram maiores atividades catalíticas. Entretanto, em reações entre moléculas pequenas (como esterificação de ácido acético com etanol), a atividade catalítica mostrou-se independente da área superficial do catalisador à base de carbono e relacionada, apenas, à sua densidade ácida.

4.2.5.2 Análise termogravimétrica

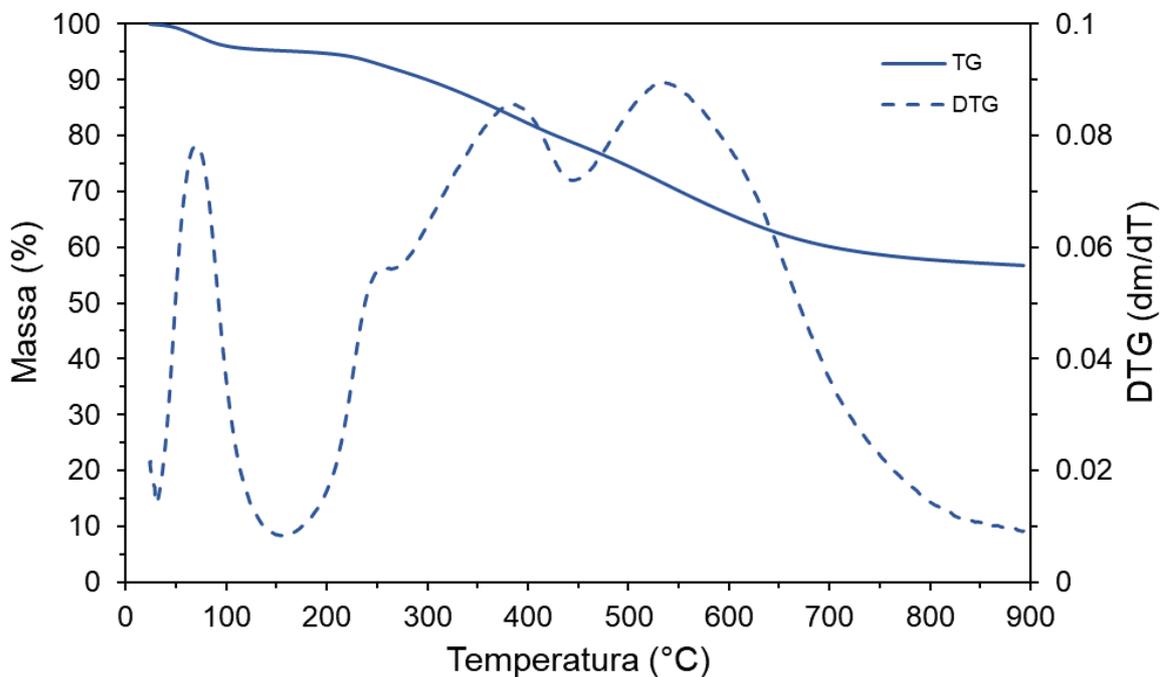
A estabilidade térmica do catalisador com maior atividade catalítica foi avaliada por meio de análise termogravimétrica e as curvas obtidas são apresentadas na FIGURA 32.

Observa-se um primeiro estágio de degradação em torno de 100 °C, que está relacionado à perda de água adsorvida pelo catalisador. O principal evento de degradação, com perda de massa de 37%, ocorreu entre 210 e 764 °C.

A partir da curva DTG, verifica-se um pico em 268 °C que pode ser atribuído à degradação dos grupos sulfônicos (MALINS et al., 2016). Um segundo pico em 446 °C está relacionado à decomposição parcial do material carbonáceo. A massa residual (cerca de 57%) está relacionada à presença de carbono termicamente resistente e pode incluir sólidos inorgânicos comumente encontrados em biomassas (ARAUJO et al., 2019).

Resultados semelhantes foram encontrados para um catalisador produzido a partir de resíduos de murumuru, que também apresentou degradação a partir de 210 °C relacionada à decomposição dos grupos sulfônicos na superfície do catalisador (CORRÊA et al., 2020).

FIGURA 32 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG) DO CATALISADOR



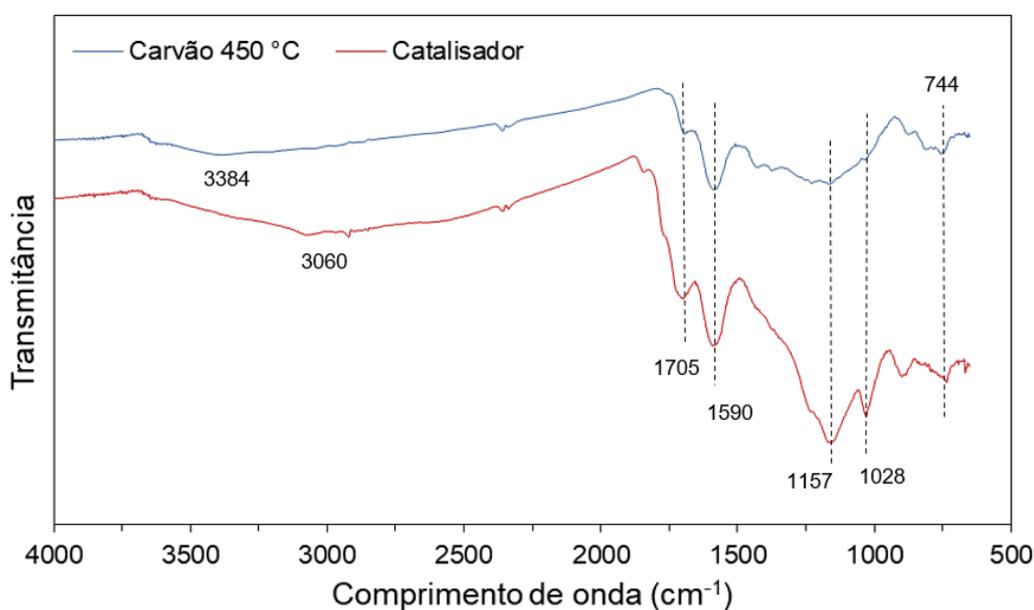
4.2.5.3 FTIR

Os espectros FTIR da bainha de pupunha parcialmente carbonizada a 450 °C e do catalisador obtido após a sulfonação do material parcialmente carbonizado são apresentados na FIGURA 33.

Os espectros apresentam grande similaridade. A região correspondente ao estiramento dos grupos –OH ($3650\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$) aparece com baixa intensidade em função do processo de carbonização ao qual o material foi submetido, levando à desidratação/condensação de celulose, hemicelulose e lignina (NING; NIU, 2017). A banda de absorção em 1705 cm^{-1} é característica de ligações C=O em grupos carboxílicos, enquanto a banda em 744 cm^{-1} está relacionada ao modo vibracional da ligação C–H. A banda de absorção em 1590 cm^{-1} é atribuída às ligações C=C nos anéis poliaromáticos de hidrocarbonetos, formadores da estrutura do carvão, e indica que um grau aceitável de carbonização parcial foi alcançado (ARAUJO et al., 2019; NING; NIU, 2017).

A principal diferença entre os dois espectros apresentados se dá pela presença de uma banda de absorção entre 1157 e 1028 cm^{-1} no espectro do catalisador, que está associada ao estiramento O=S=O nos grupos –SO₃H (CORRÊA et al., 2020). A presença dessa banda demonstra que a introdução dos grupos sulfônicos foi bem-sucedida.

FIGURA 33 – ESPECTROS FTIR DA BAINHA DE PUPUNHA CARBONIZADA A 450 °C E DO CATALISADOR OBTIDO APÓS SULFONAÇÃO



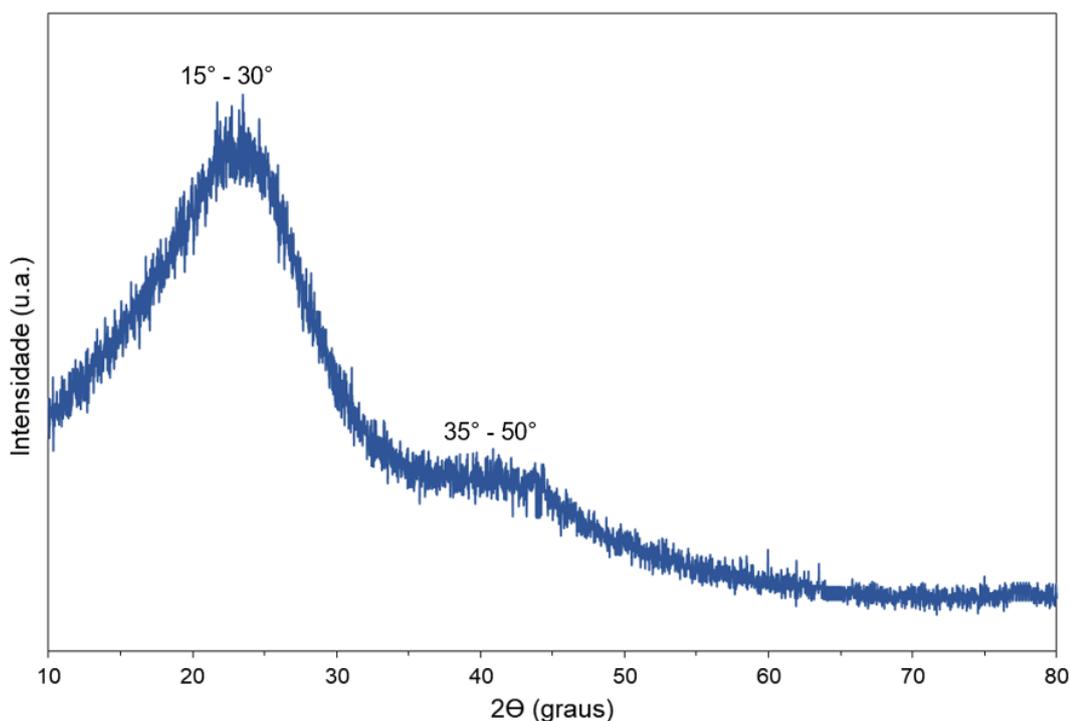
4.2.5.4 Análise de DR-X

O espectro DR-X do catalisador com maior atividade catalítica é apresentado na FIGURA 34. O tratamento térmico da matéria-prima carbonácea leva à desidratação e quebra de ligações estruturais, formando materiais amorfos ou semi-amorfos com estruturas similares aos aromáticos policíclicos, que podem estar organizados aleatoriamente ou de forma orientada (ARAUJO et al., 2019).

Como esperado, a ausência de picos de difração bem definidos confirmou a obtenção de um material amorfo. Além disso, a presença de um halo de baixa intensidade observado entre 15 e 30° é característico de estruturas de carbono amorfo orientadas aleatoriamente (NGAOSUWAN et al., 2016).

Observou-se também um halo ainda mais largo e menos intenso entre 35 e 50°, faixa relacionada a estruturas semelhantes ao grafeno. Esse pico foi encontrado de forma similar no espectro DR-X de um catalisador produzido a partir de caroço de açaí e atribuído ao empilhamento das folhas de carbono em virtude da temperatura de carbonização empregada (ARAUJO et al., 2019).

FIGURA 34 – ESPECTRO DR-X DO CATALISADOR À BASE DE CARBONO

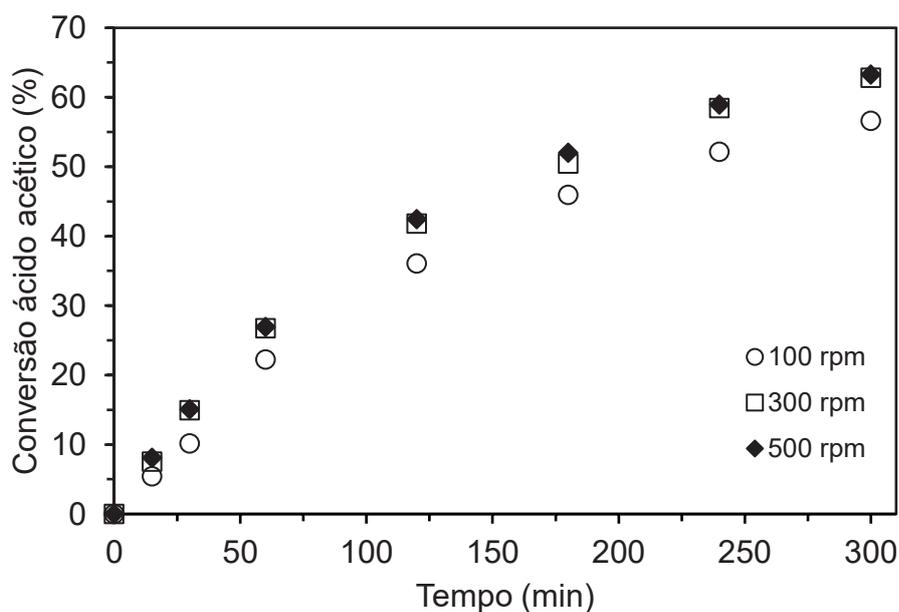


4.2.6 Efeitos de transferência de massa

A fim de avaliar o efeito da transferência de massa externa, experimentos foram conduzidos empregando-se diferentes velocidades de agitação. Os resultados são apresentados na FIGURA 35.

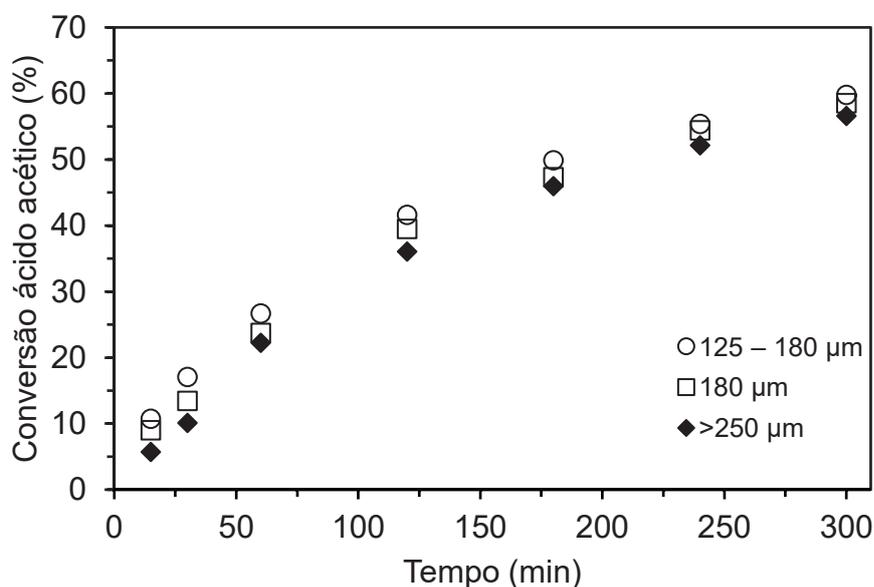
Sob agitação de 300 e 500 rpm, as conversões de ácido acético ao longo da reação foram semelhantes, enquanto sob 100 rpm elas foram apenas cerca de 5% menores. Assim, a velocidade de agitação demonstrou pequeno efeito sobre a conversão da reação e optou-se por utilizar a velocidade de agitação de 500 rpm nos demais experimentos, de forma a garantir que não houvesse a resistência à transferência de massa externa.

FIGURA 35 – EFEITO DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO (100 RPM, 300 RPM, 500 RPM) SOBRE REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO A 70 °C, RAZÃO MOLAR ENTRE N-PROPANOL E ÁCIDO ACÉTICO 2:1 E CATALISADOR À BASE DE CARBONO 7,5%



Já o efeito da transferência de massa interna foi investigado empregando-se o catalisador com diferentes tamanhos de partícula. A FIGURA 36 mostra valores bastante próximos, sendo que ao final de 5 h de reação as conversões alcançadas foram: 59,8% (125–180 μm), 58,5% (180–250 μm) e 56,6% (>250 μm).

FIGURA 36 – EFEITO DE DIFERENTES TAMANHOS DE PARTÍCULA DO CATALISADOR À BASE DE CARBONO SOBRE A REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO A 70 °C, RAZÃO MOLAR ENTRE N-PROPANOL E ÁCIDO ACÉTICO 2:1 E PROPORÇÃO DE CATALISADOR 7,5%



Os critérios de Mears e Weisz-Prater também foram utilizados para avaliar as etapas de difusão externa e interna da reação sob agitação de 500 rpm e tamanho médio de partícula do catalisador de 150 µm. Os resultados obtidos na primeira hora de reação são apresentados na TABELA 17.

