

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Aline Catarina Martellet Trindade

**MODELAGEM DA DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA PARA PREDIÇÃO
DA CINÉTICA DA ESTERIFICAÇÃO CATALÍTICA HETEROGÊNEA
DE ÁCIDO ACÉTICO E ISOPROPANOL EMPREGANDO Nb_2O_5**

Santa Maria, RS, Brasil

2020

Aline Catarina Martellet Trindade

**MODELAGEM DA DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA PARA PREDIÇÃO DA CINÉTICA DA
ESTERIFICAÇÃO CATALÍTICA HETEROGÊNEA DE ÁCIDO ACÉTICO E
ISOPROPANOL EMPREGANDO Nb_2O_5**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS) como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**.

Orientadoras:

Prof^ª. Dr^ª. Nina Paula Gonçalves Salau

Prof^ª. Dr^ª Heveline Enzweiler

Santa Maria, RS, Brasil

2020

Martellet Trindade, Aline Catarina
MODELAGEM DA DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA PARA PREDIÇÃO DA
CINÉTICA DA ESTERIFICAÇÃO CATALÍTICA HETEROGÊNEA DE ÁCIDO
ACÉTICO E ISOPROPANOL EMPREGANDO Nb2O5 / Aline Catarina
Martellet Trindade.- 2020.
57 p.; 30 cm

Orientadora: Nina Paula Gonçalves Salau
Coorientadora: Heveline Enzweiler
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, RS, 2020

1. esterificação catalítica heterogênea 2. óxido de
nióbio 3. acetato de isopropila 4. difusão intrapartícula
5. estimação de parâmetros I. Gonçalves Salau, Nina Paula
II. Enzweiler, Heveline III. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo
autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula
Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

Declaro, ALINE CATARINA MARTELLET TRINDADE, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Dissertação) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

Aline Catarina Martellet Trindade

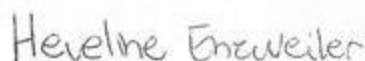
**MODELAGEM DA DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA PARA PREDIÇÃO DA CINÉTICA DA
ESTERIFICAÇÃO CATALÍTICA HETEROGÊNEA DE ÁCIDO ACÉTICO E
ISOPROPANOL EMPREGANDO Nb₂O₅**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS) como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**.

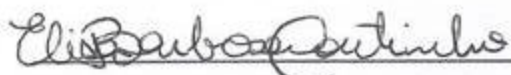
Aprovado em 29 de setembro de 2020:



Nina Paula Gonçalves Saíau, Dra. (UFSM)
(Presidente/ Orientadora)



Heveline Enzweiler, Dra. (UDESC)
(Co-orientadora)
(Videoconferência)



Elisa Barbosa Coutinho, Dra. (UFRGS)
(Videoconferência)



Christian Luiz da Silveira, Dr. (UFSM)
(Videoconferência)

Santa Maria, RS 2020

AGRADECIMENTOS

À minha família, em especial ao meu pai, pelo apoio e incentivo ao longo desta caminhada.

Às professoras orientadoras Nina e Heveline, pela confiança, todos os ensinamentos durante o período do mestrado e por me inspirarem a ser uma profissional competente no futuro.

A todos os colegas do PPGEQ, pela parceria. Em especial à Mariana, Jéssica, Luiza, Liara e Ana Luiza por todos os momentos que precisei de ajuda e por tornarem minha rotina no laboratório mais alegre.

Aos alunos de iniciação científica, Lourenço, Juliane e Gabrieli, pelo auxílio na realização dos experimentos no laboratório.

Aos amigos Marina, Sandra, Maira, Whilliam e Guilherme pelas conversas diárias e por me motivarem ao longo da escrita deste trabalho.

À UFSM e ao PPGEQ pela oportunidade, espaço e materiais para a pesquisa.

À CAPES pela bolsa concedida.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste mestrado.

Muito obrigada!

RESUMO

MODELAGEM DA DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA PARA PREDIÇÃO DA CINÉTICA DA ESTERIFICAÇÃO CATALÍTICA HETEROGÊNEA DE ÁCIDO ACÉTICO E ISOPROPANOL EMPREGANDO Nb_2O_5

AUTORA: Aline Catarina Martellet Trindade

ORIENTADORAS: Nina Paula Gonçalves Salau e Heveline Enzweiler

A reação de esterificação é um dos mais importantes processos de síntese orgânica em fase líquida, uma vez que os ésteres possuem muitas aplicações na indústria química. O acetato de isopropila, por exemplo, é empregado como solvente em resinas sintéticas, fragrâncias e tintas de impressão. O óxido de nióbio foi reportado pela literatura como um eficiente catalisador para esterificação. Suas propriedades físico-químicas, tais como área específica e acidez, são altamente dependentes das condições de tratamento térmico, devido às alterações que ocorrem na estrutura do óxido em elevadas temperaturas e conseqüentemente afetam a atividade catalítica do óxido de nióbio. Existem poucos estudos na literatura que utilizam modelos difusionais em catálise heterogênea. Um modelo de difusão intrapartícula foi desenvolvido para explicar a cinética da esterificação do ácido acético com isopropanol, catalisada por óxido de nióbio. As equações cinéticas foram definidas pelos modelos pseudo-homogêneo (PH), Eley-Rideal (ER) e Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW). Os parâmetros cinéticos e de adsorção foram estimados usando otimização por enxame de partículas e mínimos quadrados não lineares. Aproximações por diferenças finitas foram aplicadas para resolver as equações diferenciais parciais presentes no modelo. O aumento da temperatura de calcinação ocasionou alterações na estrutura do Nb_2O_5 , bem como redução na área específica, volume médio dos poros e acidez. Os óxidos calcinados a 150 e 350 °C apresentaram atividade catalítica semelhantes, no entanto foi desprezível para o óxido calcinado a 550 °C. Os resultados mostraram que a conversão aumentou com o aumento da temperatura e massa de catalisador. Não foi observada diferença na conversão com o aumento da velocidade de agitação. Os valores dos parâmetros cinéticos e de transferência de massa foram semelhantes aos reportados pela literatura. O modelo LHHW previu melhor a cinética da reação do que o PH e o ER. Através de um planejamento de experimentos, foi desenvolvido um modelo empírico correlacionando a conversão com as variáveis operacionais. Os gráficos do modelo empírico em função das variáveis operacionais indicaram que temperatura, razão molar e a interação entre essas duas variáveis são os fatores mais significativos para o processo.

Palavras-chave: esterificação catalítica heterogênea; óxido de nióbio; acetato de isopropila; difusão intrapartícula; reação cinética; estimação de parâmetros.

ABSTRACT

MODELING THE INTRA-PARTICLE DIFFUSION TO PREDICT THE KINETICS OF HETEROGENEOUS CATALYTIC ESTERIFICATION OF ACETIC ACID AND ISOPROPANOL USING Nb₂O₅

AUTHOR: Aline Catarina Martellet Trindade

ADVISORS: Nina Paula Gonçalves Salau e Heveline Enzweiler

The esterification reaction is one of the most important processes of organic synthesis in liquid phase, since esters have many applications in the chemical industry. Isopropyl acetate, for example, is used as a solvent in synthetic resins, fragrances and printing inks. Niobium oxide has been reported in the literature as an efficient catalyst for esterification. Its physical-chemical properties, such as surface area and acidity, are highly dependent on heat treatment conditions, due to changes that occur in the oxide structure at high temperatures and consequently affect the catalytic activity of niobium oxide. There are few studies in the literature that use diffusion models in heterogeneous catalysis. An intraparticle diffusion model was developed to explain the kinetics of the esterification of acetic acid with isopropanol, catalyzed by niobium oxide. The kinetic equations were defined by the pseudo-homogeneous (PH), Eley-Rideal (ER) and Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) models. The kinetic and adsorption parameters were estimated using particle swarm optimization and nonlinear least squares. Finite difference approximations were applied to solve the partial differential equations present in the model. The increase in the calcination temperature caused changes in the structure of Nb₂O₅, as well as a reduction in the specific surface area, average pore volume and acidity. The oxides calcined at 150 and 350 °C showed similar catalytic activity, however it was negligible for the oxide calcined at 550 °C. The results showed that the conversion increased with increasing temperature and mass of catalyst. No difference in conversion was observed with increasing stirring speed. The values of kinetic and mass transfer parameters were similar to those reported in the literature. The LHHW model predicted the reaction kinetics better than the PH and ER models. Through an experimental design, an empirical model was developed correlating the conversion with the operational variables. The graphs of the empirical model as a function of the operational variables indicated that temperature, molar ratio and the interaction between these two variables are the most significant factors for the process.

Keywords: heterogeneous catalytic esterification; niobium oxide; isopropyl acetate; intraparticle diffusion; kinetic reaction; parameter estimation.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. Esterificação de Fischer	4
2.2. Catalisadores para Esterificação	7
2.3. Óxido de nióbio	8
2.4. Modelos cinéticos	11
2.4.1. Modelo pseudo-homogêneo	13
2.4.2. Modelo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson	13
2.4.3. Modelo Eley-Rideal	14
2.5. Comentários finais	15
3. MATERIAIS E MÉTODOS	16
3.1. Catalisadores	16
3.2. Caracterização dos catalisadores	16
3.3. Testes catalíticos	17
3.3.1. Testes de acidez dos catalisadores	17
3.3.2. Testes de esterificação de ácido acético com isopropanol	18
3.4. Modelagem e estimação de parâmetros	19
3.4.1. Modelo do reator	19
3.4.2. Mecanismos de reação	20
3.4.3. Modelo difusional	22
3.4.4. Solução Numérica	25
3.4.5. Estimação de parâmetros	26
3.4.6. Análise estatística	27
3.5. Planejamento de experimentos	28
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1. Caracterização dos catalisadores	30
4.2. Testes de acidez dos catalisadores	35
4.3. Testes de esterificação	37
4.3.1. Efeito das condições de calcinação	37
4.3.2. Efeito da temperatura reacional	38
4.3.3. Efeito da massa de catalisador	39
4.3.4. Efeito da velocidade de agitação	40
4.4. Modelagem e estimação de parâmetros	41
4.5. Planejamento de experimentos	44

5. CONCLUSÃO	52
6. REFERÊNCIAS	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema geral da esterificação de Fischer.	4
Figura 2 - Mecanismo da esterificação de Fischer.	5
Figura 3 - Aplicações do Nb ₂ O ₅ em catálise heterogênea.	10
Figura 4 - Polimorfismo do óxido de nióbio.	11
Figura 5 - Etapas de uma reação catalítica heterogênea.	12
Figura 6 - Módulo reacional para as reações de desidratação de isopropanol.	17
Figura 7 - Módulo reacional para as reações de esterificação.	18
Figura 8 - Difractogramas de raios X contendo os picos característicos do Nb ₂ O ₅ amorfo (*) e da fase TT-Nb ₂ O ₅ (×).	30
Figura 9 - Espectros de FTIR do óxido de nióbio calcinado a diferentes temperaturas.	31
Figura 10 - Isotermas de adsorção do Nb ₂ O ₅ calcinado em diferentes temperaturas.	33
Figura 11 - Distribuição do diâmetro dos poros do Nb ₂ O ₅ calcinado em diferentes temperaturas.	33
Figura 12 - Microscopia eletrônica de varredura do Nb ₂ O ₅ calcinado em diferentes temperaturas.	35
Figura 13 - Rendimentos de propeno utilizando Nb ₂ O ₅ calcinado a 150 (●), 350 (■) e 550 °C (◆).	36
Figura 14 - Seletividades a propeno (▲) e éter di-isopropílico (■) para o Nb ₂ O ₅ calcinado a 150 (a), 350 (b) e 550 °C (c).	37
Figura 15 - Efeito da temperatura de calcinação em reações a 60 °C, 840 rpm, razão molar de 1:1. ● = 150 °C, ◆ = 350 °C, ■ = 550 °C, ▲ sem catalisador.	38
Figura 16 - Efeito da temperatura em reações a 840 rpm, razão molar de 1:1, sem catalisador. ● = 60°C, ■ = 75 °C, ◆ = 90 °C.	39
Figura 17 - Efeito da massa de catalisador em reações a 90 °C, 840 rpm e razão molar de 1:1. ● = sem catalisador, ■ = 5 g, ◆ = 6 g. ▲ = 7 g.	40
Figura 18 - Efeito da velocidade de agitação em reações a 90 °C, razão molar de 1:1 e 7 g de catalisador. ● = 600 rpm, ■ = 720 rpm, ◆ = 840 rpm.	41
Figura 19 - Comparação entre os dados experimentais e a predição dos modelos. ● = dados experimentais; - · - = PH; -- = ER; - = LHHW.	43
Figura 20 - Planejamento de experimentos de esterificação. ○ = EXP1, □ = EXP2, ◆ = EXP3, ● = EXP5, ■ = EXP6, ▲ = EXP8, + = PC.	45
Figura 21 - Diagrama de Pareto.	46
Figura 22 - Efeito da interação entre temperatura e massa de catalisador na conversão (- R = 1:3), (- · - R = 1:1), (-- R = 5:3).	48
Figura 23 - Efeito da interação entre razão molar e massa de catalisador (- T = 60 °C), (- · - T = 75 °C), (-- T = 90 °C).	49
Figura 24 - Efeito da interação entre razão molar e temperatura (- m = 1 g), (- · - m = 4 g), (- - m = 7 g).	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Catalisadores e condições reacionais utilizadas em esterificação de ácido acético.	8
Tabela 2 - Propriedades físico-químicas do óxido de nióbio hidratado.	16
Tabela 3 - Taxas de reação dos compostos.....	19
Tabela 4 - Planejamento experimental para esterificação.	29
Tabela 5 - Propriedades texturais do Nb ₂ O ₅ calcinado em diferentes temperaturas.	32
Tabela 6 - Comparação entre os parâmetros estimados e a literatura.	41
Tabela 7 - Comparação entre os parâmetros estimados dos modelos.	43
Tabela 8 - Comparação estatística entre os modelos.	44
Tabela 9 - Coeficientes de regressão e p valores.	46
Tabela 10 - Coeficientes de regressão e p valores ignorando variáveis não significativas.	47

1. INTRODUÇÃO

O interesse pelo estudo dos ésteres orgânicos tem sido cada vez maior ao longo dos anos, uma vez que esses compostos possuem diversas aplicações na indústria. A maioria dos ésteres simples utilizados comercialmente é de origem sintética, embora ocorram naturalmente em grandes quantidades em óleos, gorduras e ceras. Óleos e gorduras de plantas e animais consistem principalmente de ésteres de glicerol dos ácidos esteárico, palmítico e oleico. Em óleos essenciais, estão presentes alguns ésteres de cadeia curta ou média, por exemplo: acetato de etila em vinhos e em frutas, como abacaxi; acetato de benzila em jasmim e gardênia. A maioria dos ésteres presentes em óleos essenciais são utilizados nas indústrias de confeitaria, bebidas, perfumes, cosméticos e sabões (SAKAMURI, 2003).

Os ésteres de baixo peso molecular são líquidos incolores, altamente voláteis, que geralmente apresentam odores agradáveis. À medida que o peso molecular aumenta, a volatilidade diminui e a consistência se torna cerosa, depois sólida, e eventualmente até quebradiça, com formação de cristais brilhantes. Os ésteres orgânicos costumam ser insolúveis em água, mas solúveis em vários solventes orgânicos (RIEMENSCHNEIDER; BOLT, 2005; SAKAMURI, 2003).

Os acetatos (ésteres oriundos da reação entre ácido acético e um álcool) possuem usos diversos. O acetato de isopropila é principalmente aplicado como solvente em resinas sintéticas, como etilcelulose, butirato de acetato de celulose, nitrato de celulose, alguns copolímeros de vinil, resinas de poliestireno e metacrilato; e também como solvente para tinta de impressão (SAKAMURI, 2003). Esse éster pode ser sintetizado pela reação de esterificação de ácido acético com isopropanol.

O ácido acético é um importante reagente químico utilizado principalmente na produção de acetato de celulose, monômero de acetato de vinila, acetato de polivinila, anidrido acético, ácido monocloroacético, ésteres de acetato, ácido tereftálico, fibras e tecidos sintéticos. Também é frequentemente usado em agentes descalcificantes ou como aditivo alimentar. O vinagre, que é principalmente uma solução diluída de ácido acético de 4 a 6%, é usado diretamente como um agente aromatizante e conservante de alimentos. A rota mais amplamente aceita para a síntese de ácido acético é a carbonilação do metanol, também chamada de processo Monsanto. O metanol reage com o monóxido de carbono na presença de um catalisador de carbonila à base de ródio, produzindo o ácido acético. A reação catalítica à base de ródio foi posteriormente substituída no processo Cativa pelo uso de catalisador de irídio sem alterar os

reagentes e as condições de reação. Outras alternativas para a produção de ácido acético são a oxidação em fase vapor (etano e eteno), oxidação em fase líquida (n-butano e nafta), fermentação oxidativa e fermentação anaeróbica (PAL; NAYAK, 2017; DIMIAN; KISS, 2020).

O isopropanol é um álcool amplamente utilizado como solvente e intermediário químico em várias indústrias. Como solvente, tem aplicação na indústria de tintas, eletrônica, alimentícia e farmacêutica (BASU e PRADHAN, 2019). Seu processo de fabricação comercial compreende a hidratação direta e indireta do propeno. O processo de hidratação indireta causa problemas de separação e corrosão, pois usa ácido sulfúrico como solvente. O processo direto é menos corrosivo, pois utiliza água como solvente, mas requer propeno puro, ao contrário do processo indireto, que usa propeno diluído do fluxo da refinaria (PANJAPAKKUL; EL-HALWAGI, 2018). Além das reações de hidratação, o isopropanol pode ser obtido pela hidrogenação catalítica da acetona sobre catalisadores metálicos (BASU; PRADHAN, 2019).

Ésteres podem ser obtidos em reações envolvendo anidridos, amidas, nitrilas, hidrocarbonetos saturados, éteres, cetonas, álcoois e ésteres, porém são mais frequentemente sintetizados via esterificação de Fischer. A esterificação de Fischer é definida como a reação entre um ácido carboxílico e um álcool que dá origem a éster e água. Catalisadores costumam ser utilizados em esterificação de Fischer com o propósito de diminuir a energia de ativação da reação e aumentar a velocidade de formação dos produtos.

O óxido de nióbio (Nb_2O_5) foi reportado pela literatura como um eficiente catalisador em várias reações, como por exemplo desidratação, isomerização, alquilação, polimerização e esterificação. Mesmo em reações que envolvem a presença de água, esse óxido demonstrou boa atividade catalítica. As propriedades físico-químicas do Nb_2O_5 , tais como área específica e acidez, são altamente dependentes do tratamento térmico aplicado, devido às alterações que ocorrem na estrutura do óxido em elevadas temperaturas, ocasionando mudança de fase (polimorfismo). Essas mudanças nas propriedades do óxido de nióbio afetam diretamente a sua atividade catalítica (SKRODCZKY et al., 2019; LEBARBIER; HOUALLA; ONFROY, 2012).

A maioria dos estudos de esterificação de Fischer com catalisadores heterogêneos encontrados na literatura desenvolveu modelos matemáticos que apenas dão ênfase na cinética reacional, e desconsideram os efeitos da transferência de massa (AKYALÇIN; ALTIOKKA, 2012; ALTIOKKA; ÇITAK, 2003). Apenas alguns estudos reportam o uso de modelos difusionais em catálise heterogênea. Em reações catalíticas heterogêneas, o reagente líquido ou

gasoso se difunde em direção à superfície do catalisador (difusão externa) e em seguida se difunde pelos poros do catalisador (difusão interna). Como a taxa de reação está associada à etapa mais lenta (etapa limitante), é necessário determinar se existe resistência à transferência de massa ou se esses efeitos podem ser negligenciados (FORNI, 1999).

O objetivo principal deste trabalho é propor um modelo difusional para a reação de esterificação de ácido acético com isopropanol, catalisada por óxido de nióbio. As equações cinéticas serão definidas pelos modelos pseudo-homogêneo (PH), Eley-Rideal (ER) e Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW). O método das aproximações por diferenças finitas será aplicado para resolver as equações diferenciais parciais do modelo. Os parâmetros cinéticos e de adsorção serão estimados por otimização por enxame de partículas e mínimos quadrados não lineares. Inicialmente, será feito um estudo da influência das condições de tratamento térmico nas propriedades físico-químicas do óxido de nióbio. Em seguida, serão realizados testes preliminares variando as condições de reação, tais como temperatura, massa de catalisador e velocidade de agitação. Por meio de uma reação de longa duração que atinge o equilíbrio químico, será proposto um modelo matemático que considera a cinética e a transferência de massa. Posteriormente, será realizado um planejamento de experimentos para verificar os efeitos das variáveis independentes (temperatura, razão molar e massa de catalisador) bem como desenvolver um modelo empírico que represente o processo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Esterificação de Fischer

A esterificação de Fischer, estudada pela primeira vez por Fischer e Speier (1895), é uma reação reversível que ocorre entre um ácido carboxílico e um álcool, a qual tem éster e água como produtos. A Figura 1 ilustra o esquema geral da esterificação de Fischer. Metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, isobutanol e n-butanol são alguns dos álcoois utilizados em esterificação de ácido acético (ŞİMŞEK; ŞAHIN, 2019; KRZYŻYŃSKA *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2019). O tamanho das cadeias carbônicas do ácido carboxílico e do álcool bem como a presença de ramificações têm forte influência em suas reatividades. A reatividade de ambos decresce com o aumento do comprimento da cadeia, devido ao impedimento estérico e efeito indutivo. Com o alongamento da cadeia dos ácidos, a eletrofilicidade do grupo carboxílico diminui devido ao efeito indutivo. À medida que o comprimento da cadeia de carbono dos ácidos aumenta, o impedimento estérico aumenta, o que resulta em repulsão eletrônica nas moléculas de reagente entre átomos não ligados e conseqüente diminuição na reatividade. A presença de ramificações na estrutura também proporciona redução na reatividade, devido ao impedimento estérico. Sahu e Pandit (2019) estudaram a esterificação de alguns ácidos carboxílicos alifáticos (ácidos fórmico, acético, propiônico, butírico e pentanóico) com n-propanol, isopropanol e n-butanol. Os autores observaram que o ácido fórmico foi o mais reativo dentre os ácidos testados, por possuir a menor cadeia. Além disso, os álcoois de cadeia linear (n-propanol e n-butanol) apresentaram maior reatividade do que o isopropanol, em decorrência da ramificação presente nesse álcool.

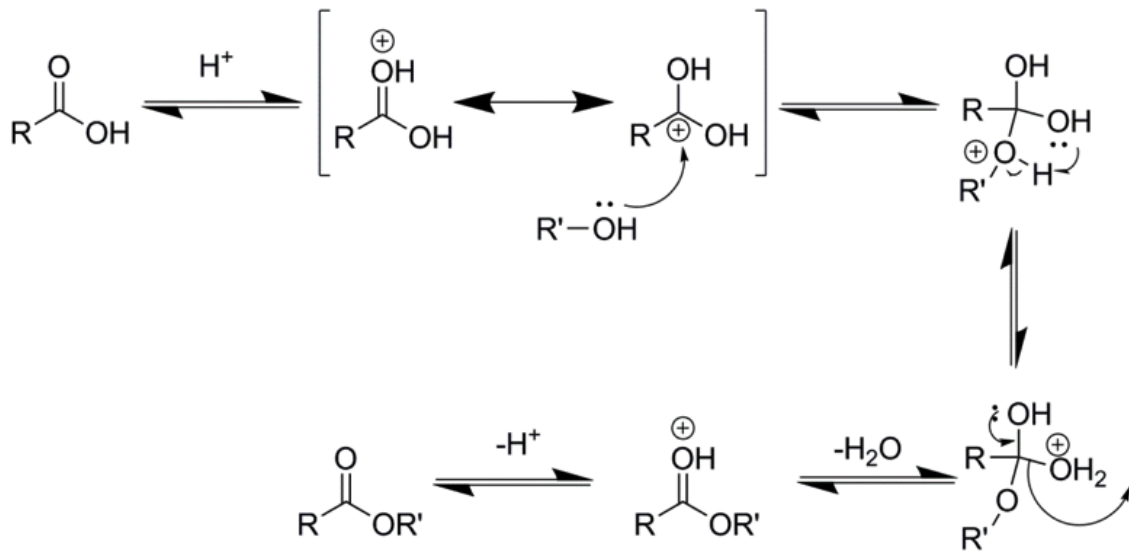
Figura 1 - Esquema geral da esterificação de Fischer.



A Figura 2 demonstra o mecanismo da esterificação de Fischer (HASSAN *et al.*, 2017). A reação é uma substituição nucleofílica de acila que ocorre com base na natureza da eletrofilicidade do átomo de carbono da carbonila e na nucleofilicidade do álcool. Nesse mecanismo, o carbono do grupo carbonila protonado é atacado pelo átomo de oxigênio nucleofílico do álcool. O íon oxônio sofre uma transferência de prótons para a segunda molécula do álcool para formar um complexo ativado. O segundo íon oxônio se forma via protonação, seguido pela perda de água e subsequente desprotonação para gerar o éster. No mecanismo mencionado, o caminho geral da reação é reversível, ou seja, a diferença entre as

energias de ativação nas reações direta e reversa pode não ser significativa (HASSAN *et al.*, 2017).

Figura 2 - Mecanismo da esterificação de Fischer.