TABELA 17 – CRITÉRIOS DE MEARS (C_M) E WEISZ-PRATER (C_{WP}) PARA AS CINÉTICAS EM DIFERENTES CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS UTILIZANDO CATALISADOR À BASE DE CARBONO

Ensaio	T (°C)	Razão molar	% cat	$r_{AC,OBS} \times 10^6$ (mol g ⁻¹ s ⁻¹)	$D_{EF} \times 10^5$ (cm ² s ⁻¹)	$k_c \times 10^3$ (cm s ⁻¹)	$C_M \times 10^3$	$C_{WP} \times 10^3$
1	60	1:1	5	4,07	4,22	5,64	2,11	1,06
2	80	1:1	5	3,32	7,27	9,71	1,23	0,613
3	60	1:1	10	3,78	4,67	6,24	1,91	0,956
4	80	1:1	10	2,88	8,25	11,0	1,08	0,541
5	60	3:1	5	3,95	5,43	7,26	3,50	1,75
6	80	3:1	5	3,48	8,17	10,9	2,33	1,17
7	60	3:1	10	3,76	5,58	7,46	3,41	1,71
8	80	3:1	10	2,90	8,80	11,7	2,16	1,08
9**	70	2:1	7,5	3,53	6,57	8,78	2,12	1,06
10**	70	2:1	7,5	3,60	6,49	8,67	2,15	1,08
11**	70	2:1	7,5	3,30	6,86	9,16	2,04	1,02
12	70	1:1	10	3,08	6,76	9,02	1,32	0,661
13	60	2:1	10	3,78	5,29	7,07	2,64	1,32
14	60	1:1	7,5	3,85	4,57	6,11	1,95	0,977

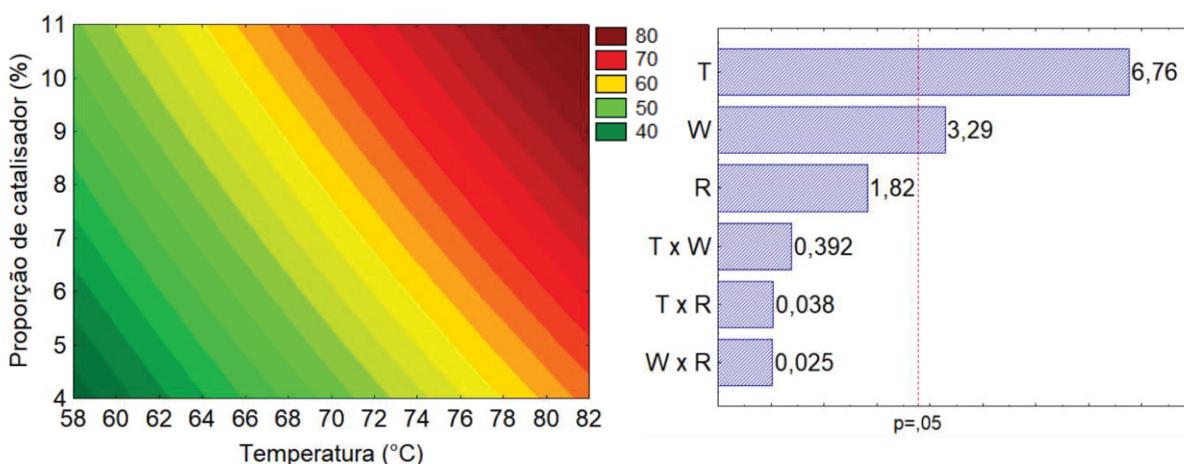
NOTA: T = temperatura de reação; razão molar = álcool:ácido; % cat = proporção mássica de catalisador em relação à massa de ácido; $r_{AC,OBS}$ = taxa de reação experimental em 1 h de reação; D_{EF} = difusividade efetiva; k_c = coeficiente de transferência de massa; **ponto central

Os valores calculados para o critério de Mears variaram entre $1,05 \times 10^{-3}$ e $3,50 \times 10^{-3}$, significativamente menores que 0,15, o que confirma que a difusão externa não é a etapa limitante na reação entre o ácido acético e o n-propanol com catalisador à base de carbono. Da mesma forma, os valores para o critério de Weisz-Prater foram significativamente menores que 1, variando entre $0,541 \times 10^{-3}$ e $1,75 \times 10^{-3}$, o que confirma que a difusão interna também não limita a reação nas condições estudadas. Assim, as resistências à transferência de massa externa e interna puderam ser negligenciadas e a modelagem cinética pôde ser realizada considerando a reação como etapa limitante.

4.2.7 Efeito das variáveis sobre a cinética de reação com carbono sulfonado

Buscando-se avaliar os efeitos de temperatura (T), proporção de catalisador (W) e razão molar entre n-propanol e ácido acético sobre as conversões da esterificação catalisada por carbono sulfonado a partir de resíduo de pupunha, as reações foram conduzidas em diferentes condições, de acordo com o planejamento experimental anteriormente proposto. Após 6 h de reação, as conversões de ácido acético encontravam-se entre 35,4 e 70,9%. Os resultados das análises estatísticas são apresentados na FIGURA 37.

FIGURA 37 – CONVERSÃO DA REAÇÃO (%) EM FUNÇÃO DA PROPORÇÃO DE CATALISADOR (W), RAZÃO MOLAR DOS REAGENTES (R) E TEMPERATURA (T): GRÁFICO DE CONTORNO E DIAGRAMA DE PARETO DOS EFEITOS



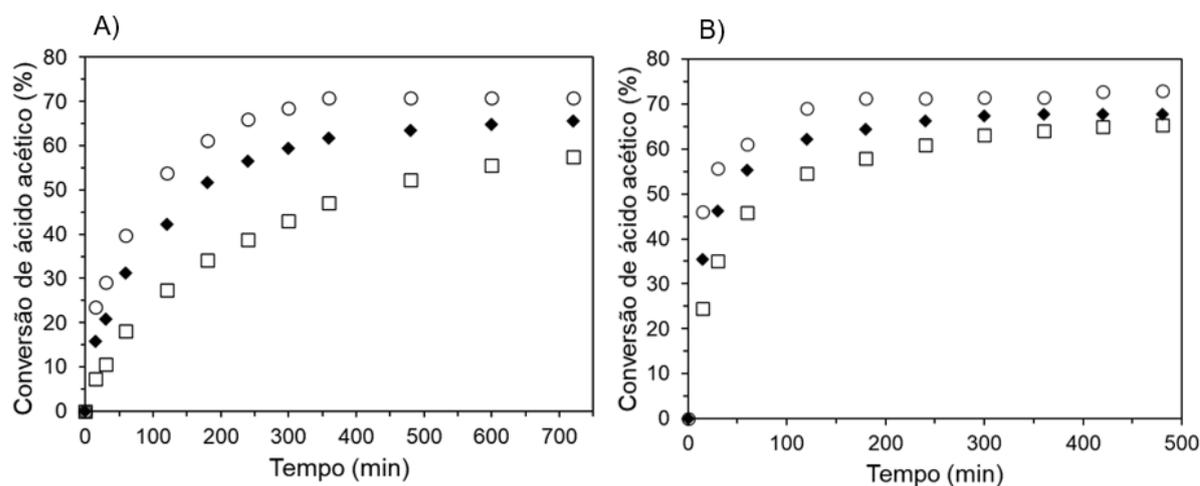
De acordo com o diagrama de Pareto, a temperatura de reação e a proporção de catalisador tiveram efeito significativo ($p < 0,05$) e positivo sobre a

conversão de ácido acético, enquanto a razão molar dos reagentes e a interação entre as variáveis não foram estatisticamente significantes. A temperatura foi o fator com maior efeito sobre a variável de resposta.

Já o gráfico de contorno (FIGURA 37) ilustra o efeito da proporção de catalisador e da temperatura de reação sobre a conversão de ácido acético, quando a razão molar está fixa no ponto central (2:1). Quanto maiores as temperaturas e proporções de catalisador, maiores são as conversões alcançadas, sendo que os maiores resultados foram obtidos a partir de 9% m/m e 72 °C. A literatura reporta diferentes reações de esterificação empregando temperaturas entre 75 e 95 °C e catalisadores à base de cascas de batata (HUSSEIN et al., 2021), cascas de feijão andu (BHUSARI et al., 2020), cascas de sementes (CORRÊA et al., 2020) e bagaço de cana-de-açúcar (CHANDANE et al., 2020) com performances eficientes.

O efeito de diferentes temperaturas (60, 70 e 80 °C) na síntese do acetato de n-propila (FIGURA 38) utilizando razão equimolar de reagentes, 10% m/m de catalisador carbono sulfonado (FIGURA 38-A) e H₂SO₄ 1% (m/m) em fase homogênea (FIGURA 38-B) é apresentado a seguir.

FIGURA 38 – CINÉTICAS DE ESTERIFICAÇÃO EM DIFERENTES TEMPERATURAS (□ 60 °C, ◆ 70 °C, ○ 80 °C) (A) CATALISADOR À BASE DE CARBONO EM 12 h DE REAÇÃO (B) CATALISADOR H₂SO₄ EM 6 h DE REAÇÃO



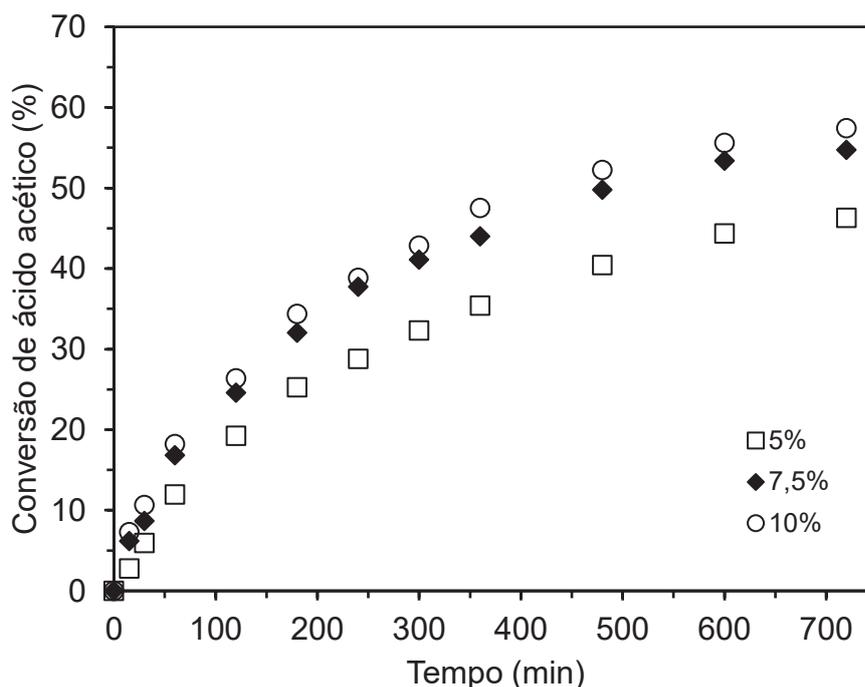
Tanto no sistema heterogêneo quanto no homogêneo, o aumento da temperatura resultou em aumento das taxas de reação e conversões de ácido acético, o que pode ser atribuído ao aumento na frequência de colisões entre as moléculas de reagente e os sítios do catalisador. Como esperado, a catálise

homogênea apresentou velocidades de reação mais rápidas. Na primeira hora, as conversões de ácido acético em 60, 70 e 80 °C eram de 45,8%, 55,3% e 61,0%, respectivamente, enquanto as conversões das reações catalisadas por carbono sulfonado eram 18,2%, 31,3 e 39,7% nas mesmas temperaturas.

Ao final de 12 h de reação, as esterificações com carbono sulfonado atingiram conversões de 57,4% (60 °C), 65,5% (70 °C) e 70,9% (80 °C), enquanto as reações catalisadas por ácido sulfúrico alcançaram 65,4%, 67,8% e 73,0%, respectivamente, em metade do tempo.

A FIGURA 39 mostra o efeito de diferentes proporções de catalisador à base de carbono sulfonado (5%, 7,5% e 10% m/m) sobre a cinética de esterificação a 60 °C e razão molar entre n-propanol e ácido acético de 1:1.

FIGURA 39 – CINÉTICAS DE ESTERIFICAÇÃO A 60 °C E RAZÃO EQUIMOLAR DOS REAGENTES EMPREGANDO DIFERENTES PROPORÇÕES DE CATALISADOR À BASE DE CARBONO (5%, 7,5%, 10%)

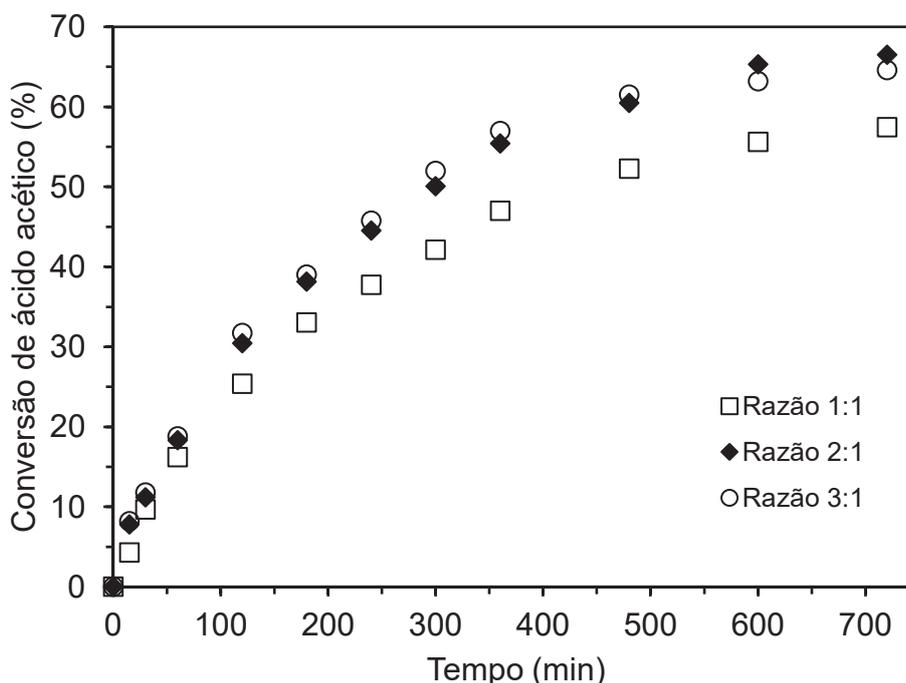


Observou-se que o aumento na quantidade de catalisador resultou em maiores valores de conversão: ao final da reação, a conversão alcançada pela proporção de 5% de carbono sulfonado foi de 46,3% enquanto que, para as proporções de 7,5% e 10%, elas foram de 54,7% e 57,4%, respectivamente. Isso pode ser atribuído ao aumento no número de grupos sulfônicos (-SO₃H) disponíveis, que agem como um ácido forte de Brønsted na reação de esterificação (BASTOS et

al., 2020). Entretanto, o aumento na proporção de catalisador de 7,5% para 10% não representou aumento significativo nas conversões, sugerindo que a adição de maiores quantidades de catalisador não se faz necessária. Zhou et al. (2016) reportam que quantidades excessivas de catalisador não aumentam a eficiência da esterificação, pelo contrário, causam problemas na agitação da mistura reacional e impactam na transferência de massa entre o sólido e os reagentes.

O efeito de diferentes razões molares entre n-propanol e ácido acético (1:1, 2:1 e 3:1) sobre a cinética de esterificação foi investigado a 60 °C e proporção de catalisador de 10% m/m. Embora a análise estatística não tenha indicado um efeito significativo ($p < 0,05$) dessa variável sobre as conversões de ácido acético, a FIGURA 40 mostra que o excesso de álcool contribuiu para a performance da reação a partir de 2 h.

FIGURA 40 – CINÉTICAS DE ESTERIFICAÇÃO A 60 °C EMPREGANDO 10% DE CATALISADOR À BASE DE CARBONO E DIFERENTES RAZÕES MOLARES ENTRE N-PROPANOL E ÁCIDO ACÉTICO (1:1, 2:1, 3:1)



Ao final da reação, as conversões de ácido acético alcançadas empregando-se excesso de n-propanol eram em torno de 65%, enquanto na condição equimolar a conversão era de 57,4%. Como mencionado anteriormente, o excesso de álcool desloca o equilíbrio no sentido de formação dos produtos, já que a reação é reversível. Porém, quando a proporção entre n-propanol e ácido acético aumentou

de 2:1 para 3:1, as conversões se mantiveram similares, indicando que maiores quantidades de álcool em excesso não são necessárias para alterar o equilíbrio. A faixa de razões molares avaliadas, próxima às condições adequadas para a reação, pode ter contribuído para que essa variável não apresentasse efeito estatístico sobre as conversões de ácido acético.

4.2.8 Estimativa dos parâmetros cinéticos

Os modelos cinéticos Pseudo-homogêneo (PH), Langmuir-Hinshelwood (LH) e Eley-Rideal (ER) foram ajustados aos dados das reações conduzidas em diferentes condições propostas pelo planejamento experimental utilizando o catalisador à base de carbono. Os parâmetros obtidos são listados na TABELA 18.