Fonte: HASSAN *et al.* (2017).

Como a esterificação é limitada pelo equilíbrio químico, excesso de álcool ou remoção de água são frequentemente empregados para deslocar a reação no sentido da formação dos produtos. A presença de água deve receber atenção, pois pode favorecer a reação reversa (hidrólise do éster) ou provocar desativação por envenenamento em catalisadores heterogêneos através de sua adsorção nos sítios ácidos. Liu *et al.* (2006) avaliaram o efeito da água em esterificação de ácido acético com metanol, utilizando SAC-13 como catalisador. Adicionando diferentes quantidades de água ao início da reação, os autores observaram um aumento na energia de ativação da reação. A água pode ser removida do meio reacional através de pervaporação ou destilação reativa.

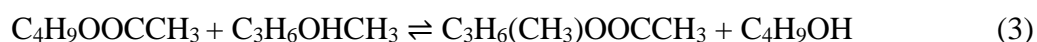
Para que a esterificação de Fischer aconteça, é necessária a presença de um ácido de Brønsted. Essa reação pode ser autocatalisada pelo ácido acético, entretanto será extremamente lenta e levará dias para atingir o equilíbrio químico, devido à acidez fraca que esse ácido possui (SAHU; PANDIT, 2019). Catalisadores homogêneos ou heterogêneos são utilizados para diminuir a energia de ativação e consequentemente aumentar a taxa de reação.

Na indústria, os catalisadores homogêneos são mais comumente utilizados, principalmente o ácido sulfúrico, ácido clorídrico e o ácido p-toluenossulfônico, no entanto, a dificuldade de recuperação e reuso, corrosividade e toxicidade desses compostos são

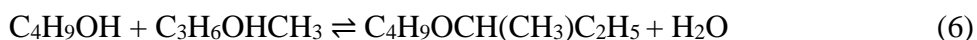
desvantagens, comparando com catalisadores heterogêneos. Além disso, reações paralelas, tais como desidratação e condensação de álcoois, podem ocorrer, levando à formação de olefinas e éteres como subprodutos. Blagov *et al.* (2006) estudaram as reações paralelas que podem ocorrer em esterificação de ácido acético com n-butanol. O n-butanol pode se isomerizar para sec-butanol, o qual, ao reagir com o ácido acético, pode formar o acetato de sec-butila:



O acetato de n-butila pode reagir com o sec-butanol (reação de transesterificação) e formar acetato de sec-butila e n-butanol:



Três diferentes reações de condensação de álcoois podem ocorrer, levando à formação de éteres:



Além disso, vários isômeros de buteno podem ser formados a partir dos butanóis, através da reação de desidratação:



Se isômeros de buteno estiverem presentes na mistura em quantidades suficientes, há uma via alternativa para a formação de éteres:



Por fim, o ácido acético pode reagir diretamente com os isômeros do buteno e formar acetato de n-butila e acetato de sec-butila:



Gangadwala *et al.* (2003) estudaram a cinética da esterificação do n-butanol na presença de várias resinas de troca iônica ácidas. Eles descobriram que a formação de éter praticamente não ocorre em baixas temperaturas (60 – 90 °C) em experimentos de reação de ácido acético e n-butanol.

2.2. Catalisadores para Esterificação

Os catalisadores heterogêneos podem ser facilmente removidos da mistura reacional por filtração e reutilizados, são mais seletivos e não são tóxicos nem corrosivos. Diversos catalisadores heterogêneos foram utilizados pela literatura (Tabela 1), sendo resinas de troca iônica, zeólitas, heteropoliácidos e óxidos metálicos os de maior destaque.

Resinas de troca iônica são os catalisadores heterogêneos mais comumente empregados em reações de esterificação. JAGADEESHBABU *et al.* (2011) utilizaram algumas resinas de troca iônica (Indion 130, Indion 190, e Amberlyst 15) como catalisadores em esterificação de ácido acético com metanol. Em reações a 70 °C, foram obtidas conversões de 68,18, 66,76 e 56,37% utilizando Indion 130, Indion 190 e Amberlyst 15, respectivamente.

Zeólitas também são eficientes catalisadores em esterificação, por possuírem elevada acidez de Brønsted. Yue *et al.* (2016) estudaram a esterificação de ácido acético com etanol, utilizando zeólita β como catalisador. Os autores obtiveram uma elevada conversão, em torno de 80%, e seletividade a acetato de etila próxima de 100%, para uma reação a 120 °C.

Os heteropoliácidos têm sido amplamente usados em várias reações catalisadas por sítios ácidos, devido à sua forte acidez de Brønsted. Bhorodwaj e Dutta (2010) suportaram ácido dodecatungstofosfórico ($H_3PW_{12}O_{40}$) em uma argila ácida modificada e utilizaram como catalisador em esterificação de ácido acético com sec-butanol, atingindo uma conversão máxima de 70%, em uma reação a 100 °C.

Óxidos metálicos com valência igual ou superior a cinco possuem forte acidez de Brønsted, o que permite o uso desses materiais em esterificação de Fisher. Braga *et al.* (2008) utilizaram óxido de nióbio suportado em sílica e alumina na esterificação de ácido acético com etanol, n-butanol, e iso-pentanol, atingindo conversões de 80 a 90% e 100% de seletividade. Utilizando óxido de tungstênio suportado em sílica e alumina, Mitran *et al.* (2015) encontraram conversões de 60 a 90% para a esterificação com n-butanol.

Tabela 1 - Catalisadores e condições reacionais utilizadas em esterificação de ácido acético.

Catalisador	Álcool	Quantidade de catalisador	T (°C)	Razão molar	Referência
Indion 130, Indion 190 e Amberlyst 15	Metanol	0,01 – 0,05 g/cm ³	60 - 80	1:1 – 1:4	JAGADEESH BABU <i>et al.</i> , 2011
Nb ₂ O ₅ /SiO ₂ – Al ₂ O ₃	Etanol, n- butanol, e iso- pentanol	0,2 g	85 - 128	2:1	BRAGA <i>et al.</i> , 2008
WO ₃ /Al ₂ O ₃ , WO ₃ /SiO ₂ , WO ₃ /SiO ₂ – Al ₂ O ₃	n-butanol	0,5 – 1,3%	100	1:1 – 1:3	MITRAN <i>et al.</i> , 2015
Zeólita β	Etanol	2 g	120	1:1	YUE <i>et al.</i> , 2016
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ / AT-Mont	Sec-butanol	0,3 g	100	3:1	BHORODWA J E DUTTA, 2010

2.3. Óxido de nióbio

O nióbio (Nb) é um elemento químico descoberto em 1801 por Charles Hatchett, que primeiramente o batizou de *colúmbio*. Em 1844, o mineralogista e químico Heinrich Rose conseguiu isolar o nióbio de sua matriz mineral e o renomeou de *colúmbio* para *nióbio*, fazendo referência à personagem da mitologia grega Níobe, filha do rei Tântalo. Apenas em 1950 a IUPAC definiu o nome nióbio como oficial para o metal (NOWAK; ZIOLEK, 1999; BRUZIQUESI *et al.*, 2019). O Nióbio é um metal prateado brilhante, caracterizado por possuir apenas um isótopo estável, com a estrutura cristalina na forma de cúbica de corpo centrado. O Nb não é encontrado em sua forma livre, sendo extraído de minerais tais como columbita, tantalita, pandaíta e pirocloro. (ALVES; DOS REIS COUTINHO, 2015; BRUZIQUESI *et al.*, 2019).

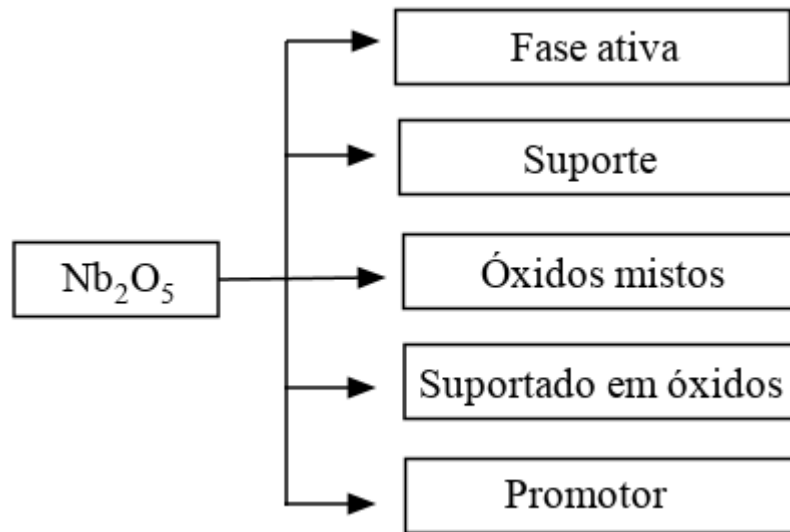
O Brasil possui a maioria das reservas de Nb do mundo (98,53%), seguido do Canadá (1,01%) e Austrália (0,46%). A produção de nióbio no Brasil concentra-se nos estados de Minas Gerais (83,6%), Goiás (15,3%) e Amazonas (1,1%) (ALVES; DOS REIS COUTINHO, 2015). A Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) é a líder em produção de nióbio no mundo. Além de produzir ligas ferro-nióbio (Fe-Nb), nióbio metálico, a empresa detém toda a produção nacional do óxido de nióbio (Nb_2O_5), o qual é amplamente utilizado em aplicações tecnológicas. O preço FOB (“*free on board*”, preço da mercadoria no local de fabricação ou armazenamento) médio por tonelada de Nb_2O_5 nos últimos anos foi de US\$ 37.108 (BRUZIQUESI *et al.*, 2019).

A maior parte da produção de Nb é para processamento de liga Fe-Nb, para uso direto na indústria siderúrgica. No ano de 2012, o Brasil exportou cerca de 70 mil toneladas de liga Fe-Nb. O nióbio também é empregado na produção de ligas especiais, utilizadas na fabricação de aços de alta resistência para a indústria automotiva, marítima, construção civil e superligas que resistem a altas temperaturas, por exemplo, em componentes de turbinas para uso aeroespacial (ALVES; DOS REIS COUTINHO, 2015).

O óxido de nióbio é adicionado a vidros especiais para a fabricação de lentes, em materiais bioativos, ou mesmo em capacitores cerâmicos, conferindo propriedades como alto índice de refração, alta constante dielétrica e aumento da transmitância. Quando usado como material anódico em baterias de íons-lítio, proporciona alta capacidade volumétrica, além de serem aplicados como supercapacitores híbridos.

Na área de catálise heterogênea, o nióbio é utilizado na forma de óxido, podendo ser empregado com diferentes funções, conforme resumido na Figura 3. Se adicionado em pequenas quantidades em outros catalisadores, tem efeito de promotor, aumentando a atividade catalítica e prologando a vida útil do catalisador. A preparação de óxidos de nióbio exibindo altas áreas superficiais permitiu sua aplicação como suporte para várias fases ativas. Muitos metais têm sido suportados em óxido de nióbio, por exemplo níquel, tungstênio, cobre, vanádio, molibdênio e ferro. As propriedades do Nb_2O_5 são melhoradas com a adição desses elementos, enquanto sua alta seletividade ainda é mantida. Esses tipos de nióbia, que apresentam áreas de superfície elevadas, dão origem a uma maior dispersão de metais, o que aumenta a atividade catalítica dos materiais óxidos mistos contendo nióbio e o óxido de nióbio suportado nos outros óxidos também mostra o efeito acima (ZIOLEK, 2003).

Figura 3 - Aplicações do Nb₂O₅ em catálise heterogênea.



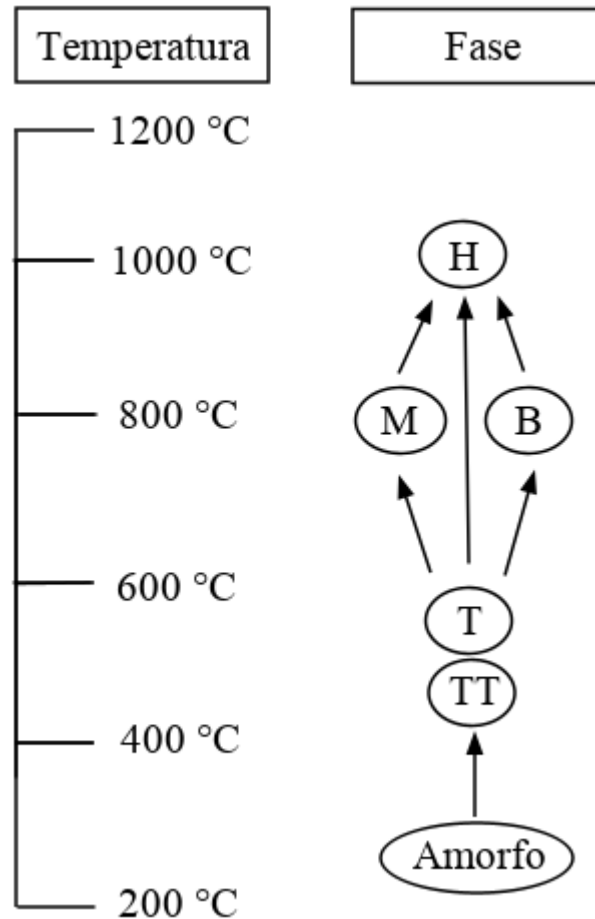
O Nióbio pode ser encontrado com quatro diferentes números de oxidação: 0, 2+, 4+ e 5+, relacionados ao Nb metálico, NbO, NbO₂ e Nb₂O₅, respectivamente. O óxido de nióbio (Nb₂O₅), também chamado de pentóxido de nióbio ou ácido nióbico, é o estado mais termodinamicamente estável nos sistemas nióbio-oxigênio. O Nb₂O₅ pode ser amorfo ou cristalino, dependendo das condições de síntese utilizadas, fenômeno denominado polimorfismo (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016; NOWAK; ZIOLEK, 1999). Schäfer *et al.* (1966) classificaram as fases do óxido de nióbio com base na temperatura de tratamento térmico: TT, T, M e H (do alemão *Tief-Tief*, *Tief*, *Medium* e *Hoch*, que significam baixa-baixa, baixa, média e alta), enquanto outras foram nomeadas com base na forma das partículas: B, N e R (do alemão *Blätter*, *Nadeln* e *Prismen*, que significam folha/placas, agulhas e prismas).

A Figura 4 ilustra as fases mais comuns do óxido de nióbio de acordo com a temperatura de calcinação. Em baixas temperaturas, esse óxido é um sólido amorfo, por outro lado, a partir de 500°C ocorre uma cristalização na estrutura e a formação das fases TT ou T. A fase TT é descrita como uma forma menos cristalina da fase T, estabilizada por impurezas (OH⁻ ou Cl⁻) ou vacâncias. Em torno de 800°C, formam-se as fases M ou B. Em temperaturas bastante elevadas (1000 °C), é obtida a fase mais termodinamicamente estável do Nb₂O₅, a fase H.

Além da mudança nas fases, o tratamento térmico é acompanhado pela desidratação/desidroxilação do material, diminuição drástica da área específica, desaparecimento dos sítios ácidos e conseqüente diminuição da atividade catalítica. Usando indicadores de Hammett, determinou-se que o óxido de nióbio tratado termicamente abaixo de 300 °C exibe forte acidez de Brønsted ($H_0 \leq -5,6$), equivalente a uma solução 70% de H₂SO₄,

e diminui com o aumento da temperatura de calcinação até 500 °C. Acima dessa temperatura, o pentóxido de nióbio exibe uma acidez muito fraca, acompanhada por uma perda significativa na área de superfície (SKRODCZKY *et al.*, 2019; LEBARBIER, 2012; IIZUKA *et al.*, 1986).

Figura 4 - Polimorfismo do óxido de nióbio.



Fonte: Adaptado de KO *et al.* (1990).

2.4. Modelos cinéticos

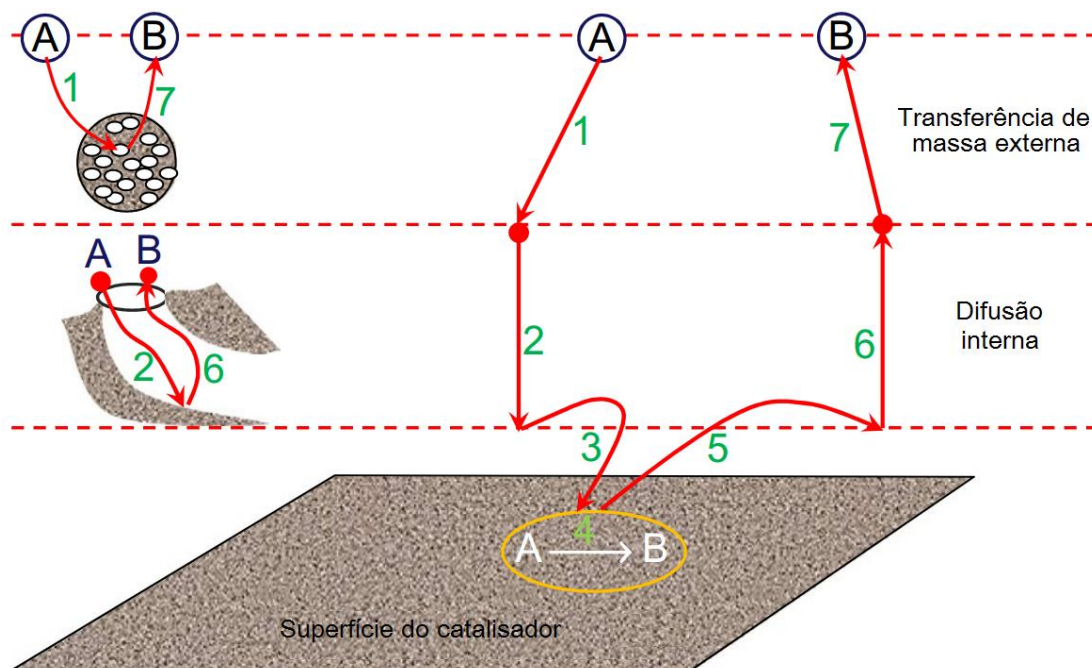
Reações que envolvem catalisadores heterogêneos ocorrem de acordo com sete etapas sequenciais, conforme exposto na Figura 5:

- 1) Transferência de massa do reagente A presente no fluido para a superfície externa do catalisador sólido (difusão externa).
- 2) Difusão do reagente A da superfície externa em direção aos poros do catalisador, onde se encontram os sítios ativos.
- 3) Adsorção do reagente A nos sítios ativos do catalisador.

- 4) Reação de superfície, transformando o reagente A em um produto B, o qual está adsorvido nos sítios do catalisador.
- 5) Dessorção do produto B.
- 6) Difusão do produto B dos poros em direção à superfície externa do catalisador.
- 7) Transferência de massa do produto B da superfície externa do catalisador sólido para o fluido.

As etapas 1, 2, 6 e 7, relacionadas à transferência de massa, ressaltam a importância desse fenômeno em reações que envolvem duas ou mais fases (LIU, 2017). Apesar disso, essas etapas são frequentemente desconsideradas e a reação é explicada pelas etapas restantes (3, 4 e 5). Diversos modelos foram criados para descrever a cinética de reações catalíticas heterogêneas com dois reagentes, tais como: pseudo-homogêneo, Eley-Rideal e Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson.

Figura 5 - Etapas de uma reação catalítica heterogênea.



Fonte: Adaptado de LIU (2017).

2.4.1. Modelo pseudo-homogêneo

O modelo pseudo-homogêneo (PH) pode ser aplicado em reações com uma resistência à transferência de massa desprezível e com um produto ou reagente altamente polar. Esse modelo é baseado na abordagem de Helfferich, a qual assume que a catálise ocorre em fase homogênea, enquanto os reagentes e produtos dentro da massa do catalisador estão em equilíbrio com a solução líquida. Além disso, são feitas as seguintes considerações: a taxa das reações não-catalisadas é desprezível em relação às reações catalisadas; todo o sistema reacional é uma solução ideal; a atividade catalítica de todos os sítios ativos é a mesma; as etapas de adsorção e dessorção são desprezadas. O modelo pseudo-homogêneo é definido da mesma maneira que o modelo de lei de potência para reações homogêneas de primeira ordem em relação aos reagentes (LEE, WU, LIN, 2000; MALLAIAH e REDDY, 2015; GURAV, NANDIWALE, BOKADE, 2014). Para uma reação com dois reagentes (A e B) e dois produtos (C e D), a taxa reacional é definida pela Equação 13:

$$r_{PH} = -(k_f C_A C_B - k_b C_C C_D) \quad (13)$$

Onde k_f e k_b são as constantes de velocidade das reações direta e reversa, respectivamente.

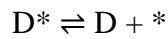
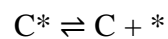
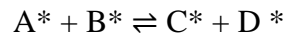
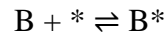
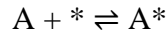
C_A , C_B , C_C e C_D são as concentrações de reagentes e produtos.

2.4.2. Modelo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson

O modelo proposto inicialmente por Langmuir e Hinshelwood assume que os dois reagentes são adsorvidos nos sítios do catalisador e seus intermediários adsorvidos reagem para a formação dos produtos, conforme as etapas abaixo. Inicialmente, os reagentes se adsorvem nos sítios do catalisador, formando os intermediários adsorvidos A^* e B^* . Em seguida, os intermediários reagem e formam os produtos adsorvidos C^* e D^* . Por fim, os produtos se dessorvem e os sítios do catalisador são regenerados. Langmuir assumiu algumas hipóteses para esse modelo: a superfície de um sólido contém um número definido de sítios para a adsorção; cada sítio pode adsorver somente uma molécula; todos os sítios são energeticamente equivalentes; a adsorção independe da presença ou ausência de espécies adsorvidas na sua vizinhança; no equilíbrio a taxa de adsorção é igual à taxa de dessorção (SCHMAL, 2016).

Esse modelo introduz o conceito de etapa limitante, definida como a etapa mais lenta de velocidade da reação (RDS, do inglês *rate determinant step*). No modelo Langmuir-Hinshelwood, a etapa limitante tradicionalmente mais aceita é a reação de superfície e as etapas de adsorção e dessorção estão em equilíbrio.

Hougen e Watson (1943) ampliaram o modelo Langmuir-Hinshelwood e propuseram que as etapas de adsorção e dessorção podem ser etapas limitantes. Esse modelo ficou conhecido como Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson. Dessa maneira, surgem novas possibilidades para a taxa de reação.



A taxa de reação para o modelo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson, considerando a reação de superfície como etapa limitante, é expressa pela Equação 14, onde o numerador representa o termo cinético e o denominador representa o termo de adsorção. Neste modelo, o expoente do denominador indica o número de sítios ativos envolvidos na reação.

$$r_{LHHW} = \frac{k_f K_A K_B (C_A C_B - \frac{C_C C_D}{K_e})}{[1 + C_A K_A + C_B K_B + C_C K_C + C_D K_D]^2} \quad (14)$$

Onde K_A , K_B , K_C e K_D são as constantes de equilíbrio de adsorção e K_e é a constante de equilíbrio da reação global, que pode ser obtida a partir de relações termodinâmicas.

2.4.3. Modelo Eley-Rideal

O modelo proposto por Eley e Rideal (1940) é uma simplificação do modelo Langmuir-Hinshelwood e assume que a reação acontece entre uma espécie adsorvida e uma espécie não-adsorvida, presente no fluido. Nesse modelo, a reação de superfície normalmente é a etapa limitante. Para uma reação entre uma espécie A adsorvida e uma espécie B não-adsorvida, a taxa reacional é definida como:

$$r_{ER} = \frac{k_f K_A (C_A C_B - \frac{C_C C_D}{K_e})}{1 + C_A K_A} \quad (15)$$

2.5. Comentários finais

A esterificação de Fischer é um dos processos orgânicos em fase líquida mais importantes da indústria, uma vez que os ésteres são compostos que possuem muitas aplicações. Vários catalisadores ácidos podem ser empregados em reações de esterificação de Fischer, dentre eles o óxido de nióbio se destaca, devido ao seu bom desempenho em reações que envolvem moléculas de água e por possuir forte acidez de Brønsted, dependendo de sua temperatura de tratamento térmico. A reação de esterificação de ácido acético com isopropanol catalisada por óxido de nióbio permite o estudo de diversos mecanismos cinéticos, por exemplo mecanismo pseudo-homogêneo, Eley-Rideal e Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson. Além disso, podem ser desenvolvidos modelos que considerem a transferência de massa juntamente com a cinética.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Catalisadores

As amostras de óxido de nióbio hidratado utilizadas nos experimentos foram fornecidas pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). O tratamento térmico das amostras foi realizado em forno do tipo mufla sob três temperaturas de calcinação: 150, 350 e 550°C. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C/min e as amostras permaneceram nas temperaturas determinadas por 4h. As propriedades físico-químicas do óxido de nióbio hidratado estão expostas na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas do óxido de nióbio hidratado.

Fornecedor	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
Estado físico	Sólido branco em pó
Formato	Esférico
Densidade da partícula (g/cm ³)	4.6
Densidade aparente (g/cm ³)	0.7 – 1.0

3.2. Caracterização dos catalisadores

A estrutura dos catalisadores foi identificada por difração de raios X (DRX), em um difratômetro Rigaku (Miniflex 300), com radiação Cu K α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) e fonte de energia com 30 kV e 10 mA. Obtiveram-se difratogramas com ângulos entre 5 e 80° e passo de 0,03° por 0,5 s.