TABELA 18 – PARÂMETROS CINÉTICOS AJUSTADOS PARA OS DIFERENTES MODELOS

Parâmetro	PH Irreversível	PH Reversível	Langmuir-Hinshelwood	Eley-Rideal AC ads	Eley-Rideal P ads
$k_{0,1}$	$3,45 \times 10^2$	$6,01 \times 10^2$	1,59	1,03	1,39
$E_{A,1}$	$3,28 \times 10^4$	$3,40 \times 10^4$	$3,72 \times 10^3$	$4,44 \times 10^3$	$5,60 \times 10^3$
$k_{0,2}$	–	87,0	$1,17 \times 10^{-2}$	$3,05 \times 10^{-3}$	$6,78 \times 10^{-3}$
$E_{A,2}$	–	$3,19 \times 10^4$	$3,80 \times 10^3$	$8,74 \times 10^3$	$1,03 \times 10^4$
$K_{0,AC}$	–	–	$2,18 \times 10^{-3}$	$7,11 \times 10^{-4}$	–
ΔH_{AC}	–	–	$5,97 \times 10^4$	$7,22 \times 10^4$	–
$K_{0,P}$	–	–	$2,94 \times 10^{-2}$	–	$1,86 \times 10^{-3}$
ΔH_P	–	–	$7,42 \times 10^4$	–	$5,57 \times 10^4$
$K_{0,E}$	–	–	$3,67 \times 10^{-1}$	$5,95 \times 10^{-1}$	3,81
ΔH_E	–	–	$5,83 \times 10^4$	$4,51 \times 10^4$	$9,17 \times 10^3$
$K_{0,W}$	–	–	$1,51 \times 10^{-1}$	–	–
ΔH_W	–	–	$9,45 \times 10^3$	–	–

NOTA: (–) não se aplica; PH = pseudo-homogêneo; AC ads = ácido acético adsorvido; P ads = n-propanol adsorvido; $k_{0,1}$ e $k_{0,2}$ = fator pré-exponencial da reação direta (1) e inversa (2), respectivamente [$\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$]; $E_{A,1}$ e $E_{A,2}$ = energia de ativação [J mol^{-1}]; $K_{0,AC}$, $K_{0,P}$, $K_{0,E}$, $K_{0,W}$ = fatores pré-exponenciais; ΔH_{AC} , ΔH_P , ΔH_E , ΔH_W = entalpia de adsorção do ácido acético, n-propanol, éster e água, respectivamente [J mol^{-1}].

Já os erros médios relativos, raiz do erro quadrático médio, valores do teste F-Fischer e critério Akaike são listados na TABELA 19.

TABELA 19 – ERRO MÉDIO RELATIVO (MRE), RAIZ DO ERRO QUADRÁTICO MÉDIO (RMSD), TESTE F-FISCHER (F) E CRITÉRIO DE INFORMAÇÃO AKAIKE (AIC) DOS DIFERENTES MODELOS

Modelo	MRE global (%)	RMSD global (%)	F	AIC global
PH irreversível	18,3	6,50	3648,3	-717,6
PH reversível	16,3	5,66	2285,4	-750,0
Langmuir-Hinshelwood	10,1	2,50	11903,3	-947,6
Eley-Rideal AC ads	10,7	3,35	6638,1	-879,6
Eley-Rideal P ads	10,3	3,25	7042,3	-887,5

NOTA: PH = pseudo-homogêneo; AC ads = ácido acético adsorvido; P ads = n-propanol adsorvido.

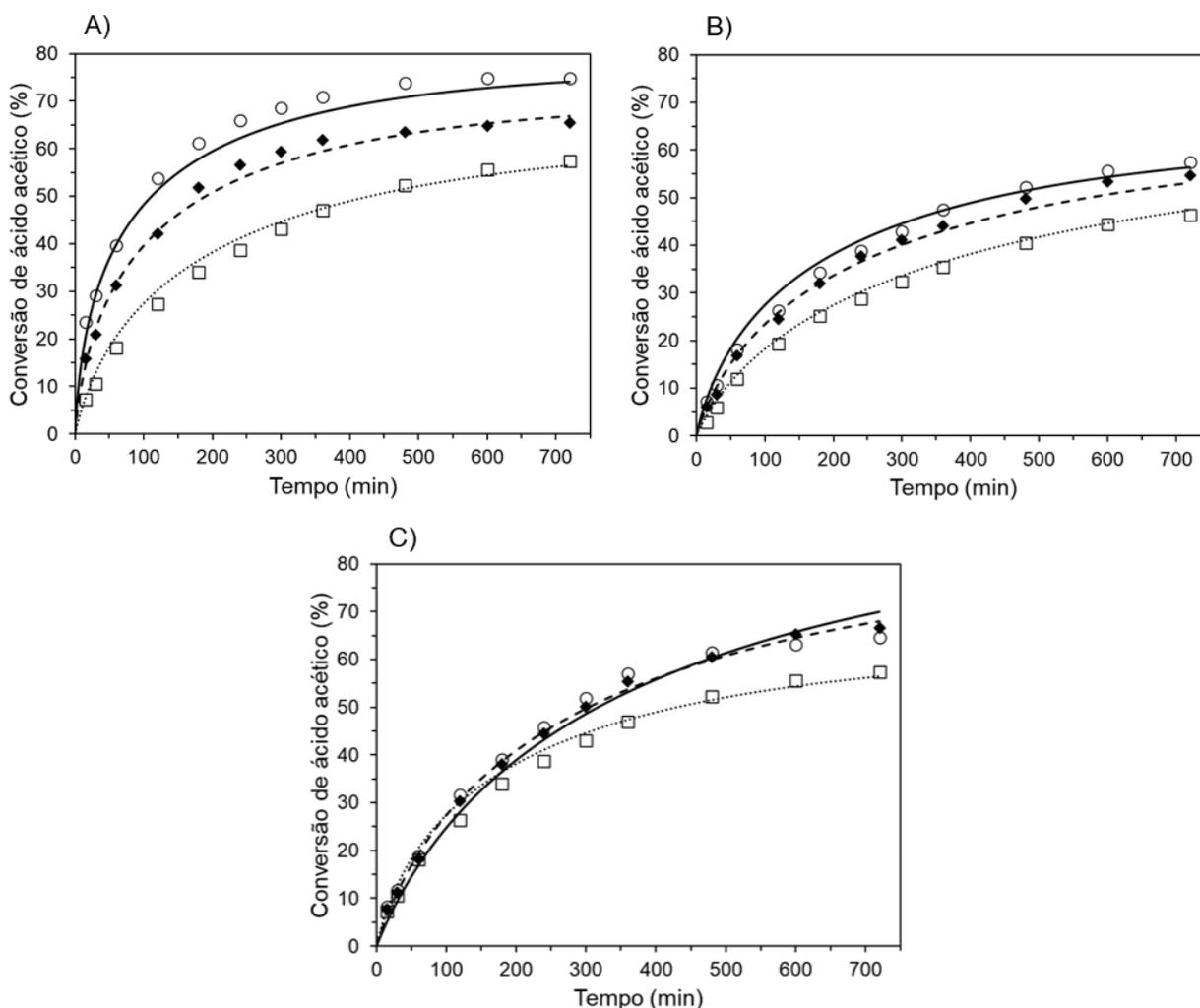
Assim como observado na estimativa dos parâmetros da reação catalisada por zircônia sulfatada, os modelos PH irreversível e reversível apresentaram os maiores erros médios relativos (18,3% e 16,3%, respectivamente) e erros quadráticos médios (6,50% e 5,66%, respectivamente). Isso demonstra que o mecanismo da reação depende da interação entre os reagentes e os sítios ácidos do catalisador à base de carbono sulfonado.

Os modelos de reação na superfície baseados na teoria de Langmuir-Hinshelwood e Eley-Rideal apresentaram ajustes satisfatórios, com valores de erros relativos e quadráticos próximos. Esse resultado sugere que a etapa limitante é a reação na superfície e que o mecanismo poderia ser descrito de forma razoável pelos dois conceitos. Dessa forma, considerou-se a análise estatística na determinação do modelo mais adequado.

Uma vez que o modelo de Langmuir-Hinshelwood apresentou o maior valor de F e o menor critério Akaike, propõe-se que ele seja o mecanismo apropriado para descrever a reação de esterificação catalisada por carbono sulfonado. A FIGURA 41 demonstra a conformidade entre os dados de conversão experimentais e aqueles preditos pelo modelo em diferentes condições.

Segundo o modelo de Langmuir-Hinshelwood, um reagente adsorvido na superfície do catalisador reage com outro, também adsorvido, para formar o produto, que é desorvido da superfície liberando pelo menos dois sítios ativos (GEE; FISHER, 2015). No caso do carbono sulfonado, os sítios catalíticos são grupos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) ligados a anéis aromáticos.

FIGURA 41 – MODELO DE LANGMUIR-HINSHELWOOD AJUSTADO (LINHAS) A CINÉTICAS DE ESTERIFICAÇÃO CATALISADAS POR CARBONO SULFONADO (A) DIFERENTES TEMPERATURAS (\square 60 °C, \blacklozenge 70 °C, \circ 80 °C); (B) PROPORÇÕES DE CATALISADOR (\square 5%, \blacklozenge 7,5%, \circ 10%); (C) RAZÕES MOLARES (\square 1:1, \blacklozenge 2:1, \circ 3:1)

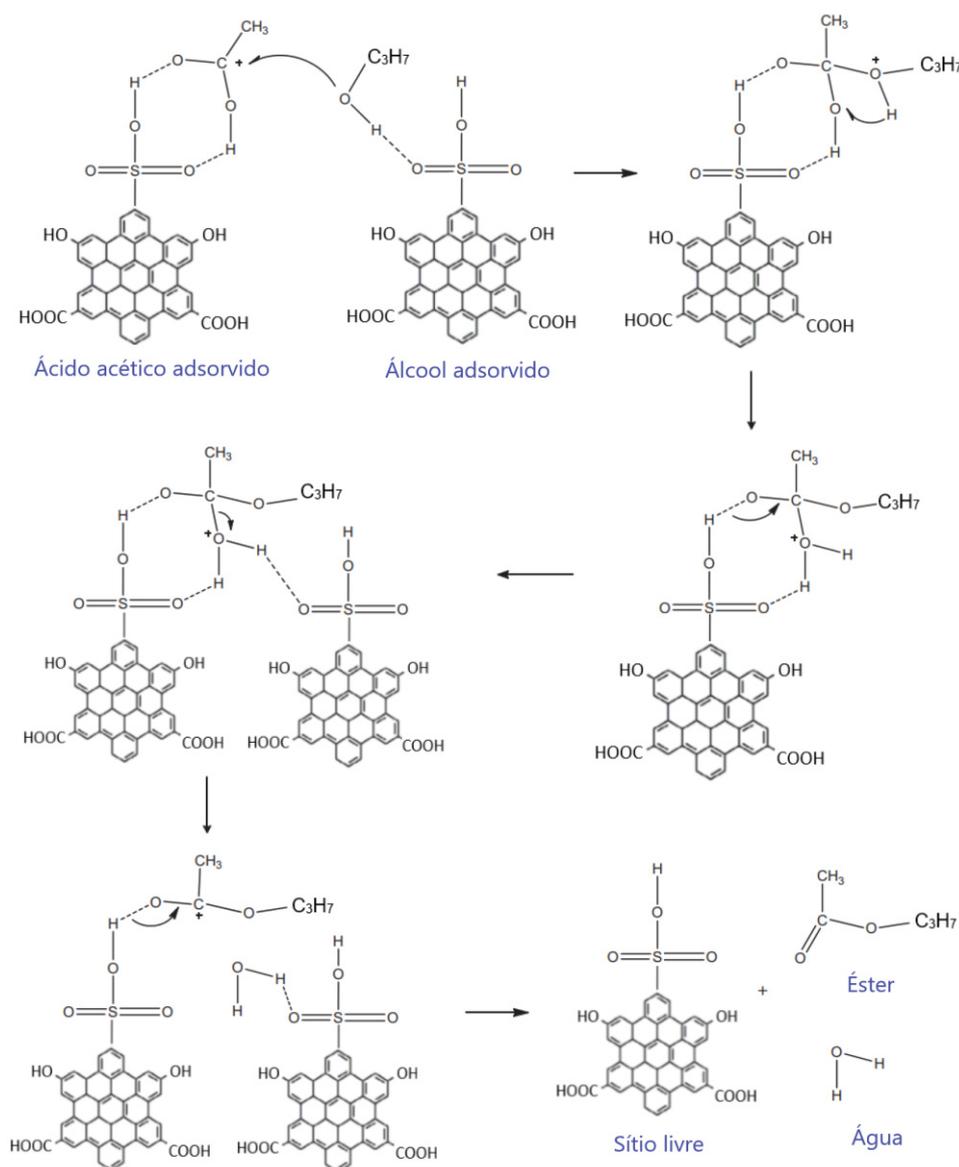


Sendo assim, sugere-se que o mecanismo de esterificação do acetato de n-propila tem início na coordenação de uma molécula de ácido acético ao sítio ácido – via oxigênio da carbonila que forma um carbocátion – e na coordenação de uma molécula de n-propanol a outro sítio ácido – via hidroxila. A reação ocorre, então, entre o ácido acético adsorvido e protonado e o n-propanol adsorvido e não protonado, conforme apresentado na FIGURA 42. O carbocátion do ácido sofre um ataque nucleofílico pela hidroxila do álcool formando intermediários; os prótons se rearranjam até que ocorra a desidratação, que resulta em uma molécula de acetato de n-propila, uma molécula de água e nos sítios livres do catalisador para um próximo ciclo. Esse mecanismo foi proposto a partir do que é apresentado na literatura para reações de esterificação com diferentes catalisadores heterogêneos

(GALLEGO-VILLADA et al., 2022; HUSSEIN et al., 2021; MIAO; SHANKS, 2011; OSATIASHTIANI et al., 2016).

As energias de adsorção do ácido acético ($59,7 \text{ kJ mol}^{-1}$) e do n-propanol ($74,2 \text{ kJ mol}^{-1}$), apresentadas na TABELA 18, são da mesma ordem de grandeza e indicam que ambos podem ser adsorvidos nos grupos ácidos do catalisador à base de carbono sulfonado. Já a energia de adsorção da água é menor ($9,45 \text{ kJ mol}^{-1}$), o que pode sugerir que ela não compete com os reagentes na adsorção dos sítios ativos. Assim, o mecanismo proposto concorda com os resultados cinéticos.

FIGURA 42 – MECANISMO DE SÍTIO-DUPLA PROPOSTO PARA A REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO ENTRE ÁCIDO ACÉTICO E N-PROPANOL CATALISADA POR CARBONO SULFONADO

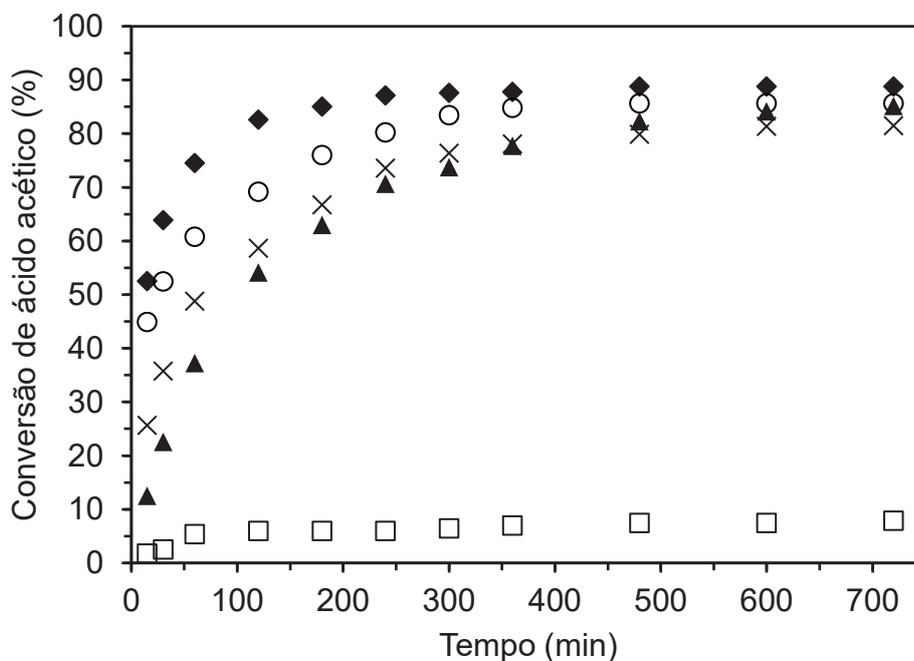


FONTE: Adaptado de Miao e Shanks (2011).

4.3 COMPARATIVO ENTRE OS CATALISADORES

A FIGURA 43 apresenta um comparativo entre as cinéticas de reação sem catalisador, catalisadas por zircônia sulfatada, catalisador à base de carbono sulfonado, Amberlyst-15 e catalisador homogêneo H_2SO_4 . Os experimentos foram conduzidos a 80 °C, razão molar entre n-propanol e ácido acético de 3:1, velocidade de agitação de 500 rpm e proporção de catalisador sólido de 10% m/m ou homogêneo de 1% m/m.