As amostras foram ainda caracterizadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), em um espectrofotômetro modelo IR PRESTIGE-21 (Shimadzu), operando na faixa de 4500 a 400 cm⁻¹. As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr, finamente e uniformemente espalhadas para, então, serem analisadas.

As propriedades texturais dos catalisadores foram determinadas por fisissorção de N₂ a 77K em um equipamento ASAP 2020 (Micromeritics). Os métodos de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e Barrett-Joyner-Halenda (BJH) foram aplicados para determinar a área específica e o volume médio de poros, respectivamente.

A morfologia dos catalisadores foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um microscópio eletrônico VEGA-3 SBU (Tescan ®) acoplado com espectroscopia de energia dispersiva (EDS) (INCAx-cat, Oxford Instruments).

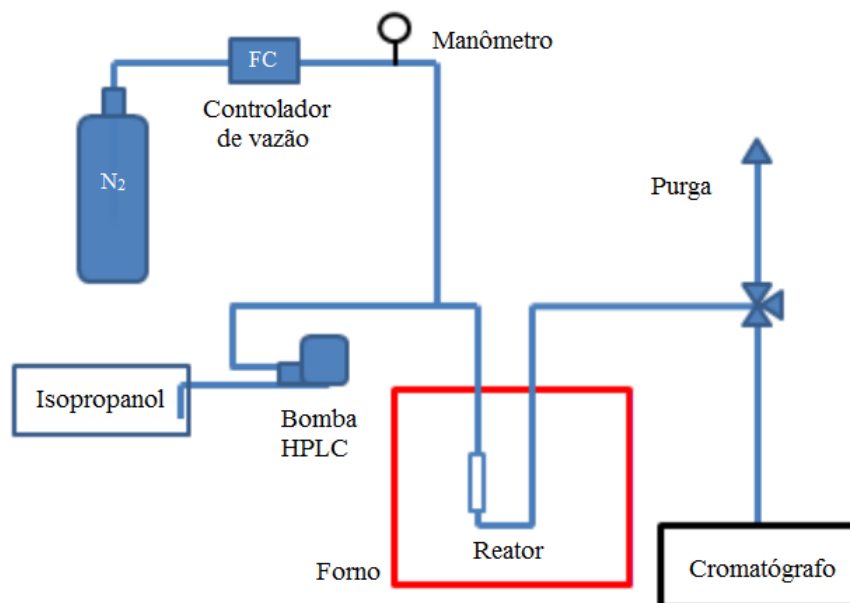
3.3. Testes catalíticos

3.3.1. Testes de acidez dos catalisadores

A fim de determinar a acidez dos catalisadores, utilizaram-se os óxidos de nióbio calcinados nas temperaturas de 150, 350 e 550°C na reação de decomposição de isopropanol, reação teste que permite caracterizar indiretamente a acidez de catalisadores heterogêneos. Duas reações ocorrem durante o processo: desidratação de isopropanol, formando propeno em sítios ácidos e desidrogenação de isopropanol formando acetona em sítios básicos ou metálicos. Éter di-isopropílico também pode ser formado como resultado da desidratação de duas moléculas de álcool isopropílico em sítios ácidos (TUREK; HABER; KROWIAK, 2005). Analisando a seletividade dos produtos, pode-se caracterizar a força dos sítios ácidos, dada pela razão entre a seletividade a propeno e a seletividade a éter di-isopropílico (TREJO *et al.*, 2012).

A Figura 6 ilustra a unidade utilizada nos testes de decomposição de isopropanol. As reações foram realizadas em um reator tubular de vidro em forma de “U”. O catalisador foi acomodado no reator para formar o leito, que era fixado por lã de quartzo. O sistema era aquecido por um forno (Sanchis), equipado com um controlador de temperatura (Novus, 1200). O isopropanol foi alimentado no reator por uma bomba HPLC (Shimadzu, LC-20AT), juntamente com o nitrogênio (White Martins), cuja vazão foi regulada por um controlador mássico (Mass Flow Controller, MKS). Foram realizados testes em duplicata de desidratação em cinco temperaturas (150, 180, 210 e 240°C) com vazões de nitrogênio e isopropanol iguais a 90 mL/min e 0,1 mL/min, respectivamente, e 20 mg de catalisador.

Figura 6 - Módulo reacional para as reações de desidratação de isopropanol.

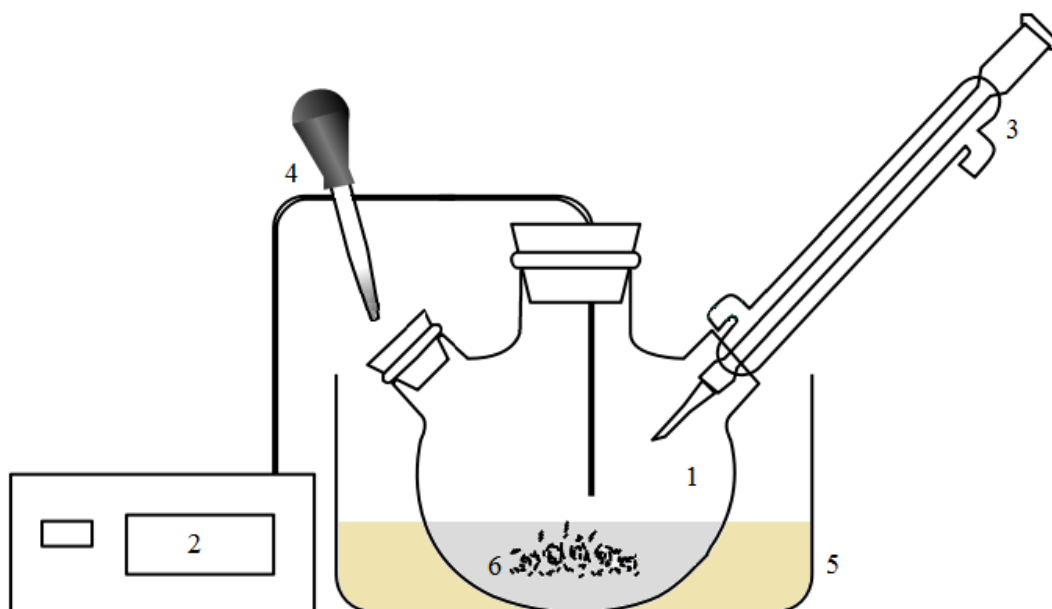


Os reagentes e produtos foram quantificados em linha por um cromatógrafo a gás Shimadzu (GC-2014) equipado com coluna capilar HP-PLOT-Q (30 m x 0,32 mm x 20 μ m) (Agilent Technologies) e detector do tipo ionização em chama (FID).

3.3.2. Testes de esterificação de ácido acético com isopropanol

As reações de esterificação de ácido acético com isopropanol foram conduzidas em um sistema em batelada conforme a Figura 7, composto por um balão de fundo redondo de três bocas de 250 mL, imerso em um banho de glicerina, sob agitação magnética e controle de temperatura. Um condensador foi acoplado ao sistema a fim de evitar a perda de reagentes por evaporação.

Figura 7 - Módulo reacional para as reações de esterificação.



1. balão de fundo redondo de três bocas; 2. controlador de temperatura; 3. condensador; 4. amostrador; 5. banho de glicerina sob agitação magnética; 6 catalisador.

Nos experimentos, o ácido acético e o catalisador foram adicionados ao reator e aquecidos até a temperatura de reação, e o álcool aquecido separadamente em uma chapa de aquecimento. Após atingir a temperatura reacional, o álcool foi adicionado ao reator e iniciou-se a reação. Amostras da mistura reacional foram retiradas e filtradas para remoção do catalisador. A coleta de amostras foi feita a cada 15 min, por um período de 4 h. Todos os testes foram realizados com quantidades equimolares dos reagentes. O volume total da mistura reacional foi mantido constante e igual a 66,83 mL.

Foram realizados testes preliminares de esterificação sem catalisador a 60, 75 e 90 °C para investigar o efeito da temperatura de reação. Testes a 60°C utilizando óxido de nióbio

calcinado em três diferentes temperaturas (150, 350 e 550°C) foram conduzidos com o objetivo de verificar o efeito das condições de tratamento térmico na atividade catalítica do Nb₂O₅. Após, utilizando as melhores condições de temperatura de calcinação e temperatura de reação, realizaram-se experimentos variando a massa de catalisador em 5, 6 e 7g. Para verificar se existe resistência à transferência de massa externa, reações a 90°C foram conduzidas em três diferentes velocidades de agitação (600, 720 e 840 rpm). Utilizando as melhores condições reacionais encontradas nos testes preliminares, realizou-se uma reação de longa duração, até que o equilíbrio químico fosse atingido.

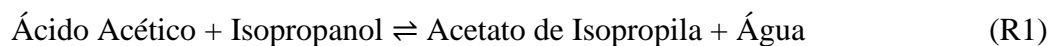
Os reagentes e produtos foram quantificados por cromatógrafo a gás Shimadzu (GC-2014) equipado com coluna capilar HP-PLOT-Q (30 m x 0,32 mm x 20 µm - Agilent Technologies) e detector do tipo ionização em chama (FID). A conversão de ácido acético foi calculada com base na análise por cromatografia gasosa, por meio de um balanço de átomos de carbono (Equação 16). Os valores de x_i, NC_i , x_E e NC_E representam a fração molar do componente i e o número de átomos de carbono do componente i, a fração molar do éster e o número de átomos de carbono do éster, respectivamente.

$$Convers\tilde{a}o = 100 \times \frac{x_E NC_E}{\sum_{i=1}^n x_i NC_i} \quad (16)$$

3.4. Modelagem e estimaco de parâmetros

3.4.1. Modelo do reator

O modelo de reator batelada ideal foi escolhido para representar o sistema reacional. Assume-se, ento, que o reator é perfeitamente agitado, ou seja, no existem gradientes de concentrao ao longo do volume reacional. Tambm se considera que todo o volume do reator é mantido isotrmico. Apenas uma reao est sendo desenvolvida no sistema reacional: a esterificao de Fischer (R1). A Equao 17 descreve o modelo do reator. As taxas de reao de cada composto esto presentes na Tabela 3.



$$\frac{dC_j}{dt} = R_j \quad (17)$$

Tabela 3 - Taxas de reao dos compostos.

Composto (j)	Taxa de reao do composto
Ácido actico	$R_{\text{ácido}} = -r_1$
Isopropanol	$R_{\text{isopropanol}} = -r_1$

Acetato de isopropila	$R_{\text{acetato}} = r_1$
Água	$R_{\text{água}} = r_1$

3.4.2. Mecanismos de reação

3.4.2.1. Modelo pseudo-homogêneo

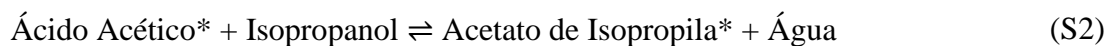
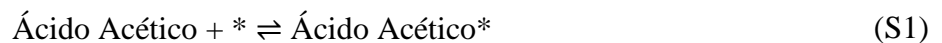
O modelo pseudo-homogêneo (PH) é o mais simplificado, pois as etapas de adsorção e dessorção dos reagentes no catalisador são desconsideradas. Esse mecanismo assume que as partículas de catalisador têm sítios carregados positivamente, com cátions dissolvidos na mistura reacional (DE SILVA; BAMUNUSINGHA; GUNASEKERA, 2014; HAMERSKI *et al.*, 2020). A taxa de reação para esse mecanismo, em função das concentrações dos compostos, está descrita na Equação 18.

$$r_{PH} = -(k_{fPH}C_A C_B - k_{bPH}C_C C_D) \quad (18)$$

Onde k_{fPH} e k_{bPH} são as constantes de velocidade das reações direta e reversa, respectivamente. C_A , C_B , C_C e C_D são as concentrações de ácido acético, isopropanol, acetato de isopropila e água.

3.4.2.2. Modelo Eley-Rideal

O modelo Eley-Rideal (ER) assume que a reação ocorre entre uma espécie adsorvida e uma espécie não adsorvida, presente no fluido (DE SILVA; BAMUNUSINGHA; GUNASEKERA, 2014; HAMERSKI *et al.*, 2020). Assumiu-se que a reação ocorre entre o ácido acético adsorvido nos sítios do catalisador e o isopropanol presente na solução líquida. Esse mecanismo consiste nas etapas S1-S3. Na etapa S1, ocorre a adsorção do ácido acético no sítio do catalisador (*), formando o intermediário Ácido Acético*. Na etapa S2, ocorre a reação de superfície, com a formação dos produtos, na qual considerou-se que apenas o acetato de isopropila foi adsorvido nos sítios do catalisador. Por fim, na etapa S3, o acetato de isopropila dessorve do catalisador, regenerando o sítio ácido.



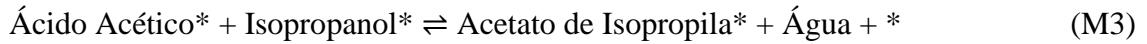
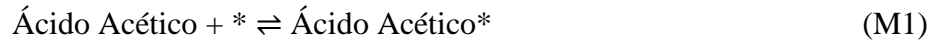
Se a reação de superfície é a etapa limitante, a taxa de reação para o modelo ER pode ser definida como:

$$r_{ER} = \frac{k_{fER}K_A(C_A^2 - \frac{(C_{A0} - C_A)^2}{K_e})}{[1 + K_A C_A + K_C(C_{A0} - C_A)]} \quad (19)$$

Onde k_{ER} , K_A , e K_C são a constante de velocidade da reação de superfície, a constante de equilíbrio de adsorção de ácido acético e a constante de equilíbrio de dessorção de acetato de isopropila. C_{A0} e C_A são a concentração inicial de ácido acético na solução líquida e a concentração de ácido acético no interior do catalisador. K_e é constante de equilíbrio da reação.

3.4.2.3. Modelo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson

O modelo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) considera que as moléculas de ácido carboxílico e de álcool são adsorvidas nos sítios do catalisador (HAMERSKI *et al.*, 2020). A reação de superfície é a etapa limitante e os processos de adsorção e dessorção estão em equilíbrio. Também foi considerado que a água formada na reação não foi adsorvida nos sítios do catalisador. Esse mecanismo é descrito pelas etapas M1-M4. As etapas M1 e M2 correspondem à adsorção dos reagentes e formação dos intermediários Ácido Acético* e Isopropanol*, respectivamente. Na etapa M3, ocorre a reação de superfície, com a formação dos produtos. Por fim, na etapa M4 acontece a dessorção do acetato de isopropila.



Se a etapa de reação de superfície (M3) for considerada como a etapa limitante da reação (RDS), a taxa de reação para esse mecanismo pode ser descrita pela Equação 20:

$$r_{LHHW} = \frac{k_{fLHHW}K_A K_B (C_A^2 - \frac{(C_{A0} - C_A)^2}{K_e})}{[1 + C_A(K_A + K_B) + K_C(C_{A0} - C_A)]^2} \quad (20)$$

Onde k_{fLHHW} , e K_B são a constante de velocidade da reação de superfície e a constante de equilíbrio de adsorção de isopropanol.

3.4.3. Modelo difusional

Para o desenvolvimento do modelo difusional, considerou-se que a reação ocorre de acordo com as seguintes etapas: Os reagentes (ácido acético e isopropanol) são transportados da solução líquida para o poro do catalisador por transferência de massa externa. Depois disso, eles se difundem pela superfície e volume dos poros (difusão intrapartícula). Por fim, os produtos (acetato de isopropila e água) se difundem de volta para a solução líquida.

Além disso, assumiu-se que: a adsorção ocorre em um sistema batelada, as partículas do catalisador são esféricas; a temperatura e a difusividade são constantes; a resistência à transferência de massa externa pode ser negligenciada devido à alta agitação. A importância da resistência de transferência de massa interna é determinada pelo critério de Weisz-Prater (1954) (C_{wp}), a qual é calculada pela Equação 21. Se o valor de C_{wp} for menor que 1, os efeitos da difusão interna podem ser desconsiderados. Para simplificar o modelo, considerou-se que a difusão intrapartícula se dá apenas no volume do poro.

$$C_{wp} = -\frac{r_{obs}\rho_p R_c^2}{D_e C_s} \quad (21)$$

Onde r_{obs} , ρ_p , R_c , D_e e C_s são a taxa de reação observada, densidade do catalisador, razão entre o volume do catalisador e a área específica, difusividade efetiva e concentração de ácido acético na superfície do catalisador.

A taxa global de reação pode ser definida pela Equação 22. O primeiro termo está relacionado ao fluxo de ácido acético em direção ao catalisador e o segundo termo se refere à reação homogênea que ocorre na solução líquida, fora do catalisador.

$$\frac{dN_{Ab}}{dt} = -N_p 4\pi R_p^2 J_A|_{r=R_p} + r_{Ab} V \quad (22)$$

Onde N_{Ab} é o número de mols de ácido acético na solução líquida, R_p é o raio da partícula do catalisador, J_A é o fluxo de ácido acético, r_{Ab} é a taxa da reação homogênea que ocorre na solução líquida e V é o volume reacional.

As equações 23 e 24 representam a taxa de reação e a conversão de ácido acético na solução líquida. Considerando que os reagentes foram alimentados com quantidades equimolares e a reação acontece de acordo com a estequiometria, a Equação 23 pode ser reescrita em termos da conversão de A, conforme a Equação 25:

$$r_{Ab} = -(k_f C_{Ab} C_{Bb} - k_b C_{Cb} C_{Db}) \quad (23)$$

$$X_A = 1 - \frac{C_A}{C_{A0}} \quad (24)$$

$$r_{Ab} = -k_f C_{A0}^2 \left[(1 - X_A)^2 - \frac{X_A^2}{K_e} \right] \quad (25)$$

Onde k_f e k_b são as constantes de velocidade da reação direta e reversa que ocorrem na solução líquida. C_{Ab} , C_{Bb} , C_{Cb} e C_{Db} são as concentrações de ácido acético, isopropanol, acetato de isopropila e água na solução. X_A é a conversão de ácido acético. A constante de equilíbrio da reação (K_e) foi calculada de acordo com a Equação 26:

$$K_e = \frac{X_e^2}{(1 - X_e)^2} \quad (26)$$

A equação de reação-difusão no interior do catalisador é fornecida pela Equação 27. O fluxo molar total de A, devido à convecção e difusão (\underline{n}_A), pode ser determinado pela Equação 28. ε representa a porosidade do catalisador.

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \underline{\nabla} \cdot \underline{n}_A = \varepsilon r_A \quad (27)$$

$$\underline{n}_A = (\sum n_i) x_A + \underline{J}_A \quad (28)$$

Considerando que a reação prossegue de acordo com a estequiometria, $\sum n_i = 0$ e a Equação 27 se reduz a $\underline{n}_A = \underline{J}_A$. De acordo com a Lei de Fick (Equação 29), o fluxo de difusão molecular (\underline{J}_A) é definido como:

$$\underline{J}_A = -D_A \left(\frac{\partial C_A}{\partial r} \right) \quad (29)$$

Onde D_A é a difusividade do ácido acético, calculada utilizando a equação de Wilke-Chang (1955):

$$D_A = 7.4 \times 10^{-8} \left[\frac{(\emptyset M_B)^{0,5} T}{\eta_B V_A^{0,6}} \right] \quad (30)$$

\emptyset , M_B , T , η_B e V_A são o fator de associação do isopropanol, a massa molar do isopropanol, a temperatura reacional, a viscosidade dinâmica do isopropanol e o volume molar do ácido acético, respectivamente.

Três modelos foram utilizados para definir a taxa de reação no interior do catalisador (r_A): os modelos pseudo-homogêneo (PH), Eley-Rideal (ER) e Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW). A Equação 31 define a taxa de reação no interior do catalisador para o modelo PH:

$$r_{PH} = -(k_{fPH}C_A C_B - k_{bPH}C_C C_D) \quad (31)$$

Em condições estequiométricas, temos que $C_B = C_A$, $C_C = C_{A0} - C_A$ e $C_D = C_{A0} - C_A$, assim, a Equação 31 pode ser reescrita em termos de A:

$$r_{PH} = -k_{fPH} \left[C_A^2 - \frac{(C_{A0} - C_A)^2}{K_e} \right] \quad (32)$$

As Equações 33 e 34 dão a taxa de reação no interior do catalisador para os modelos ER e LHHW:

$$r_{ER} = \frac{k_{fER}K_A(C_A^2 - \frac{(C_{A0} - C_A)^2}{K_e})}{[1 + K_A C_A + K_C(C_{A0} - C_A)]} \quad (33)$$

$$r_{LHHW} = \frac{k_{fLHHW}K_A K_B(C_A^2 - \frac{(C_{A0} - C_A)^2}{K_e})}{[1 + C_A(K_A + K_B) + K_C(C_{A0} - C_A)]^2} \quad (34)$$

Ao substituir as Equações 28 e 29 na Equação 27, temos que:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} - D_A \nabla^2 C_A = \varepsilon(r_A) \quad (35)$$

Como a partícula do óxido de nióbio tem o formato aproximado de uma esfera, a Equação 35 pode ser escrita em coordenadas esféricas:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) - \varepsilon(r_A) \quad (36)$$

Uma adimensionalização pode ser feita para ambos modelos, utilizando as seguintes relações:

$$C_A^* = \frac{C_A}{C_{A0}}; t^* = \frac{t}{\tau}; r^* = \frac{r}{R_p}, \text{ onde } \tau = \frac{R_p^2}{D_A}.$$

Após a adimensionalização, a taxa de reação (r_A) presente na Equação 35 pode ser substituída pelos modelos PH, ER ou LHHW (Equações 32-34):

$$\frac{\partial C_A^*}{\partial t^*} = \frac{1}{r^{*2}} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^{*2} \frac{\partial C_A^*}{\partial r^*} \right) - \frac{\varepsilon k_{fPH} C_{A0} R_p^2}{D_A} \left[C_A^{*2} - \frac{(1 - C_A^*)^2}{K_e} \right] \quad (37)$$

$$\frac{\partial C_A^*}{\partial t^*} = \frac{1}{r^{*2}} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^{*2} \frac{\partial C_A^*}{\partial r^*} \right) - \frac{\varepsilon R_p^2}{D_A} \left[\frac{k_{fER} K_A \left(C_A^{*2} - \frac{(1 - C_A^*)^2}{K_e} \right)}{\left[\frac{1}{C_{A0}} + K_A C_A^* + K_C (1 - C_A^*) \right]} \right] \quad (38)$$

$$\frac{\partial C_A^*}{\partial t^*} = \frac{1}{r^{*2}} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^{*2} \frac{\partial C_A^*}{\partial r^*} \right) - \frac{\varepsilon R_p^2}{C_{A0} D_A} \left[\frac{k_{fLHHW} K_A K_B \left(C_A^{*2} - \frac{(C_{A0} - C_A^*)^2}{K_e} \right)}{\left[\frac{1}{C_{A0}^2} + \frac{C_A^*}{C_{A0}} (K_A + K_B) + K_C \left(\frac{1}{C_{A0}} - C_A^* \right) \right]^2} \right] \quad (39)$$

Na Equação 22, o termo $N_p 4\pi R_p^2$ pode ser simplificado conforme a Equação 40:

$$N_p 4\pi R_p^2 = \frac{N_p ((4/3)\pi R_p^3) \rho_p}{V} \frac{3V}{R_p \rho_p} = \frac{m_{cat}}{V} \frac{3V}{R_p \rho_p} = w_C \left(\frac{3V}{R_p \rho_p} \right) \quad (40)$$

Onde ρ_p é a densidade da partícula do catalisador, m_{cat} é a massa de catalisador e w_C é a concentração de catalisador. Uma adimensionalização pode ser feita para a Equação 29:

$$J_A = \left(\frac{D_A C_{A0}}{R_p} \right) \left(\frac{\partial C_A^*}{\partial r^*} \right) \Big|_{r=1} \quad (41)$$

Substituindo as Equações 25, 40 e 41 na Equação 22, podemos obter a taxa global de reação em termos da conversão de ácido:

$$\frac{dX_A}{dt} = w_C \left(\frac{3D_A}{R_p^2 \rho_p} \right) \left(\frac{\partial C_A^*}{\partial r^*} \right) \Big|_{r=1} + C_{A0} k_f \left[(1 - X_A)^2 - \frac{X_A^2}{K_e} \right] \quad (42)$$

3.4.4. Solução Numérica

O modelo difusional foi resolvido usando o método de aproximações de diferenças finitas, que transforma a equação diferencial parcial em um grupo de equações diferenciais ordinárias de primeira ordem, usando as relações de diferenças finitas para todas as derivadas espaciais (r) e resolvendo as equações diferenciais ordinárias para o tempo (SCHIESSER, 1991). Neste método, o modelo é discretizado em $N + 1$ pontos, onde N é o número de pontos internos. Existem C_{Ar} em diferentes pontos k , onde $k = 0$ é o ponto em $r = 0$ e $k = N + 1$ é o ponto em $r = R_p$. O tamanho do passo entre os pontos internos (h) é dado pela seguinte equação:

$$h = \frac{R_p}{N + 1} \quad (43)$$

Para o modelo PH, a Equação 37 é reescrita usando as aproximações de diferenças centrais para as derivadas de primeira e segunda ordem:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_A^*}{\partial t^*} = & \frac{1}{r^{*2}} \left(2r^* \frac{C_A^{k-1} - C_A^{k+1}}{2h} + r^{*2} \frac{C_A^{k-1} - 2C_A^k + C_A^{k+1}}{h^2} \right) \\ & - \frac{\varepsilon k_{fPH} C_{A0} R_p^2}{D_A} \left[C_A^{*2} - \frac{(1 - C_A^*)^2}{K_e} \right] \end{aligned} \quad (44)$$