FIGURA 43 – CONVERSÕES DE ÁCIDO ACÉTICO NA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO SEM CATALISADOR (□), CATALISADA POR CARBONO SULFONADO 10% (▲), ZIRCÔNIA SULFATADA 10% (×), AMBERLYST-15 10% (○) E CATALISADOR HOMOGÊNEO H_2SO_4 1% (◆)



Embora as condições reacionais empregadas tenham sido as mais favoráveis na faixa estudada, a reação sem catalisador apresentou conversões de ácido acético baixas (menores que 10%) mesmo após 12 h de reação. Esse resultado demonstra a necessidade de um catalisador adequado que aumente a velocidade da reação e possibilite a obtenção de um rendimento desejado no processo em um menor período.

A catálise homogênea empregando H_2SO_4 exibiu as maiores taxas iniciais de reação e valores de conversão devido às razões mencionadas previamente (TABELA 20). Ao final da primeira hora, 74,5% do ácido acético havia sido

convertido, enquanto a reação com Amberlyst-15 alcançou 60,8% de conversão, a zircônia sulfatada, 48,8% e o catalisador à base de carbono sulfonado, 37,3%. Isso corrobora diversos estudos nos quais o ácido sulfúrico apresentou uma performance superior a de catalisadores sólidos e outros catalisadores homogêneos (KHAN et al., 2021). Entretanto, considerando-se as desvantagens nas aplicações industriais, essa pode não ser a primeira opção a ser utilizada na síntese do acetato de n-propila.

TABELA 20 – PERFORMANCE DOS DIFERENTES CATALISADORES

Catalisador	$-r_{AC,OBS}$ (mmol g _{cat} ⁻¹ s ⁻¹)	Conversão de ácido acético (%) em 6 h	Conversão de ácido acético (%) em 12 h
H ₂ SO ₄	$3,45 \times 10^{-1}$	87,8	88,8
Amberlyst-15	$2,81 \times 10^{-2}$	84,9	85,7
ZrO ₂ /SO ₄ ²⁻	$2,26 \times 10^{-2}$	78,1	81,5
Carbono sulfonado	$1,73 \times 10^{-2}$	77,8	85,2

NOTA: $-r_{AC,OBS}$ = taxa de reação observada pelo consumo de ácido acético em 1 h.

Dentre os catalisadores sólidos avaliados, a Amberlyst-15 é uma resina de troca iônica fabricada principalmente pela sulfonação do etilbenzeno seguida pela reticulação com divinilbenzeno. Suas propriedades não apenas promovem a catálise da reação de esterificação, mas também afetam a conversão de equilíbrio (ZENG et al., 2012). Comparando-se a performance da Amberlyst-15 com aquela apresentada pela zircônia sulfatada, a taxa inicial de reação foi superior e a conversão observada na primeira hora foi cerca de 24,6% maior do que a alcançada pela ZrO₂/SO₄²⁻. Entretanto, a partir de 6 h, os valores de conversão da reação usando zircônia sulfatada começaram a se aproximar das conversões apresentadas pela resina comercial. Ao final da reação, as conversões de ácido acético eram de 81,5% e 85,7%, respectivamente. Esse resultado demonstra a capacidade da zircônia sulfatada como catalisador na síntese do acetato de n-propila e pode ser atribuído ao fato de conter ambos os sítios ácidos Brønsted e Lewis.

Já o catalisador à base de carbono sulfonado apresentou performance inferior àquelas dos demais sólidos ácidos, com taxa inicial de reação cerca de 62,4% menor que a da Amberlyst-15 e 30,6% menor que a da zircônia sulfatada. Porém, a partir de 4 h de reação, as conversões de ácido acético tornaram-se próximas àquelas obtidas pela zircônia sulfatada, sendo que ao final de 12 h, o

catalisador à base de carbono sulfonado alcançou a conversão mais próxima à da Amberlyst-15.

Embora o principal efeito dos diferentes catalisadores sólidos sobre a esterificação tenha ficado evidente nas primeiras horas de reação, a partir de 6 h as conversões de ácido acético convergiram para valores próximos aqueles apresentados pela reação em fase homogênea. Assim, tanto a zircônia sulfatada quanto o catalisador à base de carbono sulfonado demonstraram potencial para serem utilizados na síntese do acetato de n-propila.

Vale destacar que, considerando-se a taxa de consumo de ácido acético em função da área superficial dos catalisadores sólidos ($ZrO_2/SO_4^{2-} = 88,77 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $C-SO_3H = 1,065 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), a taxa inicial da reação catalisada por zircônia sulfatada foi de $2,55 \times 10^{-4} \text{ mmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, enquanto da reação com catalisador à base de carbono foi de $1,62 \times 10^{-2} \text{ mmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Sendo assim, o aumento da área superficial do catalisador à base de carbono (por meio de ativação, por exemplo) pode ser favorável ao aumento de sua atividade catalítica, apresentando, eventualmente, performance superior à da zircônia sulfatada.

4.4 ESTERIFICAÇÃO ASSISTIDA POR PERVAPORAÇÃO

4.4.1 Caracterização das membranas

Neste trabalho, membranas hidrofílicas de PVA reticuladas com DMU foram produzidas sobre suporte poroso e utilizadas na remoção de água da mistura reacional. As membranas obtidas apresentaram-se como filmes contínuos, transparentes e bem aderidos ao suporte, com boa maleabilidade e facilmente removíveis das placas de acrílico. Não foram observadas partículas insolúveis, bolhas ou rachaduras após a secagem (FIGURA 44). A espessura média das membranas, determinada com micrômetro, foi de $0,261 \pm 0,020 \text{ mm}$.

FIGURA 44 – MEMBRANA DE PVA PRODUZIDA NO EMULTEC (UFPR)



FONTE: A autora (2023).

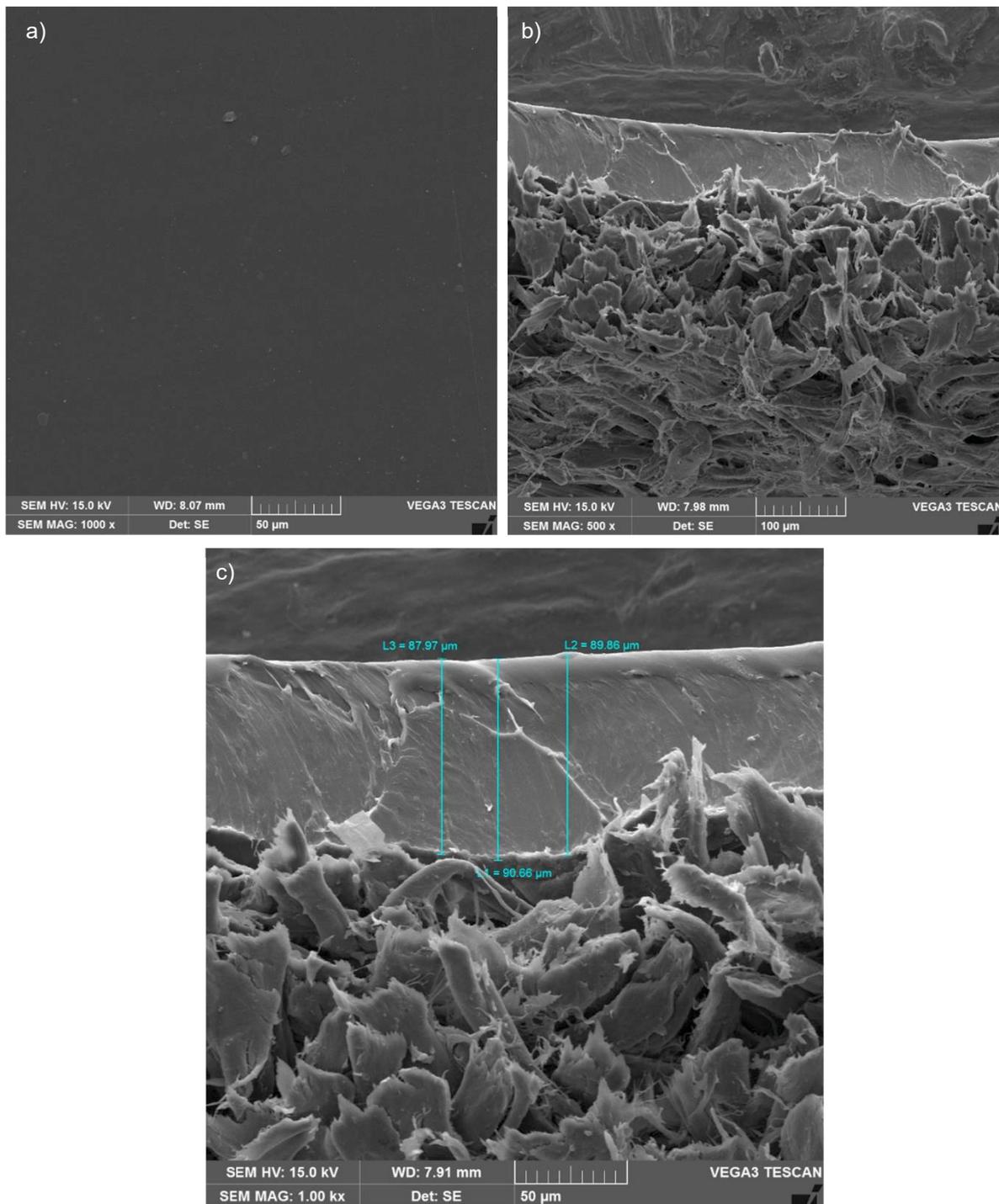
As análises de MEV foram realizadas a fim de investigar a homogeneidade da superfície, a estrutura da membrana, a espessura do filme seletivo, bem como a presença de rachaduras ou outras imperfeições. As micrografias da superfície e da seção transversal são apresentadas na FIGURA 45.

A superfície da membrana mostrou-se bastante homogênea e densa, sem rachaduras ou outros defeitos, o que indica a boa interação entre o PVA e a DMU (FIGURA 45-A). Já a micrografia da seção transversal evidenciou a formação da camada densa e seletiva sobre o suporte, poroso e irregular, de forma bastante coesa (FIGURA 45-B). Também não foram verificadas rachaduras, imperfeições ou formação de poros, demonstrando que a produção das membranas densas foi adequada.

As medidas de espessura da camada densa feitas durante a análise de MEV (FIGURA 45-C) apresentaram valor médio de $89,5 \pm 1,4 \mu\text{m}$. Alguns trabalhos produziram e utilizaram membranas com espessuras semelhantes (68 - 100 μm) na pervaporação, visando a intensificação da esterificação (SALAHCHINI JAVANMARDI; AMERI, 2020; SHAMELI; AMERI, 2017). Outros obtiveram camadas densas mais finas (40 μm) ou utilizaram membranas comerciais (0,5 - 5 μm) (LI; LUIS, 2018; TORABI; AMERI, 2016). A espessura é um parâmetro importante para o desempenho da membrana, pois é inversamente proporcional ao fluxo. Entretanto,

membranas de PVA muito finas podem se tornar mais frágeis, quando expostas à mistura reacional e à pressão do permeado.

FIGURA 45 – IMAGENS DE MEV DA MEMBRANA DE PVA (A) SUPERFÍCIE 1000 X (B) SEÇÃO TRANSVERSAL 500 X (C) MEDIDAS DE ESPESSURA DO FILME DENSO 1000 X



4.4.2 Permeabilidade preferencial aos componentes puros

Os componentes da reação puros (ácido acético, n-propanol e água) foram submetidos à pervaporação sob temperaturas de 60 e 70 °C e pressão média no permeado de 0,02 bar. O fluxo de permeado foi determinado, em triplicata, em regime permanente e, a partir dele, foram calculadas as permeâncias e a seletividade ideal da membrana à água. Os resultados obtidos são apresentados na TABELA 21.

A análise da permeância (ou do coeficiente de permeabilidade) é importante, pois a força motriz para o transporte de massa é fortemente afetada pela concentração das espécies. Assim, o fluxo de permeado, apenas, não reflete a afinidade entre o componente e a membrana. Na equação de permeância, o impacto da força motriz é removido (LI; LUIS, 2018).

TABELA 21 – FLUXO DE PERMEADO (J_i), PERMEÂNCIA DOS COMPONENTES (P'_i) E SELETIVIDADE IDEAL DA MEMBRANA ($\beta_{i/j}$) EM DIFERENTES TEMPERATURAS (T)

		T = 60 °C	T = 70 °C
Fluxo de permeado (kg m ⁻² h ⁻¹)	J_{AC}	0,00039 ± 0,006	0,070 ± 0,014
	J_P	0,007 ± 0,001	0,021 ± 0,006
	J_W	0,906 ± 0,173	1,92 ± 0,35
Permeância (mol dm ⁻² min ⁻¹ bar ⁻¹)	P'_{AC}	1,71 × 10 ⁻³	1,93 × 10 ⁻³
	P'_P	1,82 × 10 ⁻⁴	3,04 × 10 ⁻⁴
	P'_W	5,18 × 10 ⁻²	6,21 × 10 ⁻²
Seletividade	$\beta_{W/P}$	285,1	204,2
	$\beta_{W/AC}$	30,4	32,1

NOTA: AC = ácido acético, P = n-propanol, W = água.

Os resultados da TABELA 21 demonstram que os três componentes permearam a membrana, entretanto, a água apresentou fluxo de permeado e permeância muito superiores aos do ácido acético e do n-propanol. Isso foi evidenciado pelos valores de seletividade ideal, que indicam que a preferência da membrana à passagem de água é, pelo menos, 204 vezes maior do que à passagem do álcool e 30 vezes maior do que à passagem do ácido. Assim, a permeabilidade preferencial da membrana de PVA segue a sequência: água > ácido acético > n-propanol.

O aumento da temperatura resultou em maiores fluxos de permeado para todos os componentes, porém diminuiu a seletividade da membrana à água em

relação ao álcool. Isso pode ser atribuído à ocorrência de intumescimento da membrana, em que o aumento da temperatura leva à maior mobilidade das cadeias poliméricas, facilitando a difusão de outros componentes com afinidade pela membrana ou de menor tamanho molecular, o que contribui para o fluxo. Porém, uma vez intumescida, moléculas relativamente maiores podem se difundir através da membrana, diminuindo sua seletividade.

Sobre o intumescimento da membrana, Li e Luis (2018) destacaram a importância de considerar os efeitos desse fenômeno pela interação entre o permeante e o polímero, causada pela diferença de potencial químico no sistema. Por conta disso, recomenda-se manter a membrana imersa na solução de alimentação antes da realização dos experimentos.

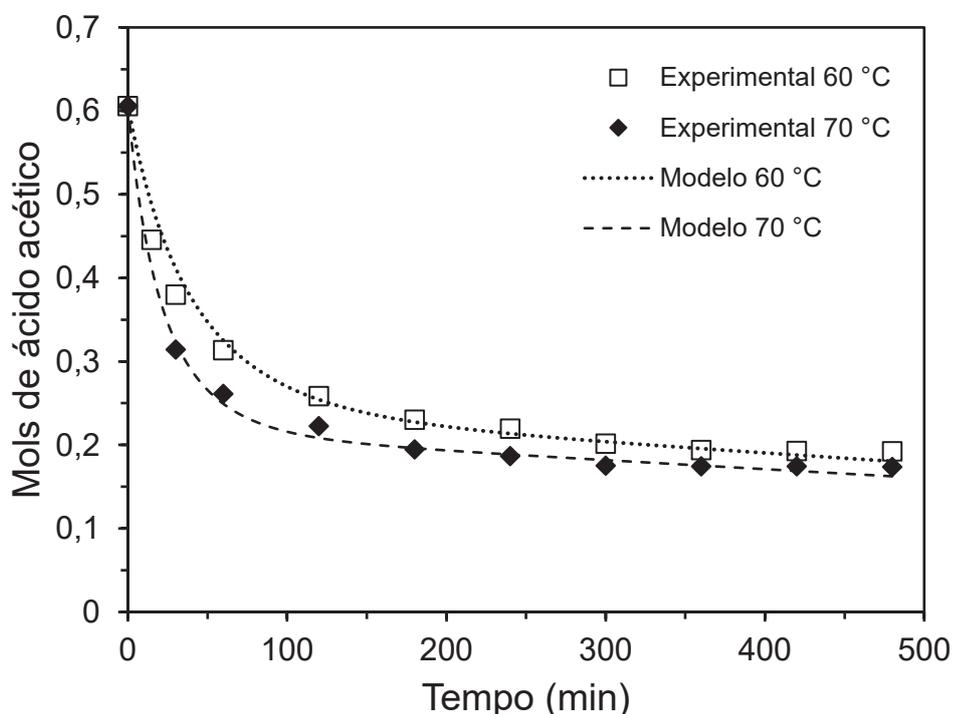
Ainda nesse trabalho, os autores avaliaram a seletividade ideal de membranas de PVA comerciais a diferentes álcoois e ésteres (acetato de metila, acetato de etila e acetato de butila) entre 30 e 50 °C. Eles relataram que, durante a pervaporação dos ésteres, não houve formação de permeado. Já os autores Zou et al. (2010) investigaram a seletividade de uma membrana de PVA na pervaporação da mistura água/acetato de n-butila e encontraram fatores de separação entre 432 e 441 na faixa de temperatura estudada (70 a 90 °C). Esses estudos indicam que as membranas de PVA não são favoráveis à permeação dos ésteres.