Para o modelo ER, a Equação 38 é reescrita usando as aproximações de diferenças centrais para as derivadas de primeira e segunda ordem:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_A^*}{\partial t^*} = & \frac{1}{r^{*2}} \left(2r^* \frac{C_A^{k-1} - C_A^{k+1}}{2h} + r^{*2} \frac{C_A^{k-1} - 2C_A^k + C_A^{k+1}}{h^2} \right) \\ & - \frac{\varepsilon R_p^2}{D_A} \left[\frac{k_{fER} K_A \left(C_A^{*2} - \frac{(1 - C_A^*)^2}{K_e} \right)}{\left[\frac{1}{C_{A0}} + K_A C_A^* + K_C (1 - C_A^*) \right]} \right] \end{aligned} \quad (45)$$

Para o modelo LHHW, a Equação 39 é reescrita usando as aproximações de diferenças centrais para as derivadas de primeira e segunda ordem:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_A^*}{\partial t^*} = & \frac{1}{r^{*2}} \left(2r^* \frac{C_A^{k-1} - C_A^{k+1}}{2h} + r^{*2} \frac{C_A^{k-1} - 2C_A^k + C_A^{k+1}}{h^2} \right) \\ & - \frac{\varepsilon R_p^2}{C_{A0} D_A} \left[\frac{k_{fLHHW} K_A K_B (C_A^{*2} - K_e (1 - C_A^*)^2)}{\left(\frac{1}{C_{A0}^2} + \frac{C_A^*}{C_{A0}} (K_A + K_B) + K_C \left(\frac{1}{C_{A0}} - C_A^* \right) \right)^2} \right] \end{aligned} \quad (46)$$

A taxa global de reação em termos de conversão de ácido acético (Eq. 42) foi reescrita usando as aproximações de diferenças centrais:

$$\frac{dX_A}{dt} = w_c \left(\frac{3D_A}{R_p^2 \rho_p} \right) \left(\frac{C_A^{k+1} - C_A^{k-1}}{2h} \right) + C_{A0} k_f \left[(1 - X_A)^2 - \frac{X_A^2}{K_e} \right] \quad (47)$$

3.4.5. Estimação de parâmetros

Todos os parâmetros foram estimados considerando um teste de esterificação com as melhores condições reacionais, ou seja, com temperatura de 90 °C, velocidade de agitação de

840 rpm, quantidades equimolares de dos reagentes e utilizando 7g de Nb₂O₅ como catalisador. A reação foi conduzida por 45h, período necessário para atingir o equilíbrio químico.

Os parâmetros foram estimados usando otimização por enxame de partículas (PSO) (KENNEDY; EBERHART, 1995; MEZURA-MONTES, COELLO COELLO, 2011; ERIK, PEDERSEN, PEDERSEN, 2010) para estabelecer os chutes iniciais dos parâmetros e o algoritmo de mínimos quadrados não lineares (NLLS) (COLEMAN; LI, 1996) para refinar os valores dos parâmetros. A função objetivo a ser minimizada no PSO é um escalar definido como a soma dos quadrados das diferenças entre os dados experimentais (X_A) e os dados do modelo (\hat{X}_A) (Eq. 48). Nos mínimos quadrados não lineares, a função objetivo a ser minimizada é um vetor das diferenças entre os dados experimentais (X_A) e os dados do modelo (\hat{X}_A) (Eq. 49):

$$\min|f(p_i)| = \sum_{i=1}^{N_y} (X_A^i - \hat{X}_A^i)^2 \quad (48)$$

$$\min|f(p_i)| = (X_A^i - \hat{X}_A^i) \quad (49)$$

Onde p_i representa os parâmetros dos modelos PH e LHHW. A estimação de parâmetros e a solução numérica dos modelos foram realizadas utilizando o software MatLab[®].

3.4.6. Análise estatística

O desempenho dos modelos foi avaliado por métricas estatísticas comuns usadas para regressão entre os valores experimentais (C_A^i) e os valores do modelo (\hat{C}_A^i). O coeficiente de determinação (R^2), R^2 ajustado (R_{adj}^2), erro quadrático médio (MSE), raiz do erro quadrático médio ($RMSE$), soma dos erros quadráticos (SSE), soma dos erros absolutos (SAE), e critério de informação de Akaike (AIC), são fornecidos pelas Eqs. (50-56), respectivamente.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (C_A^i - \hat{C}_A^i)^2}{\sum_{i=1}^N (X_A^i - \hat{C}_A^i)^2} \quad (50)$$

$$R_{adj}^2 = 1 - (1 - R^2) \frac{N - 1}{N - N_p - 1} \quad (51)$$

$$MSE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (C_A^i - \hat{C}_A^i)^2 \quad (52)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (C_A^i - \hat{C}_A^i)^2} \quad (53)$$

$$SSE = \sum_{i=1}^N (C_A^i - \hat{C}_A^i)^2 \quad (54)$$

$$SAE = \sum_{i=1}^N |C_A^i - \hat{C}_A^i| \quad (55)$$

$$AIC = N \ln \left(\frac{\sum_{i=1}^N (C_A^i - \hat{C}_A^i)^2}{N} \right) + 2N_p + \frac{2N_p(N_p + 1)}{N - N_p - 1} \quad (56)$$

Onde N e N_p representam, respectivamente, o número de dados experimentais e os parâmetros do modelo.

Neste trabalho, os modelos cinéticos possuem diferentes números de parâmetros e, portanto, métricas estatísticas como R_{adj}^2 e AIC , que levam em consideração o número de parâmetros, também foram avaliadas.

3.5. Planejamento de experimentos

Para obter um melhor entendimento do processo, é necessário investigar o efeito de cada variável operacional na reação. Para isso, pode-se utilizar um planejamento de experimentos, permitindo o desenvolvimento de um modelo empírico que represente o processo. Esta técnica pode ser realizada mesmo com um número reduzido de experimentos e os fatores podem ser analisados simultaneamente, verificando seus efeitos individuais, bem como os efeitos de suas interações.

Os testes reacionais foram conduzidos de acordo com um planejamento experimental fatorial completo a 2 níveis com três réplicas no ponto central, totalizando 11 experimentos. Temperatura, razão molar e carga de catalisador foram as variáveis independentes escolhidas. A Tabela 4 mostra os valores reais e codificados das variáveis independentes no planejamento experimental. Um modelo empírico que relaciona a conversão (variável dependente) como função das variáveis independentes foi desenvolvido por meio do software Statistica® 8. A análise foi feita assumindo 95% de confiança. O modelo empírico foi baseado na forma geral dada pela Equação 57, correlacionando a variável dependente, y , e as variáveis operacionais,

x_i . Na Equação 57, n é o número de variáveis independentes ($n = 3$), α_0 é o parâmetro independente, α_i , e α_{ij} são os parâmetros relacionados aos efeitos linear e aos efeitos das interações entre duas variáveis diferentes.

$$y = \alpha_0 + \sum_{i=1}^n \alpha_i x_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \alpha_{ij} x_i x_j \quad (57)$$

Os experimentos foram conduzidos de maneira semelhante aos testes anteriores, no entanto o ácido acético e o isopropanol foram adicionados simultaneamente ao reator, com um volume constante de 50 mL de mistura reacional na razão molar desejada para cada condição experimental. A mistura foi aquecida até atingir a temperatura reacional, seguida pela adição do catalisador. Amostras foram coletadas a cada quinze minutos, por cinco horas.

Tabela 4 - Planejamento experimental para esterificação.

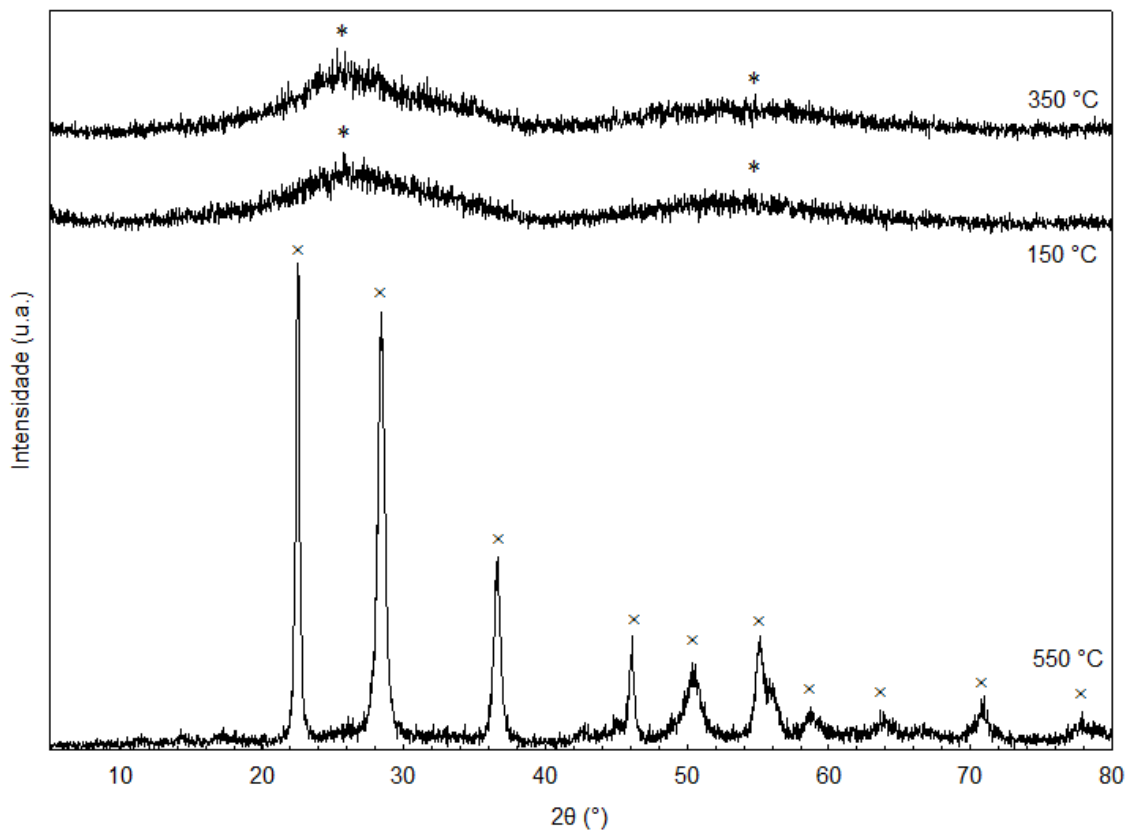
Experimento	Temperatura (°C)	Razão molar	Massa de catalisador (g)
1	60	1:3	1
2	90	1:3	1
3	60	1:3	7
4	90	1:3	7
5	60	5:3	1
6	90	5:3	1
7	60	5:3	7
8	90	5:3	7
PC	75	1:1	4

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos catalisadores

Após a calcinação das amostras de óxido de nióbio comercial em três temperaturas, suas propriedades físico-químicas foram caracterizadas através das técnicas de difração de raios-X, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, fisissorção de N₂ a 77 K e microscopia eletrônica de varredura. Os difratogramas de raios-X para o óxido de nióbio calcinado a 150, 350 e 550 °C são apresentados na Figura 8.

Figura 8 - Difratogramas de raios X contendo os picos característicos do Nb₂O₅ amorfo (*) e da fase TT-Nb₂O₅ (×).