4.4.3 Modelagem da esterificação assistida por pervaporação

A fim de avaliar o desempenho do processo de pervaporação combinado à reação de esterificação, considerou-se os dados experimentais e parâmetros cinéticos do sistema homogêneo a 60 e 70 °C, bem como a alta seletividade à água demonstrada pela membrana de PVA e as taxas de permeação do ácido acético e da água, corrigidas por parâmetros que levam em conta a mudança na composição ao longo da reação.

A FIGURA 46 apresenta o perfil de variação do número de mols de ácido acético durante a reação homogênea de esterificação assistida por pervaporação nas temperaturas de 60 °C e 70 °C e os valores preditos segundo a modelagem matemática proposta.

FIGURA 46 – VARIAÇÃO DO NÚMERO DE MOLS DE ÁCIDO ACÉTICO EM FUNÇÃO DO TEMPO NA ESTERIFICAÇÃO ASSISTIDA POR PERVAPORAÇÃO A 60 E 70 °C (1% H₂SO₄, RAZÃO MOLAR DOS REAGENTES 1:1, S/V₀ = 6,13 dm⁻¹, PRESSÃO NO PERMEADO = 0,04 bar)



O modelo proposto apresentou ajuste adequado aos dados experimentais obtidos para as reações de esterificação catalisadas por 1% m/m de H₂SO₄, com razão equimolar entre n-propanol e ácido acético, pressão no permeado de 0,04 bar e razão entre área da membrana (S) e volume inicial de reação (V₀) de 6,13 dm⁻¹.

Os baixos valores de erros médios do modelo (3,4% e 3,0%), obtidos para as duas temperaturas, reforçam que o ajuste foi satisfatório. Eles estão apresentados na TABELA 22 juntamente com os parâmetros de correção do fluxo de permeado e as constantes de velocidade ajustadas.

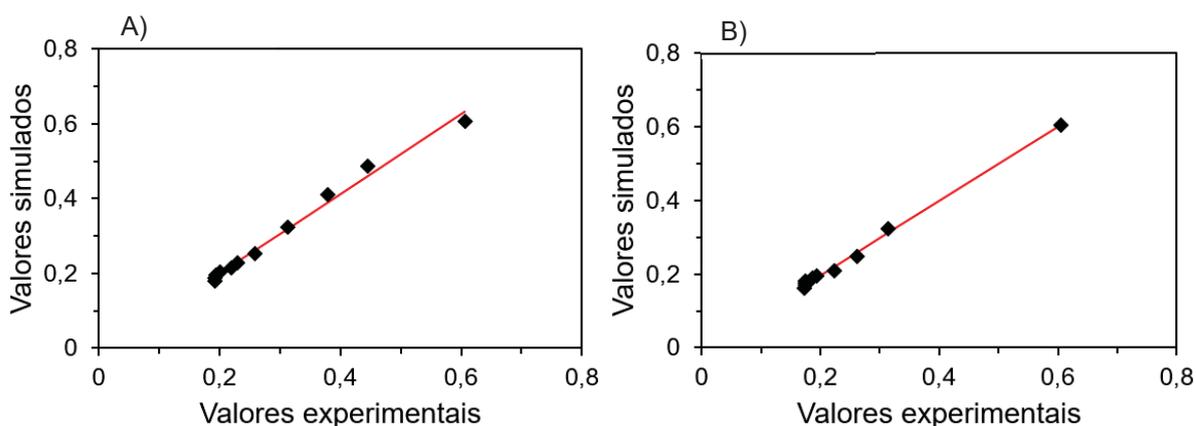
TABELA 22 – PARÂMETROS AJUSTADOS E ERRO MÉDIO DO MODELO A 60 E 70 °C

T (°C)	Z _{AC,P}	Z _{AC,E}	Z _{AC,W}	Z _{W,AC}	Z _{W,P}	Z _{W,E}	k ₁ (L mol ⁻¹ min ⁻¹)	k ₂ (L mol ⁻¹ min ⁻¹)	Erro médio
60	7,39	8,36	1,56	0,411	0,010	0,010	8,57×10 ⁻³	1,27×10 ⁻³	3,4%
70	8,69	17,4	17,5	0,262	0,232	0,101	1,71×10 ⁻²	1,93×10 ⁻³	3,0%

NOTA: T = temperatura, Z_{i,j} = fatores de correção para o fluxo de permeado; k₁ e k₂ = constantes cinéticas da reação direta e inversa, respectivamente; AC = ácido acético, P = n-propanol, E = acetato de n-propila, W = água.

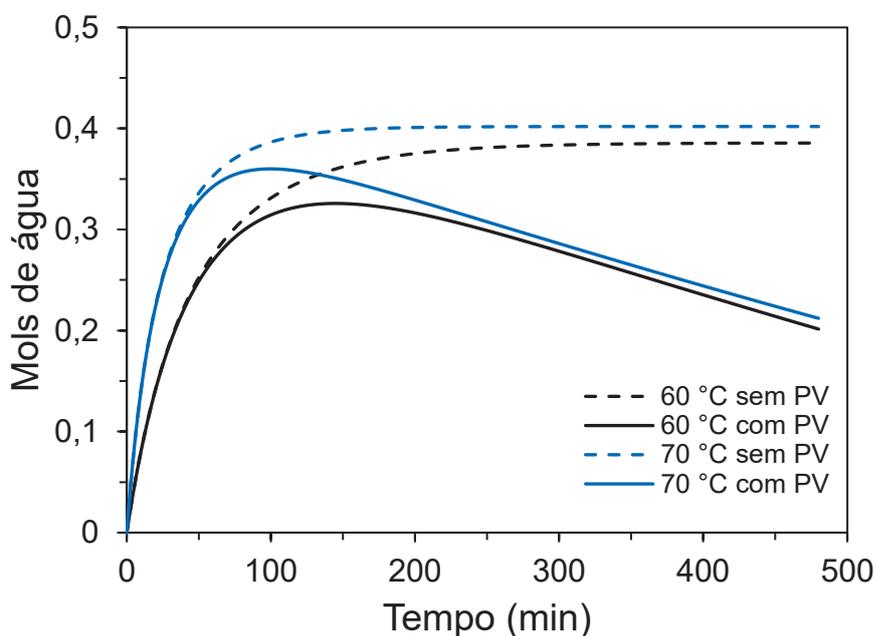
Gráficos de dispersão também foram traçados a partir dos dados experimentais de número de mols de ácido acético e preditos pelo modelo a 60 e 70 °C e são apresentados na FIGURA 47. Eles confirmam a boa correlação entre os dados, com valores estimados pelo modelo bastante próximos da reta de regressão.

FIGURA 47 – GRÁFICO DOS DADOS EXPERIMENTAIS VERSUS VALORES CALCULADOS PELO MODELO (♦ SIMULADOS; – REGRESSÃO) (A) 60 °C (B) 70 °C



A FIGURA 48 apresenta a variação do número de mols de água ao longo do tempo durante a reação assistida por pervaporação e no reator convencional a 60 e 70 °C. Para as duas temperaturas, o perfil de água para o processo com pervaporação demonstra que, no início da reação, a quantidade de água na mistura reacional cresceu continuamente até que um máximo fosse atingido. Após esse máximo, o número de mols decresceu continuamente. Isso indica que, no início do processo, a taxa de produção de água foi mais rápida do que a sua remoção pela pervaporação, pois a quantidade de água presente no reator ainda era pequena, o que manteve o fluxo de permeação reduzido. Assim, o número de mols de água se manteve crescente até atingir o ponto máximo, no qual a taxa de remoção de água tornou-se igual à taxa de produção (SANZ; GMEHLING, 2006). Após esse ponto, a taxa de remoção pela pervaporação tornou-se mais rápida do que a taxa de produção pela esterificação e a quantidade de água no reator decresceu continuamente. Já nos perfis de variação de água no reator sem pervaporação, o que se observa são altas taxas de produção no início da reação, que se tornam menores ao longo do tempo em função do consumo dos reagentes, até se manterem praticamente constantes, o que indica que o equilíbrio foi alcançado.

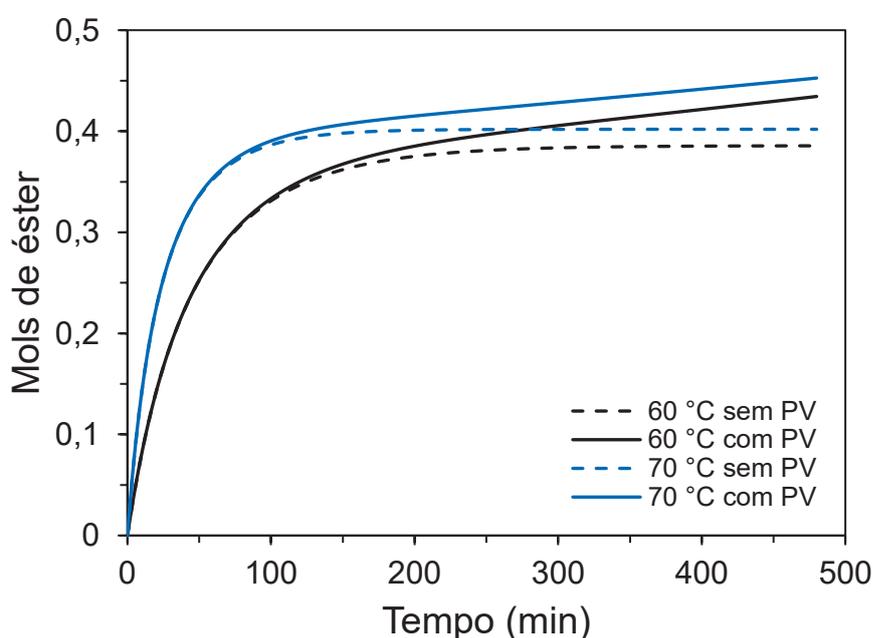
FIGURA 48 – VARIAÇÃO DO NÚMERO DE MOLS DE ÁGUA EM FUNÇÃO DO TEMPO NAS REAÇÕES HOMOGÊNEAS COM E SEM PERVAPORAÇÃO (PV) A 60 E 70 °C (1% H₂SO₄, RAZÃO MOLAR DOS REAGENTES 1:1, S/V₀ = 6,13 dm⁻¹, PRESSÃO NO PERMEADO = 0,04 bar)



O efeito da temperatura sobre a esterificação assistida por pervaporação também é apresentado na FIGURA 48. Pode-se observar que, no processo a 60 °C, o ponto máximo - a partir do qual a água é removida - foi atingido após cerca de 130 min de reação. Já para a reação com pervaporação a 70 °C, esse tempo foi reduzido para cerca de 90 min. Esse resultado pode ser atribuído ao fato de que tanto a taxa de produção de água quanto a permeabilidade da membrana aumentam com o aumento da temperatura de processo, portanto ela é um fator que influencia simultaneamente as cinéticas de esterificação e de pervaporação (JYOTI et al., 2015). Para a membrana de PVA utilizada, o aumento do coeficiente de permeabilidade foi de cerca de 20% quando a temperatura passou de 60 para 70 °C (TABELA 21). Assim, a elevação na temperatura resultou em uma maior velocidade de produção de água e, portanto, maior quantidade de água no reator em menor tempo, bem como no aumento da permeabilidade da membrana, permitindo a remoção de uma maior quantidade de água de forma mais rápida. Dessa forma, a reação direta foi favorecida em detrimento da inversa e o equilíbrio foi deslocado. Efeitos semelhantes foram reportados por Liu et al. (2001), na esterificação de ácido acético e n-butanol combinada à pervaporação utilizando membrana de PVA, e por Delgado et al. (2010), na esterificação de ácido láctico com etanol assistida por pervaporação usando membrana hidrofílica comercial.

Como pode ser observado na FIGURA 49, o perfil de variação do número de mols de acetato de n-propila, a 60 e 70 °C com pervaporação, aumenta continuamente ao longo do tempo, em consequência do deslocamento do equilíbrio provocado pela remoção de água. Assim, o número de mols de éster produzido supera aquele estabelecido pelo processo sem pervaporação

FIGURA 49 – VARIÇÃO DO NÚMERO DE MOLS DE ACETATO DE N-PROPILA EM FUNÇÃO DO TEMPO NAS REAÇÕES HOMOGÊNEAS COM E SEM PERVAPORAÇÃO (PV) A 60 E 70 °C (1% H₂SO₄, RAZÃO MOLAR DOS REAGENTES 1:1, S/V₀ = 6,13 dm⁻¹, PRESSÃO NO PERMEADO = 0,04 bar)



A TABELA 23 apresenta um comparativo entre o número de mols de produtos formados durante a reação com e sem pervaporação, bem como o ganho de processo.

TABELA 23 – GANHO DE PROCESSO PROMOVIDO PELA PERVAPORAÇÃO PARA A REAÇÃO HOMOGÊNEA

Temperatura (°C)	m _{cat} (g) H ₂ SO ₄	S/V ₀ (dm ⁻¹)	Sem pervaporação		Com pervaporação		ΔN _w (%)	ΔN _E (%)
			N _w (mol)	N _E (mol)	N _w (mol)	N _E (mol)		
60	0,364	6,13	0,3856	0,3856	0,2015	0,4344	-47,7	12,7
70	0,364	6,13	0,4020	0,4020	0,2121	0,4527	-47,2	12,6

NOTA: Avaliação de ganho de processo com base no tempo final de reação simulado (480 min); m_{cat} = massa de catalisador; S/V₀ = razão entre área da membrana e volume inicial de reação; N_e e N_w = número de mols de éster e água, respectivamente; condições de processo: razão molar entre os reagentes 1:1.

A partir dos resultados de ganho de processo, pode-se concluir que a pervaporação intensificou a reação de esterificação entre ácido acético e n-propanol resultando em maior produção do éster acetato de n-propila.

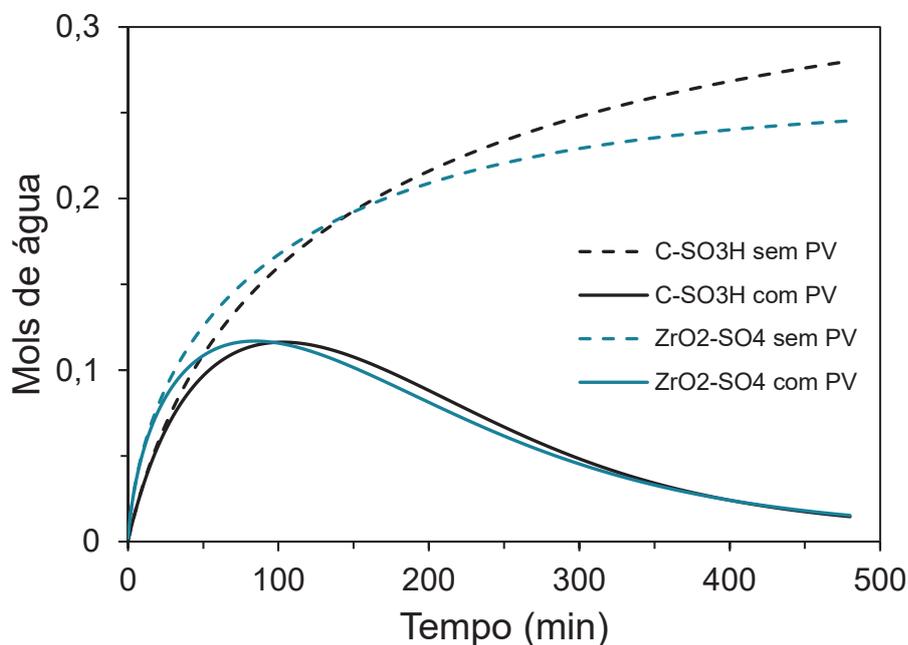
4.4.4 Simulação das reações heterogêneas assistidas por pervaporação

O ajuste adequado do modelo proposto aos dados experimentais obtidos no sistema com catálise homogênea pode ser extrapolado para um sistema catalítico heterogêneo assumindo as hipóteses: reator em batelada operado em modo de mistura perfeita; a permeabilidade efetiva das espécies químicas depende somente da composição do meio reacional (reagentes e produtos) e da temperatura; a presença de sólidos suspensos não ocasiona efeitos de erosão superficial na membrana; efeitos de transferência de massa entre a fase fluida e o catalisador se comportam de forma similar em um reator assistido por pervaporação e um reator batelada (sem PV)

Seguindo essas premissas - embasadas por outros trabalhos (JYOTI et al., 2015) - a modelagem proposta foi adotada para fins de estudo de simulação de um reator em batelada assistido por pervaporação, empregando catálise heterogênea com os sólidos ácidos produzidos, e avaliação dos parâmetros S/V_0 (razão entre área da membrana e volume inicial da mistura reacional) e proporção de catalisador no desempenho do processo.

A FIGURA 50 apresenta um comparativo entre o perfil do número de mols de água produzidos na reação a 60 °C, assistida ou não por pervaporação, catalisada por zircônia sulfatada e pelo catalisador à base de carbono. Pode-se observar o efeito da pervaporação sobre ambos os sistemas, representado pelos pontos de máximo nas curvas de água seguidos pelo decréscimo contínuo tendendo a zero.

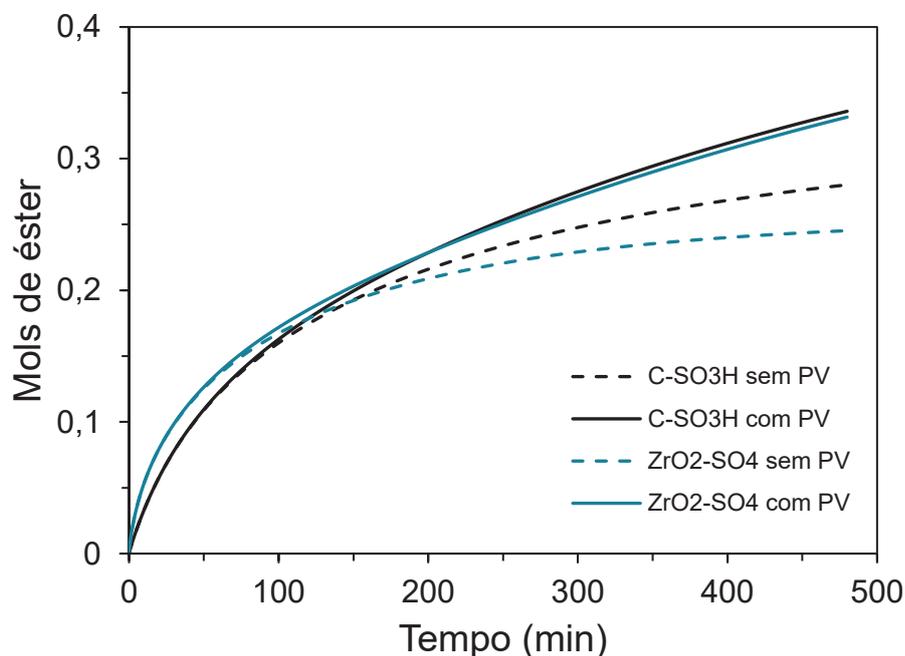
FIGURA 50 – VARIACÃO DO NÚMERO DE MOLS DE ÁGUA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA A ESTERIFICAÇÃO COM E SEM PERVAPORAÇÃO (PV) CATALISADA POR ZIRCÔNIA SULFATADA (ZrO_2-SO_4) E CATALISADOR À BASE DE CARBONO (C-SO₃H) (60 °C, 10% DE CATALISADOR, RAZÃO MOLAR DOS REAGENTES 1:1, $S/V_0 = 392,3 \text{ dm}^{-1}$, PRESSÃO NO PERMEADO = 0,04 bar)



Para a esterificação empregando o catalisador à base de carbono, o ponto de máxima quantidade de água no reator foi atingido após cerca de 100 min de reação, enquanto para a esterificação catalisada por zircônia sulfatada, o tempo foi reduzido para cerca de 80 min.

Além disso, como observado na FIGURA 51, o número de mols de acetato de n-propila no reator com pervaporação aumenta continuamente e supera a quantidade produzida na reação sem pervaporação para ambos os catalisadores, o que indica que o equilíbrio foi deslocado no sentido de formação dos produtos em função da remoção seletiva da água.

FIGURA 51 – VARIÇÃO DO NÚMERO DE MOLS DE ACETATO DE N-PROPILA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA A ÉSTERIFICAÇÃO COM E SEM PERVAPORAÇÃO (PV) CATALISADA POR ZIRCÔNIA SULFATADA (ZrO_2-SO_4) E CATALISADOR À BASE DE CARBONO (C-SO₃H) (60 °C, 10% DE CATALISADOR, RAZÃO MOLAR DOS REAGENTES 1:1, $S/V_0 = 392,3 \text{ dm}^{-1}$)



Um comparativo entre o ganho de processo obtido devido ao uso da pervaporação na reação catalisada por zircônia sulfatada e na reação empregando o catalisador à base de carbono é apresentado na TABELA 24. Observa-se que a quantidade de água removida seletivamente durante o processo foi alta e semelhante para os dois catalisadores (-94,8% e -93,8%), em função da temperatura e fator S/V_0 aplicados terem sido os mesmos. Já a variação na quantidade de acetato de n-propila produzido com e sem pervaporação pela reação com zircônia sulfatada (35,2%) foi superior àquela apresentada pelo catalisador à base de carbono (19,9%). Assim, pode-se concluir que tanto a reação utilizando o catalisador à base de carbono quanto a reação com zircônia sulfatada foram intensificadas pela combinação com a pervaporação. Entretanto, a zircônia sulfatada apresentou maior ganho de processo, sendo mais favorecida pela remoção seletiva de água.

TABELA 24 – GANHO DE PROCESSO PROMOVIDO PELA PERVAPORAÇÃO PARA A REAÇÃO CATALISADA POR ZIRCÔNIA SULFATADA E CATALISADOR À BASE DE CARBONO

Catalisador	m_{cat} (g)	S/V_0 (dm^{-1})	Sem pervaporação		Com pervaporação		ΔN_W (%)	ΔN_E (%)
			N_W (mol)	N_E (mol)	N_W (mol)	N_E (mol)		
C-SO ₃ H	3,64	6,13	0,2802	0,2802	0,0146	0,3360	-94,8	19,9
ZrO ₂ /SO ₄ ²⁻	3,64	6,13	0,2453	0,2453	0,0153	0,3316	-93,8	35,2

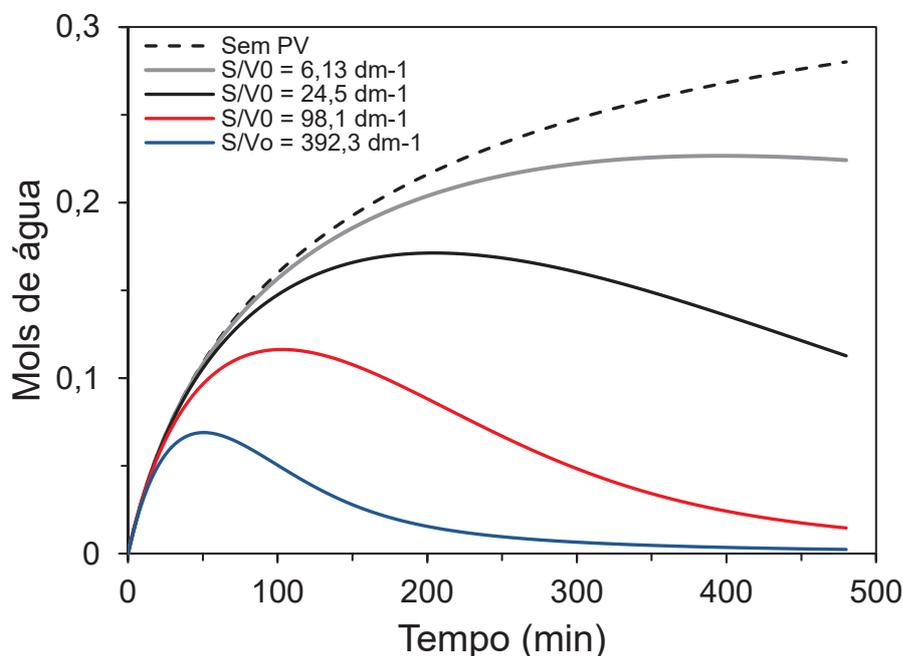
NOTA: Avaliação de ganho de processo com base no tempo final de reação simulado (480 min); m_{cat} = massa de catalisador; S/V_0 = razão entre área da membrana e volume inicial de reação; N_e e N_w = número de mols de éster e água, respectivamente; condições de processo: $T = 60$ °C, razão molar entre os reagentes 1:1.

A fim de avaliar o efeito das variáveis de processo sobre a esterificação assistida por pervaporação, optou-se por utilizar o catalisador à base de carbono sob temperatura de 60 °C e razão equimolar dos reagentes (condições restritivas) nas simulações do processo considerando diferentes áreas de membrana e proporções do catalisador.

A razão entre a área da membrana e o volume inicial da reação é uma das variáveis mais importantes no projeto de um reator em batelada assistido por pervaporação (DELGADO et al., 2010). Por conta disso, simulações foram feitas variando a área de permeação entre 0,50 e 32,2 dm² enquanto o volume inicial da reação se manteve igual a 0,082 dm³. Esses valores foram escolhidos de forma a simular a célula de permeação experimental e o aumento de 2x, 4x e 8x no diâmetro da membrana. O efeito dos diferentes parâmetros S/V_0 sobre os perfis de água é apresentado na FIGURA 52.

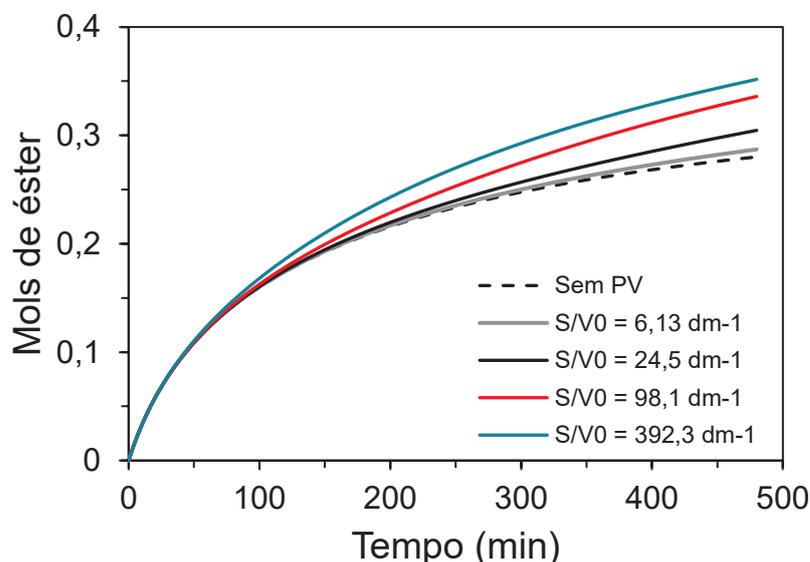
Pode-se observar que, à medida que a razão S/V_0 aumenta, o ponto máximo de água formada no reator é atingido mais rapidamente. Para $S/V_0 = 6,13$ dm⁻¹ (0,50 dm²), esse ponto não é completamente desenvolvido durante o tempo de reação, enquanto para $S/V_0 = 392,3$ dm⁻¹ (32,2 dm²), ele é alcançado em cerca de 50 min. Já a quantidade de água formada no ponto máximo diminui com o aumento da razão S/V_0 , passando de 0,17 mols quando $S/V_0 = 24,5$ dm⁻¹ (2,01 dm²) para 0,07 quando $S/V_0 = 392,3$ dm⁻¹. Assim, aumentando-se a área da membrana, a água é removida em menor tempo e, conseqüentemente, a quantidade de água no reator diminui mais rápido.

FIGURA 52 – EFEITO DE DIFERENTES PARÂMETROS S/V_0 SOBRE A VARIAÇÃO DO NÚMERO DE MOLS DE ÁGUA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA A ESTERIFICAÇÃO COM PERVAPORAÇÃO (PV) EMPREGANDO CATALISADOR À BASE DE CARBONO (60 °C, 10% DE CATALISADOR, RAZÃO MOLAR DOS REAGENTES 1:1)



A variação no parâmetro S/V_0 também influenciou o perfil de acetato de n-propila, como mostrado na FIGURA 53. Com o aumento na área da membrana, a quantidade máxima de éster produzido aumentou, enquanto o tempo necessário para alcançar um determinado número de mols, diminuiu. Isso demonstra que, embora a área da membrana não interfira na cinética de reação, ela altera a taxa de remoção de água, sendo esta maior quanto maior a razão S/V_0 . Dessa forma, quanto maior a área da membrana, maior a remoção da água presente na mistura reacional, o que desloca ainda mais o equilíbrio da reação no sentido dos produtos e possibilita que maiores quantidades de éster sejam produzidas.

FIGURA 53 – EFEITO DE DIFERENTES PARÂMETROS S/V_0 SOBRE A VARIAÇÃO DO NÚMERO DE MOLS DE ACETATO DE N-PROPILA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA A ESTERIFICAÇÃO COM PERVAPORAÇÃO (PV) EMPREGANDO CATALISADOR À BASE DE CARBONO (60 °C, 10% DE CATALISADOR, RAZÃO MOLAR DOS REAGENTES 1:1)



A TABELA 25 apresenta o ganho de processo obtido ao final das reações assistidas por pervaporação com diferentes áreas de membrana simuladas e em relação ao processo sem remoção de água. Pode-se observar que, para todas as condições, a reação empregando o catalisador à base de carbono foi favorecida pela combinação com a pervaporação; mesmo a menor área empregada (0,50 dm²) resultou em remoção de água e ganho de 2,5% na produção de acetato de n-propila em comparação ao reator convencional. Já membranas com maiores áreas (8,04 e 32,2 dm²) removeram praticamente toda a água do meio reacional e apresentaram ganhos de processo relativamente próximos. Isso pode ser um indicativo de que o uso de parâmetros S/V_0 acima de 392,3 dm⁻¹ pode não resultar em grandes melhorias no processo nas condições experimentais avaliadas. Assim, a escolha da área da membrana e o quanto se deseja produzir devem visar o custo de produção mais adequado.

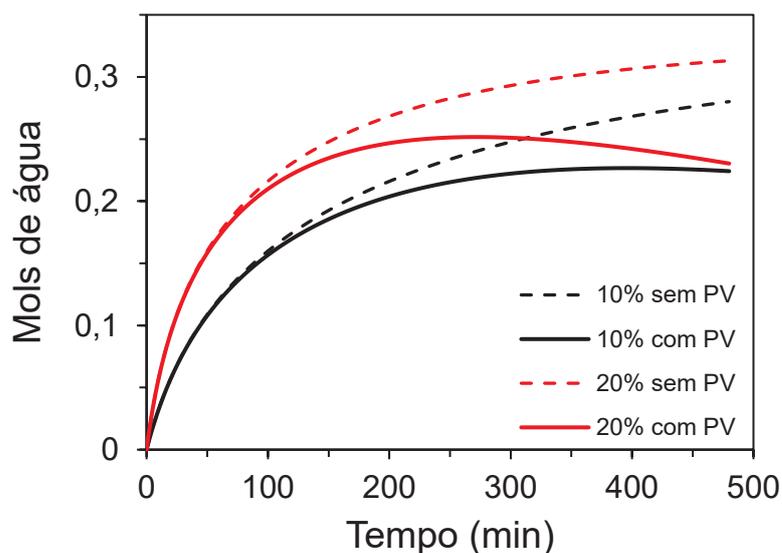
TABELA 25 – GANHO DE PROCESSO PROMOVIDO PELA PERVAPORAÇÃO (PV) EM FUNÇÃO DE DIFERENTES PARÂMETROS S/V_0 NA ESTERIFICAÇÃO EMPREGANDO CATALISADOR À BASE DE CARBONO

Área (dm ²)	S/V_0 (dm ⁻¹)	m_{cat} (g)	N_w (mol)	N_E (mol)	ΔN_w (%)	ΔN_E (%)
Sem PV	-	3,64	0,2801	0,2801	-	-
0,50	6,13	3,64	0,2241	0,2871	-20,0	2,5
2,01	24,5	3,64	0,1127	0,3046	-59,8	8,7
8,04	98,1	3,64	0,0146	0,3359	-94,8	19,9
32,2	392,3	3,64	0,0024	0,3517	-99,1	25,6

NOTA: Avaliação de ganho de processo com base no tempo final de reação simulado (480 min); m_{cat} = massa de catalisador; S/V_0 = razão entre área da membrana e volume inicial de reação; N_E e N_w = número de mols de éster e água, respectivamente; condições de processo: $T = 60$ °C, razão molar entre os reagentes 1:1.

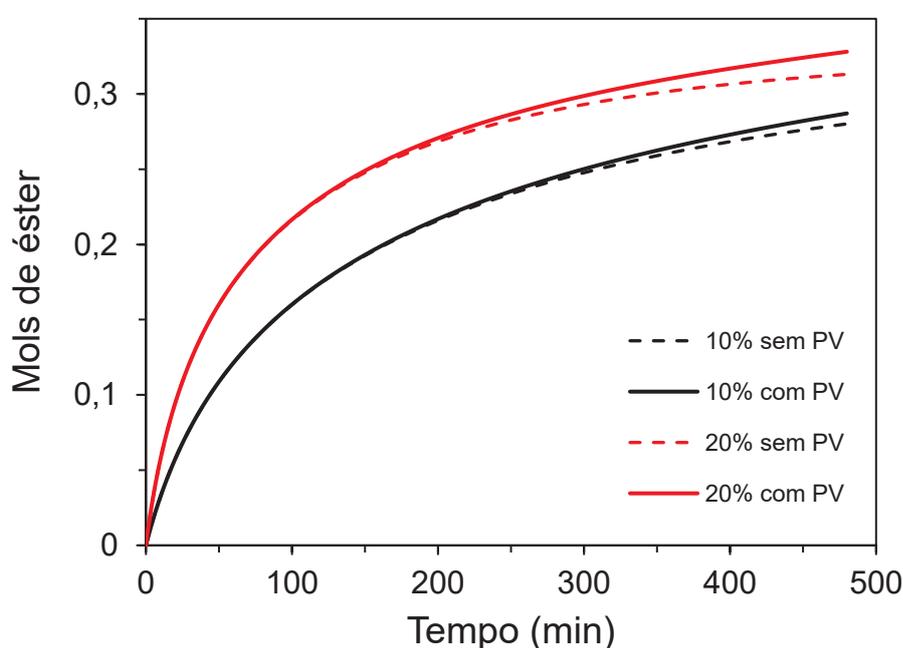
O efeito de diferentes proporções de catalisador à base de carbono na esterificação assistida por pervaporação é apresentado na FIGURA 54. Como já mencionado, o aumento da concentração do catalisador aumenta a taxa de reação, logo se espera que o ponto máximo de água no reator seja atingido mais rapidamente. Para o sistema empregando 10% m/m de catalisador, esse ponto não se desenvolveu completamente ao longo da reação, enquanto para a reação com 20% de catalisador, o ponto máximo no perfil de água foi atingido após cerca de 250 min. Essa maior quantidade de água faz com que o fluxo de permeado aumente e, assim, a taxa de remoção torna-se mais rápida.

FIGURA 54 – EFEITO DE DIFERENTES PROPORÇÕES DE CATALISADOR À BASE DE CARBONO NA VARIAÇÃO DO NÚMERO DE MOLS DE ÁGUA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA A ESTERIFICAÇÃO COM PERVAPORAÇÃO (PV) (60 °C, RAZÃO MOLAR DOS REAGENTES 1:1, $S/V_0 = 6,13$ dm⁻¹)



A FIGURA 55 apresenta o efeito das proporções de catalisador à base de carbono sobre o perfil do acetato de n-propila. Pode-se observar que o número de mols de éster produzido, tanto com 10% de catalisador quanto a 20%, superou a quantidade produzida na reação convencional. Isso demonstra que a remoção de água pela pervaporação deslocou o equilíbrio no sentido direto, favorável à formação dos produtos.

FIGURA 55 – EFEITO DE DIFERENTES PROPORÇÕES DE CATALISADOR À BASE DE CARBONO NA VARIÇÃO DO NÚMERO DE MOLS DE ACETATO DE N-PROPILA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA A ESTERIFICAÇÃO COM PERVAPORAÇÃO (PV) (60 °C, RAZÃO MOLAR DOS REAGENTES 1:1, $S/V_0 = 6,13 \text{ dm}^{-1}$)



A TABELA 26 apresenta o ganho de processo obtido com as duas proporções de catalisadores.

TABELA 26 – GANHO DE PROCESSO PROMOVIDO PELA PERVAPORAÇÃO EM FUNÇÃO DE DIFERENTES PROPORÇÕES DE CATALISADOR À BASE DE CARBONO

Proporção de catalisador (m/m)	m_{cat} (g)	S/V_0 (dm^{-1})	Sem pervaporação		Com pervaporação		ΔN_w (%)	ΔN_E (%)
			N_w (mol)	N_E (mol)	N_w (mol)	N_E (mol)		
10%	3,64	6,13	0,2801	0,2801	0,2241	0,2871	-20,0	2,5
20%	7,28	6,13	0,3131	0,3131	0,2302	0,3281	-26,5	4,8

NOTA: Avaliação de ganho de processo com base no tempo final de reação simulado (480 min); m_{cat} = massa de catalisador; S/V_0 = razão entre área da membrana e volume inicial de reação; N_e e N_w = número de mols de éster e água, respectivamente; condições de processo: $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, razão molar entre os reagentes 1:1.

Pode-se perceber que, apesar do número de mols de éster formado ter sido maior para o processo com pervaporação e que o aumento da proporção de catalisador também aumentou a quantidade de acetato de n-propila formado, os valores de ganho de processo foram baixos. Dessa forma, os resultados da TABELA 26 indicam que a concentração do catalisador, nas condições avaliadas, não foi um fator de intensificação da reação, apresentando apenas o efeito esperado quando se aumenta a quantidade de catalisador disponível para a reação. Desta forma, os dados simulados corroboram a hipótese de que a concentração de catalisador no reator assistido por pervaporação tem efeito efetivamente na velocidade de reação química (cinética química).

Sendo assim, as simulações indicaram que a combinação da pervaporação à reação de esterificação demonstrou potencial para intensificar a produção de acetato de n-propila, especialmente quando se altera o parâmetro A/V_0 .

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, a reação de esterificação entre o ácido acético e o n-propanol foi investigada empregando-se zircônia sulfatada, catalisador à base de carbono proveniente de resíduo de palmito pupunha e a técnica de pervaporação combinada à esterificação.

Os catalisadores ácidos à base de carbono foram sintetizados com sucesso a partir da carbonização a 450 °C durante 2 h seguida pela sulfonação. O catalisador com máxima atividade catalítica foi sulfonado a 150 °C por 2 h e atingiu 58,2% de conversão ao final de 4 h de reação. Além disso, apresentou densidade de sítios sulfônicos de 1,31 mmol g⁻¹ e velocidade inicial observada de 0,517 mmol min⁻¹ g⁻¹. Sua morfologia mostrou-se irregular e heterogênea; a área superficial foi de 1,31 m² g⁻¹ e o material apresentou estrutura amorfa.

Na cinética de esterificação empregando o catalisador à base de carbono sulfonado, a temperatura de reação e a proporção de catalisador apresentaram efeito significativo e positivo, e o mecanismo da reação foi proposto a partir do modelo de Langmuir-Hinshelwood, com erro médio relativo de 10,1%.

Já na cinética de esterificação empregando a zircônia sulfatada, a temperatura, razão molar dos reagentes e proporção de catalisador apresentaram efeitos positivos significativos. A reação apresentou comportamento endotérmico (+4,08 kJ mol⁻¹) pouco dependente da temperatura. O mecanismo da reação foi proposto a partir do modelo de Eley-Rideal com ácido acético adsorvido e erro médio de 12,4%.

As membranas de PVA produzidas mostraram-se adequadas ao processo de pervaporação, com superfície homogênea, sem imperfeições, com filme denso bem aderido e alta seletividade à água. A preferência da membrana à passagem de água foi, pelo menos, 204 vezes maior do que à passagem de álcool e 30 vezes maior do que à passagem de ácido.

O modelo obtido para a esterificação homogênea assistida por pervaporação apresentou bom ajuste aos dados experimentais e os resultados de ganho de processo indicaram que a pervaporação intensificou a reação em cerca de 12%. Já as simulações demonstraram que o parâmetro S/V₀ teve a maior influência sobre o desempenho do processo.

Diante disso, pode-se concluir que tanto a zircônia sulfatada quanto o catalisador à base de carbono foram eficientes para a síntese de acetato de n-propila. Além disso, a pervaporação com membrana de PVA apresentou potencial para intensificar a esterificação.

REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, S. H. Y. S.; HANAPI, N. H. M.; AZID, A.; UMAR, R.; JUAHIR, H.; KHATOON, H.; ENDUT, A. A review of biomass-derived heterogeneous catalyst for a sustainable biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 70, n. September 2015, p. 1040–1051, 2017.
- AGUZÍN, F. L.; MARTÍNEZ, M. L.; BELTRAMONE, A. R.; PADRÓ, C. L.; OKULIK, N. B. Esterification of Succinic Acid Using Sulfated Zirconia Supported on SBA-15. **Chemical Engineering and Technology**, v. 44, n. 7, p. 1185–1194, 2021.
- ALI, S. H.; TARAKMAH, A.; MERCHANT, S. Q.; AL-SAHHAF, T. Synthesis of esters: Development of the rate expression for the Dowex 50 Wx8-400 catalyzed esterification of propionic acid with 1-propanol. **Chemical Engineering Science**, v. 62, p. 3197–3217, 2007.
- ARATA, K. Organic syntheses catalyzed by superacidic metal oxides: Sulfated zirconia and related compounds. **Green Chemistry**, v. 11, n. 11, p. 1719–1728, 2009.
- ARAUJO, R. O. et al. Low temperature sulfonation of acai stone biomass derived carbons as acid catalysts for esterification reactions. **Energy Conversion and Management**, v. 196, n. June, p. 821–830, 2019.
- AYADI, M.; AWAD, S.; VILLOT, A.; ABDERRABBA, M.; TAZEROUT, M. Heterogeneous acid catalyst preparation from olive pomace and its use for olive pomace oil esterification. **Renewable Energy**, v. 165, p. 1–13, 2021.
- BASTOS, R. R. C.; DA LUZ CORRÊA, A. P.; DA LUZ, P. T. S.; DA ROCHA FILHO, G. N.; ZAMIAN, J. R.; DA CONCEIÇÃO, L. R. V. Optimization of biodiesel production using sulfonated carbon-based catalyst from an amazon agro-industrial waste. **Energy Conversion and Management**, v. 205, n. October 2019, p. 112457, 2020.
- BÉLAFI-BAKÓ, K. Membrane separation processes. In: BÉLAFI-BAKÓ, K.; GUBICZA, L.; MULDER, M. **Integration of membrane processes into bioconversions**. Nova York: Springer Science+Business Media New York, 2000. p. 3–7.
- BHUSARI, A. A.; MAZUMDAR, B.; RATHOD, A. P.; KHONDE, R. D. Kinetics of catalyzed esterification of acetic acid with n-butanol using carbonized agro-waste. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 52, n. 7, p. 450–462, 2020.
- BOLANHO, B. C.; DANESI, E. D. G.; BELÉIA, A. D. P. Carbohydrate composition of peach palm (*Bactris gasipaes* Kunth) by-products flours. **Carbohydrate Polymers**, v. 124, p. 196–200, 2015.
- BOLANHO, B.; DANESI, E.; BELÉIA, A. Characterization of flours made from peach palm (*Bactris gasipaes* Kunth) by-products as a new food ingredient. **Journal of Food and Nutrition Research**, v. 53, n. 1, p. 51–59, 2014.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.

BUREROS, G. M. A.; TANJAY, A. A.; CUIZON, D. E. S.; GO, A. W.; CABATINGAN, L. K.; AGAPAY, R. C.; JU, Y. H. Cacao shell-derived solid acid catalyst for esterification of oleic acid with methanol. **Renewable Energy**, v. 138, p. 489–501, 2019.

CALVALCANTE, P. M.; DA SILVA, R. L.; FREITAS, J. J.; FREITAS, J. C.; FREITAS FILHO, J. R. Proposta de preparação e caracterização de ésteres: Um experimento de análise orgânica na graduação. **Educacion Química**, v. 26, n. 4, p. 319–329, 2015.

CASTRO-MUÑOZ, R.; GALIANO, F.; FIGOLI, A. Chemical and bio-chemical reactions assisted by pervaporation technology. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 39, n. 7, p. 884–903, 2019.

CHANDANE, V. S.; RATHOD, A. P.; WASEWAR, K. L.; SONAWANE, S. S. Esterification of propionic acid with isopropyl alcohol over ion exchange resins: Optimization and kinetics. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 34, n. 1, p. 249–258, 2017.

CHANDANE, V. S.; RATHOD, A. P.; WASEWAR, K. L.; JADHAV, P. G. Response Surface Methodology and Artificial Neural Networks for Optimization of Catalytic Esterification of Lactic Acid. **Chemical Engineering and Technology**, v. 43, n. 11, p. 2315–2324, 2020.

CHANDANE, V. S.; RATHOD, A. P.; WASEWAR, K. L. Enhancement of esterification conversion using pervaporation membrane reactor. **Resource-Efficient Technologies**, v. 2, p. S47–S52, 2016.

CHANDANE, V. S.; RATHOD, A. P.; WASEWAR, K. L. Pervaporation-Assisted Esterification of Caproic Acid with Isobutanol in Conventional, In Situ, and Ex Situ Reactors. **Chemical Engineering and Technology**, v. 42, n. 5, p. 1002–1010, 2019.

CHEMANALYST. **N-Propyl acetate market analysis: plant capacity, production, operating efficiency, technology, demand & supply, end-user industries, distribution channel, regional demand, 2015-2030**. Disponível em: <<https://www.chemanalyst.com/industry-report/n-propyl-acetate-market-612>>. Acesso em: 26 set. 2022.

CHONG, C. C.; CHENG, Y. W.; LAM, M. K.; SETIABUDI, H. D.; VO, D. VIET N. State-of-the-Art of the Synthesis and Applications of Sulfonated Carbon-Based Catalysts for Biodiesel Production: a Review. **Energy Technology**, v. 2100303, p. 1–23, 2021.

CORRÊA, A. P. DA L.; BASTOS, R. R. C.; ROCHA FILHO, G. N. DA; ZAMIAN, J. R.; CONCEIÇÃO, L. R. V. DA. Preparation of sulfonated carbon-based catalysts from murumuru kernel shell and their performance in the esterification reaction. **RSC Advances**, v. 10, n. 34, p. 20245–20256, 2020.

COSTA, P.; PILLI, R.; PINHEIRO, S VASCONCELLOS, M. **Substâncias Carboniladas e Derivados**. Porto Alegre: Bookman, 2003.

DELGADO, P.; SANZ, M. T.; BELTRÁN, S.; NÚÑEZ, L. A. Ethyl lactate production via esterification of lactic acid with ethanol combined with pervaporation. **Chemical Engineering Journal**, v. 165, n. 2, p. 693–700, 2010.

DUSI, G. G. **Síntese de acetato de pentila mediante reação de esterificação de Fischer assistida por pervaporação**. 2018. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba (PR), 2018.

FENG, X.; HUANG, R. Y. M. Liquid separation by membrane pervaporation: a review. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 36, p. 1048-1066, 1997.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.

FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 4th. ed. New York: Prentice-Hall, 2006.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 4a. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2009.

FOODB. **Showing Compound Propyl acetate (FDB012549)**. Disponível em: <<https://foodb.ca/compounds/FDB012549>>. Acesso em: 9 abr. 2021.

FRANCO, T. S.; POTULSKI, D. C.; VIANA, L. C.; FORVILLE, E.; ANDRADE, A. S. DE. Nanocellulose obtained from residues of peach palm extraction (*Bactris gasipaes*). **Carbohydrate Polymers**, v. 218, n. February, p. 8–19, 2019.

GALDINO, O.; CLEMENTE, E. Palmito de pupunha (*Bactris gasipaes* Kunth .) composição mineral e cinética de enzimas oxidativas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 2008, n. 002290, p. 540–544, 2008.

GALLEGO-VILLADA, L. A.; ALARCÓN, E. A.; RUIZ, D. M.; ROMANELLI, G. P. Kinetic study of the esterification of t-cinnamic acid over Preyssler structure acid. **Molecular Catalysis**, v. 528, 2022.

GCRESIN. **Ficha técnica**. Disponível em: <<https://www.gcresin-paint.com/product/n-propyl-acetate/>>. Acesso em: 9 abr. 2021.

GEE, J. C.; FISHER, S. Direct esterification of olefins: The challenge of mechanism determination in heterogeneous catalysis. **Journal of Catalysis**, v. 331, p. 13–24, 2015.

GONZÁLEZ-GARCIA, P. Activated carbon from lignocellulosics precursors : A review of the synthesis methods , characterization techniques and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, n. August 2017, p. 1393–1414, 2018.

GONZÁLEZ, J. F.; ROMÁN, S.; ENCINAR, J. M.; MARTÍNEZ, G. Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 85, p. 134–141, 2009.

GREEN, D. W.; SOUTHARD, M. Z. **Perry's Chemical Engineer's Handbook**. 9^a ed. [s.l.] McGraw-Hill Education, 2019.

GUPTA, M.; GUPTA, H.; KHARAT, D. S. Environmental Technology & Innovation Adsorption of Cu (II) by low cost adsorbents and the cost. **Environmental Technology & Innovation**, v. 10, p. 91–101, 2018.

GURAV, H. R.; NANDIWALE, K. Y.; BOKADE, V. V. Pseudo-homogeneous kinetic model for esterification of acetic acid with propanol isomers over dodecatungstophosphoric acid supported on montmorillonite k10. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 27, n. 2, p. 121–127, 2014.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda, 2006.

HAMERSKI, F.; DUSI, G. G.; FERNANDES DOS SANTOS, J. T.; DA SILVA, V. R.; PEDERSEN VOLL, F. A.; CORAZZA, M. L. Esterification reaction kinetics of acetic acid and n-pentanol catalyzed by sulfated zirconia. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 52, n. 8, p. 499–512, 2020.

HUANG, Y. S.; SUNDMACHER, K. Kinetics study of propyl acetate synthesis reaction catalyzed by Amberlyst 15. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 39, p. 245–253, 2007.

HUSSEIN, M. F.; ABO EL NAGA, A. O.; EL SAIED, M.; ABUBAKER, M. M.; SHABAN, S. A.; EL KADY, F. Y. Potato peel waste-derived carbon-based solid acid for the esterification of oleic acid to biodiesel. **Environmental Technology and Innovation**, v. 21, p. 101355, 2021.

JYOTI, G.; BHOI, S.; SAHU, D. K. Production and Isolation of n-Butyl Acrylate Using Pervaporation-Aided Esterification Reaction: Kinetics and Optimization. **Chemical Engineering and Technology**, v. 42, n. 3, p. 617–627, 2019.

JYOTI, G.; KESHAV, A.; ANANDKUMAR, J. Review on Pervaporation: Theory, Membrane Performance, and Application to Intensification of Esterification Reaction. **Journal of Engineering (United Kingdom)**, v. 2015, 2015.

JYOTI, G.; KESHAV, A.; ANANDKUMAR, J. Experimental and Kinetic Study of Esterification of Acrylic Acid with Ethanol Using Homogeneous Catalyst. **Int. J. Chem. React. Eng**, 2016.

KANG, S.; YE, J.; CHANG, J. Recent Advances in Carbon-Based Sulfonated Catalyst: Preparation and Application. **International Review of Chemical Engineering**, v. 5, n. 2, p. 133–144, 2013.

KARP, J. R.; HAMERSKI, F.; SILVA, V. R. Supported silk fibroin/poly(vinyl alcohol) membrane blends: Structure, properties, and ethanol dehydration by pervaporation. **Polymer Engineering and Science**, v. 58, n. 10, p. 1879–1887, 2018.

KHAN, Z.; JAVED, F.; SHAMAIR, Z.; HAFEEZ, A.; FAZAL, T.; ASLAM, A.; ZIMMERMAN, W. B.; REHMAN, F. Current developments in esterification reaction: A review on process and parameters. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 103, p. 80–101, 2021.

KHDER, A. S.; EL-SHARKAWY, E. A.; EL-HAKAM, S. A.; AHMED, A. I. Surface characterization and catalytic activity of sulfated tin oxide catalyst. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 5, p. 769–777, 2008.

KHUDSANGE, C. R.; WASEWAR, K. L. Kinetics, mass transfer, and thermodynamic and statistical modeling study for esterification of valeric acid with n-butanol: Homogeneous and heterogeneous catalysis. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 50, n. 10, p. 710–725, 2018.

KIRUMAKKI, S. R.; NAGARAJU, N.; CHARY, K. V. R. Esterification of alcohols with acetic acid over zeolites H β , HY and HZSM5. **Applied Catalysis A: General**, v. 299, n. 1–2, p. 185–192, 2006.

KONWAR, L.; BORO, J.; DEKA, D. Review on latest developments in biodiesel production using carbon-based catalysts. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 29, p. 546–564, 2014.

KORETSKY, M. D. **Engineering and Chemical Thermodynamics**. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, 2013.

KUWAHARA, Y.; KABURAGI, W.; NEMOTO, K.; FUJITANI, T. Esterification of levulinic acid with ethanol over sulfated Si-doped ZrO₂ solid acid catalyst: Study of the structure-activity relationships. **Applied Catalysis A: General**, v. 476, p. 186–196, 2014.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. **Biotechnology Advances**, v. 28, n. 4, p. 500–518, 2010.

LATHIYA, D. R.; BHATT, D. V.; MAHERIA, K. C. Synthesis of sulfonated carbon catalyst from waste orange peel for cost effective biodiesel production. **Bioresource Technology Reports**, v. 2, p. 69–76, 2018.

LEE, D. Preparation of a sulfonated carbonaceous material from lignosulfonate and its usefulness as an esterification catalyst. **Molecules**, v. 18, n. 7, p. 8168–8180, 2013.

LI, M.; CHEN, D.; ZHU, X. Preparation of solid acid catalyst from rice husk char and its catalytic performance in esterification. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, v. 34, n. 9, p. 1674–1682, 2013.

LI, W.; LUIS, P. Understanding coupling effects in pervaporation of multi-component mixtures. **Separation and Purification Technology**, v. 197, p. 95–106, 2018.

LIANG, R.; HU, A.; HATAT-FRAILE, M.; ZHOU, N. Fundamentals on Adsorption, Membrane Filtration, and Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. In: HU, A.; APBLETT, A. (Eds.). **Nanotechnology for Water Treatment and Purification**. [s.l.] Springer International Publishing, 2014. v. 22.

LIU, Q. L.; CHEN, H. F. Modeling of esterification of acetic acid with n-butanol in the presence of $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ coupled pervaporation. **Journal of Membrane Science**, v. 196, n. 2, p. 171–178, 2002.

LIU, Q.; ZHANG, Z.; CHEN, H. Study on the coupling of esterification with pervaporation. **Journal of Membrane Science**, v. 182, n. 1–2, p. 173–181, 2001.

LIU, T.; LI, Z.; LI, W.; SHI, C.; WANG, Y. Preparation and characterization of biomass carbon-based solid acid catalyst for the esterification of oleic acid with methanol. **Bioresource Technology**, v. 133, p. 618–621, 2013.

LIU, W. T.; TAN, C. S. Liquid-Phase Esterification of Propionic Acid with n-Butanol. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 40, p. 3281–3286, 2001.

LUAN, Q. JIE; LIU, L. JUN; GONG, S. WEN; LU, J.; WANG, X.; LV, D. MEI. Clean and efficient conversion of renewable levulinic acid to levulinate esters catalyzed by an organic-salt of $H_4SiW_{12}O_{40}$. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 117, p. 341–349, 2018.

MACEDO, J. S.; OTUBO, L.; PASTOR, O.; ODONE, I.; BARRETO, L. S. Biomorphic activated porous carbons with complex microstructures from lignocellulosic residues. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 107, p. 276–285, 2008.

MALINS, K.; BRINKS, J.; KAMPARS, V.; MALINA, I. Applied Catalysis A: General Esterification of rapeseed oil fatty acids using a carbon-based heterogeneous acid catalyst derived from cellulose. **“Applied Catalysis A, General”**, v. 519, p. 99–106, 2016.

MALLAIAH, M.; REDDY, G. V. Kinetic Study of Esterification of Acetic Acid with Methanol over Indion 190 Acidic Solid Catalyst. **Kinetics and Catalysis**, v. 56, n. 4, p. 419–427, 2015.

MIAO, S.; SHANKS, B. H. Mechanism of acetic acid esterification over sulfonic acid-functionalized mesoporous silica. **Journal of Catalysis**, v. 279, n. 1, p. 136–143, 2011.

MITRAN, G.; PAVEL, O. D. Kinetics of acetic acid esterification with propanol in the presence of supported molybdena catalysts. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 114, n. 1, p. 197–209, 2015.

MOLINERO, L.; LADERO, M.; TAMAYO, J. J. Homogeneous catalytic esterification of glycerol with cinnamic and methoxycinnamic acids to cinnamate glycerides in solventless medium : Kinetic modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 247, p. 174–182, 2014.

MORAES, D. S.; ANGÉLICA, R. S.; COSTA, C. E. F.; ROCHA FILHO, G. N.; ZAMIAN, J. R. Bentonite functionalized with propyl sulfonic acid groups used as catalyst in esterification reactions. **Applied Clay Science**, v. 51, n. 3, p. 209–213, 2011.

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Quimica Nova**, v. 32, n. 2, p. 538–542, 2009.

MULEY, P. D.; HENKEL, C.; ABDOLLAHI, K. K.; MARCULESCU, C.; BOLDOR, D. A critical comparison of pyrolysis of cellulose, lignin, and pine sawdust using an induction heating reactor. **Energy Conversion and Management**, v. 117, p. 273–280, 2016.

NAGVENKAR, A.; NAIK, S.; FERNANDES, J. Zinc oxide as a solid acid catalyst for esterification reaction. **Catalysis Communications**, v. 65, p. 20–23, 2015.

NGAOSUWAN, K.; GOODWIN, J. G.; PRASERTDHAM, P. A green sulfonated carbon-based catalyst derived from coffee residue for esterification. **Renewable Energy**, v. 86, p. 262–269, 2016.

NING, Y.; NIU, S. Preparation and catalytic performance in esterification of a bamboo-based heterogeneous acid catalyst with microwave assistance. **Energy Conversion and Management**, v. 153, p. 446–454, 2017.

OKASINSKI, M. J.; DOHERTY, M. F. Prediction of heterogeneous reactive azeotropes in esterification systems. **Chemical Engineering Science**, v. 55, n. 22, p. 5263–5271, 2000.

OSATIASHTIANI, A.; DURNDELL, L. J.; MANAYIL, J. C.; LEE, A. F.; WILSON, K. Influence of alkyl chain length on sulfated zirconia catalysed batch and continuous esterification of carboxylic acids by light alcohols. **Green Chemistry**, v. 18, n. 20, p. 5529–5535, 2016.

PAN, H. et al. Recent advances in biodiesel production using functional carbon materials as acid/base catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 237, 2022.

PATEL, A.; BRAHMKHATRI, V.; SINGH, N. Biodiesel production by esterification of free fatty acid over sulfated zirconia. **Renewable Energy**, v. 51, p. 227–233, 2013.

PEREIRA, R. G.; VELOSO, C. M.; SILVA, N. M.; SOUSA, L. F. S.; BONOMO, R. C. F.; SOUZA, M. O. G.; FONTAN, R. C. I. Preparation of activated carbons from cocoa shells and siriguela seeds using H₃PO₄ and ZnCl₂ as activating agents for BSA and α -lactalbumin adsorption. **Fuel Processing Technology**, v. 126, p. 476–486, 2014.

POPOVA, M. et al. Efficient solid acid catalysts based on sulfated tin oxides for liquid phase esterification of levulinic acid with ethanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 560, p. 119–131, 2018.

PULYALINA, A.; POROTNIKOV, D.; RUDAKOVA, D.; FAYKOV, I.; CHISLOVA, I.; ROSTOVTSEVA, V.; VINOGRADOVA, L.; TOIKKA, A.; POLOTSKAYA, G. Advanced membranes containing star macromolecules with C60 core for intensification of propyl acetate production. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 135, p. 197–206, 2018.

QING, W.; LI, X.; SHAO, S.; SHI, X.; WANG, J.; FENG, Y.; ZHANG, W.; ZHANG, W. Polymeric catalytically active membranes for reaction-separation coupling: A review. **Journal of Membrane Science**, v. 583, n. January, p. 118–138, 2019.

SALAHCHINI JAVANMARDI, M.; AMERI, E. Pervaporation characteristics of PDMS/PMHS nanocomposite membranes inclusive multi-walled carbon nanotubes for improvement of acetic acid–methanol esterification reaction. **Polymer Bulletin**, v. 77, n. 5, p. 2591–2609, 2020.

SANZ, M. T.; GMEHLING, J. Esterification of acetic acid with isopropanol coupled with pervaporation. Part II. Study of a pervaporation reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 123, n. 1–2, p. 9–14, 2006.

SARAVANAN, K.; TYAGI, B.; BAJAJ, H. C. Nano-crystalline, mesoporous aerogel sulfated zirconia as an efficient catalyst for esterification of stearic acid with methanol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 192, p. 161–170, 2016.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J. **Separation process principles**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2006.

SERT, E.; BULUKLU, A. D.; KARAKUŞ, S.; ATALAY, F. S. Kinetic study of catalytic esterification of acrylic acid with butanol catalyzed by different ion exchange resins. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 73, p. 23–28, 2013.

SERT, E.; ATALAY, F. S. Kinetic study of the esterification of acetic acid with butanol catalyzed by sulfated zirconia. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 99, n. 1, p. 125–134, 2010.

SERT, E.; ATALAY, F. S. N-Butyl acrylate production by esterification of acrylic acid with n-butanol combined with pervaporation. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 81, p. 41–47, 2014.

SHAMELI, A.; AMERI, E. Synthesis of cross-linked PVA membranes embedded with multi-wall carbon nanotubes and their application to esterification of acetic acid with methanol. **Chemical Engineering Journal**, v. 309, p. 381–396, 2017.

SHAO, P.; HUANG, R. Y. M. Polymeric membrane pervaporation. **Journal of Membrane Science**, v. 287, n. 2, p. 162–179, 2007.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**, v.2. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

STEIN, B. A.; WANG, Z.; FIERKE, M. A. Functionalization of Porous Carbon Materials with Designed Pore Architecture. **Advanced Materials**, v. 21, p. 265–293, 2009.

STRATHMANN, H. Membrane separation processes. **Journal of Membrane Science**, v. 9, p. 121–189, 1981.

SUN, Y.; HU, J.; AN, S.; ZHANG, Q.; GUO, Y.; SONG, D.; SHANG, Q. Selective esterification of glycerol with acetic acid or lauric acid over rod-like carbon-based sulfonic acid functionalized ionic liquids. **Fuel**, v. 207, p. 136–145, 2017.

TANG, Z. E.; LIM, S.; PANG, Y. L.; SHUIT, S. H.; ONG, H. C. Utilisation of biomass wastes based activated carbon supported heterogeneous acid catalyst for biodiesel production. **Renewable Energy**, v. 158, p. 91–102, 2020.

TARAKCI, M. I.; ILGEN, O. Esterification of Oleic Acid with Methanol Using $Zr(SO_4)_2$ as a Heterogeneous Catalyst. **Chemical Engineering and Technology**, v. 41, n. 4, p. 845–852, 2018.

THANH, N. T.; LONG, N. H.; DIEN, L. Q.; THI, G. Environmental Effects Preparation of carbonaceous solid acid catalyst from Acacia mangium wood sawdust for conversion of same source into 5-hydroxymethylfurfural. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 42, n. 6, p. 730–739, 2020.

TODA, M.; TAKAGAKI, A.; OKAMURA, M.; KONDO, J. N.; HAYASHI, S.; DOMEN, K.; HARA, M. Biodiesel made with sugar catalyst. **Nature**, v. 438, n. 7065, p. 177–178, 2005.

TORABI, B.; AMERI, E. Methyl acetate production by coupled esterification-reaction process using synthesized cross-linked PVA/silica nanocomposite membranes. **Chemical Engineering Journal**, v. 288, p. 461–472, 2016.

WEE, L. H.; JANSSENS, N.; BAJPE, S. R.; KIRSCHHOEK, C. E. A.; MARTENS, J. A. Heteropolyacid encapsulated in $Cu_3(BTC)_2$ nanocrystals: An effective esterification catalyst. **Catalysis Today**, v. 171, n. 1, p. 275–280, 2011.

XINCHENG, T.; SHENGLI, N. Journal of Industrial and Engineering Chemistry Preparation of carbon-based solid acid with large surface area to catalyze esterification for biodiesel production. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 69, p. 187–195, 2019.

YAN, G. X.; WANG, A.; WACHS, I. E.; BALTRUSAITIS, J. Applied Catalysis A, General Critical review on the active site structure of sulfated zirconia catalysts and prospects in fuel production. **Applied Catalysis A, General**, v. 572, p. 210–225, 2019.

YU, J.; PATERSON, N.; BLAMEY, J.; MILLAN, M. Cellulose , xylan and lignin interactions during pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Fuel**, v. 191, p. 140–149, 2017.

ZENG, D.; LIU, S.; GONG, W.; WANG, G.; QIU, J.; CHEN, H. Applied Catalysis A : General Synthesis , characterization and acid catalysis of solid acid from peanut shell. “**Applied Catalysis A, General**”, v. 469, p. 284–289, 2014.

ZENG, Z.; CUI, L.; XUE, W.; CHEN, J.; CHE, Y. Recent Developments on the Mechanism and Kinetics of Esterification Reaction Promoted by Various Catalysts. **Chemical Kinetics**, n. 2, 2012.

ZENNI, R. DOS S.; HELM, C. V.; TAVARES, L. B. B. Cascas do processamento de palmito para uso na alimentação humana: uma abordagem socioambiental. **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, v. 7, p. 276–299, 2018.

ZHOU, Y.; NIU, S.; LI, J. Activity of the carbon-based heterogeneous acid catalyst derived from bamboo in esterification of oleic acid with ethanol. **Energy Conversion and Management**, v. 114, p. 188–196, 2016.

ZOU, Y.; TONG, Z.; LIU, K.; FENG, X. Modeling of esterification in a batch reactor coupled with pervaporation for production of n-butyl acetate. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, v. 31, n. 8, p. 999–1005, 2010.