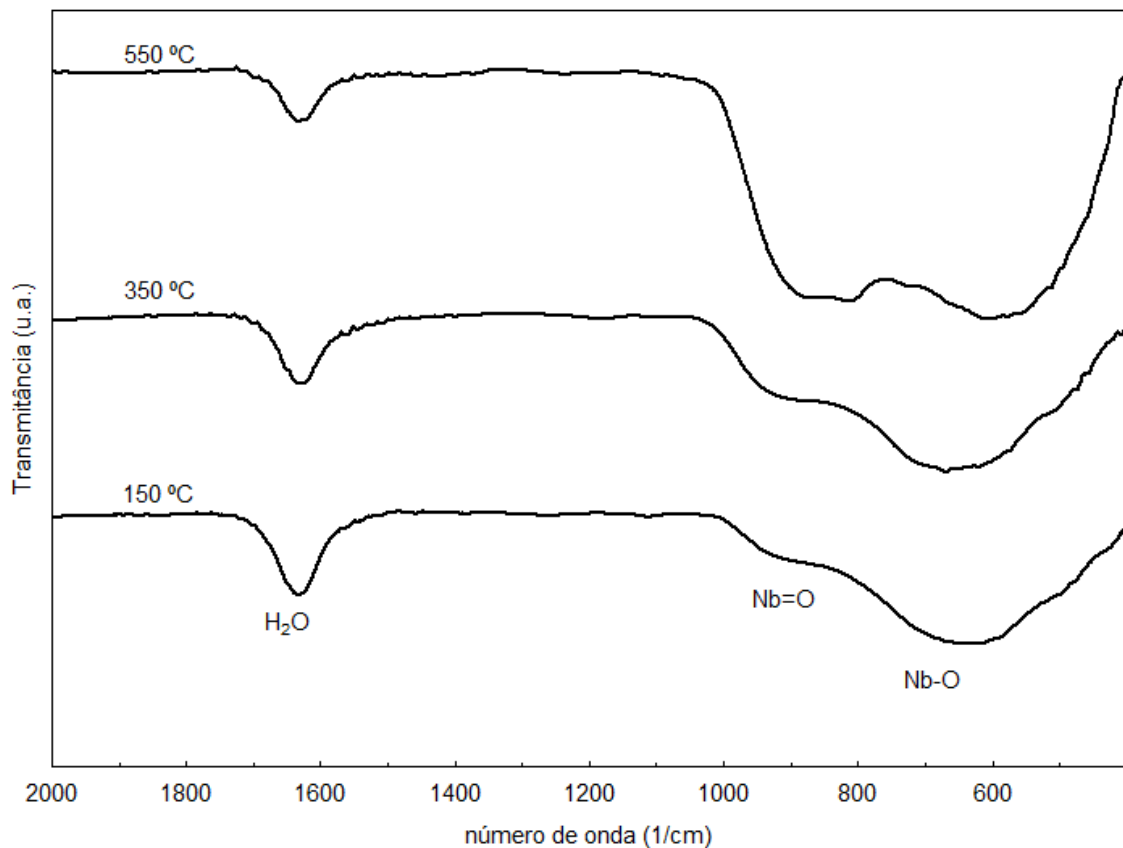
Quando calcinado a 150 e 350 °C, o óxido de nióbio apresentou difratogramas com comportamentos similares, exibindo picos largos de baixa intensidade em 25 e 55 °, os quais são atribuídos ao óxido de nióbio amorfo (STURT *et al.*, 2019).

Ao contrário das amostras calcinadas em 150 e 350 °C, o óxido de nióbio calcinado a 550 °C possui um difratograma com picos de alta intensidade, característica de materiais com estrutura cristalina. Essa alteração na estrutura é decorrente do polimorfismo que esse óxido apresenta. A partir de 500°C, ocorre uma cristalização na estrutura e são formadas as fases TT ou T. Essas fases são bastante semelhantes, no entanto a fase TT é um pouco menos cristalina

e é estabilizada por impurezas, tais como OH⁻ e Cl⁻ (SKRODCZKY *et al.*, 2019; STURT *et al.*, 2019). O difratograma do Nb₂O₅ calcinado a 550 °C confirmou a formação da fase TT ($2\theta = 22,5; 28,3; 36,5; 46,04; 50,5; 55,14; 58,8; 70,7; 77,6^\circ$) (LEBARBIER; HOUALLA; ONFROY, 2012).

Os espectros de FTIR para as amostras de óxido de nióbio calcinado a 150, 350 e 550 °C estão expostos na Figura 9. A banda de absorção em torno de 1600 cm⁻¹ é atribuída às moléculas de água adsorvidas no Nb₂O₅ (DA CONCEIÇÃO *et al.*, 2016). Em 650 cm⁻¹ existe a banda típica do óxido de nióbio, associada às vibrações das ligações Nb-O-Nb da estrutura octaédrica ligeiramente distorcida de NbO₆. A banda presente entre 850 e 900 cm⁻¹ indica as ligações Nb=O na superfície em grupos NbO₆ octaédricos altamente distorcidos (SKRODCZKY *et al.*, 2019; DA CONCEIÇÃO *et al.*, 2016).

Figura 9 - Espectros de FTIR do óxido de nióbio calcinado a diferentes temperaturas.



As isotermas de adsorção do Nb₂O₅ calcinado em diferentes temperaturas, bem como a distribuição do diâmetro dos poros estão expostas nas Figuras 10 e 11. Os materiais possuem isotermas do tipo IV, onde os materiais apresentam um ciclo de histerese característico do material mesoporoso. Além disso, o declive acentuado da isoterma indica a presença de mesoporos irregulares. Observou-se um pequeno platô na adsorção para P/P₀ entre 0,8 e 0,9.

Essa mudança no perfil isotérmico pode ter ocorrido devido a uma organização da estrutura dos materiais ocasionada pelo tratamento térmico produzindo mesoporos mais uniformes. Em P/P_0 maior que 0,9, o volume adsorvido aumenta novamente, devido à condensação capilar dentro dos poros seguida de saturação (STURT *et al.*, 2019; KUILA; PRASAD, 2013; TAN *et al.*, 2012). Conforme visto na distribuição do diâmetro dos poros, os óxidos calcinados a 150 e 350 °C possuem poros com diâmetro entre 2 e 8 nm, sendo classificados como mesoporos, resultado também observado nas isotermas de adsorção. O óxido de nióbio calcinado a 550 °C apresentou poros um pouco maiores, com diâmetro entre 4 e 20 nm, também sendo classificados como mesoporos (THOMMES *et al.*, 2015).

As propriedades texturais do óxido de nióbio calcinado a diferentes temperaturas estão resumidas na Tabela 55. Uma redução na área específica foi observada com o aumento da temperatura de calcinação. Embora as áreas específicas sejam semelhantes nas temperaturas de calcinação de 150 e 350 °C, quando a calcinação foi realizada a 550 °C, o catalisador mostrou uma área aproximadamente quatro vezes menor. Essa perda de área específica é devido à cristalização e compactação da estrutura, que ocorre a temperaturas elevadas (DA CONCEIÇÃO *et al.*, 2016). Assim como a área específica, o volume médio de poros também diminuiu com o aumento da temperatura de calcinação. O diâmetro médio dos poros dos óxidos calcinados a 150 e 350 °C foi semelhante, no entanto para o óxido de nióbio calcinado a 550 °C o valor foi em torno de três vezes maior.

Tabela 5 - Propriedades texturais do Nb_2O_5 calcinado em diferentes temperaturas.

Temperatura de calcinação (°C)	150	350	550
Área específica (m^2/g)	168	121	34
Volume médio de poros (cm^3/g)	0,189	0,185	0,147
Diâmetro médio dos poros (nm)	5,0	5,4	15,3

Figura 10 - Isotermas de adsorção do Nb_2O_5 calcinado em diferentes temperaturas.

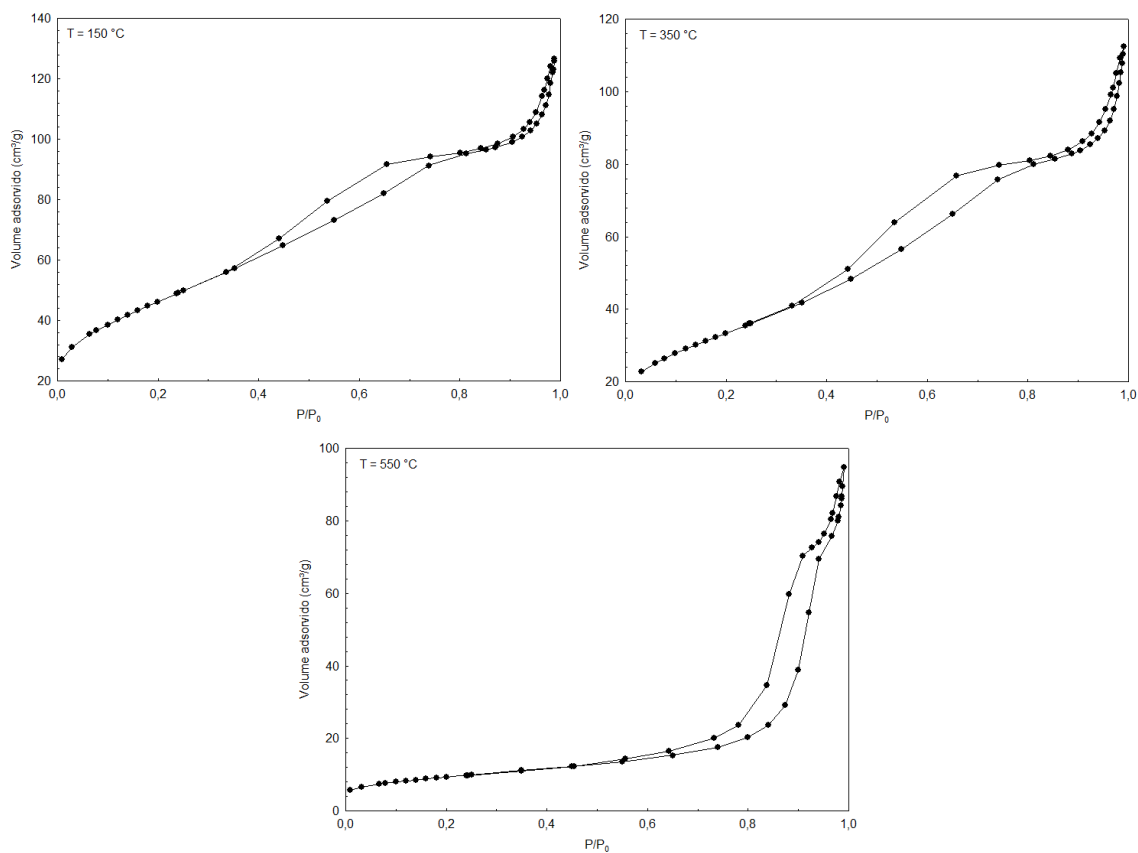
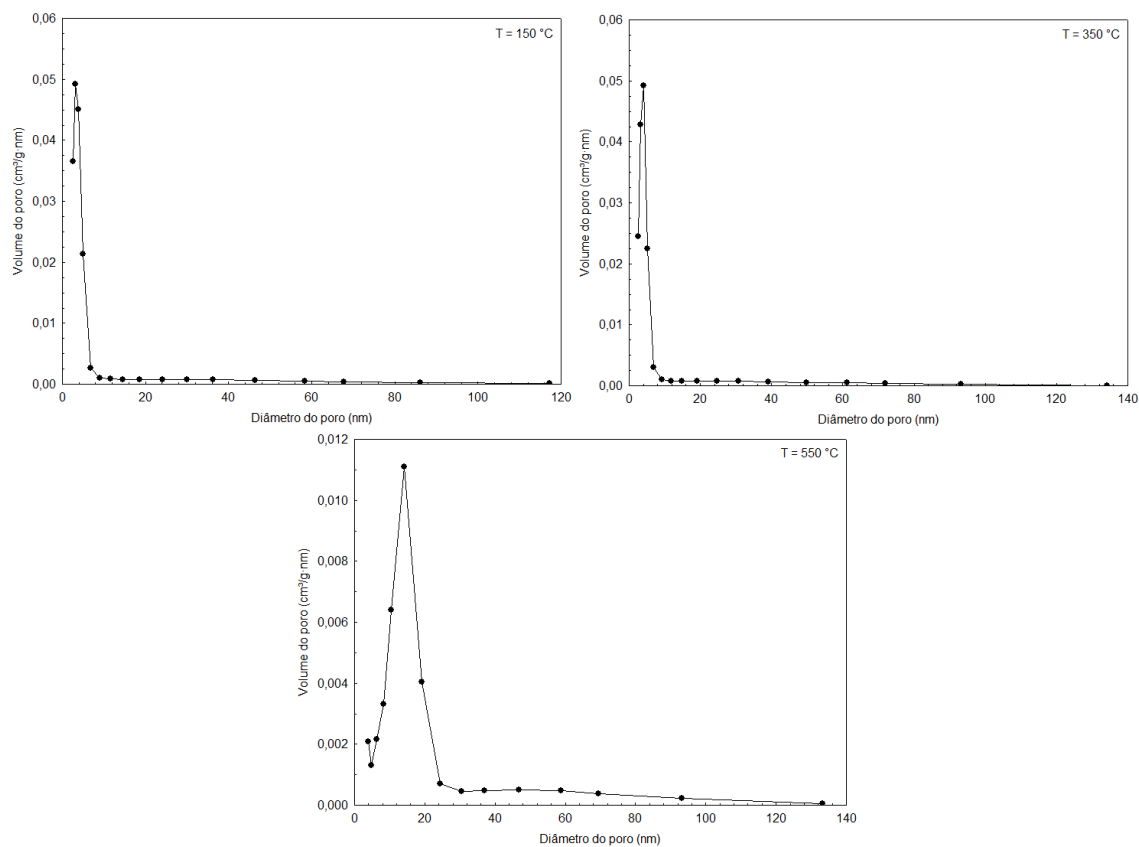


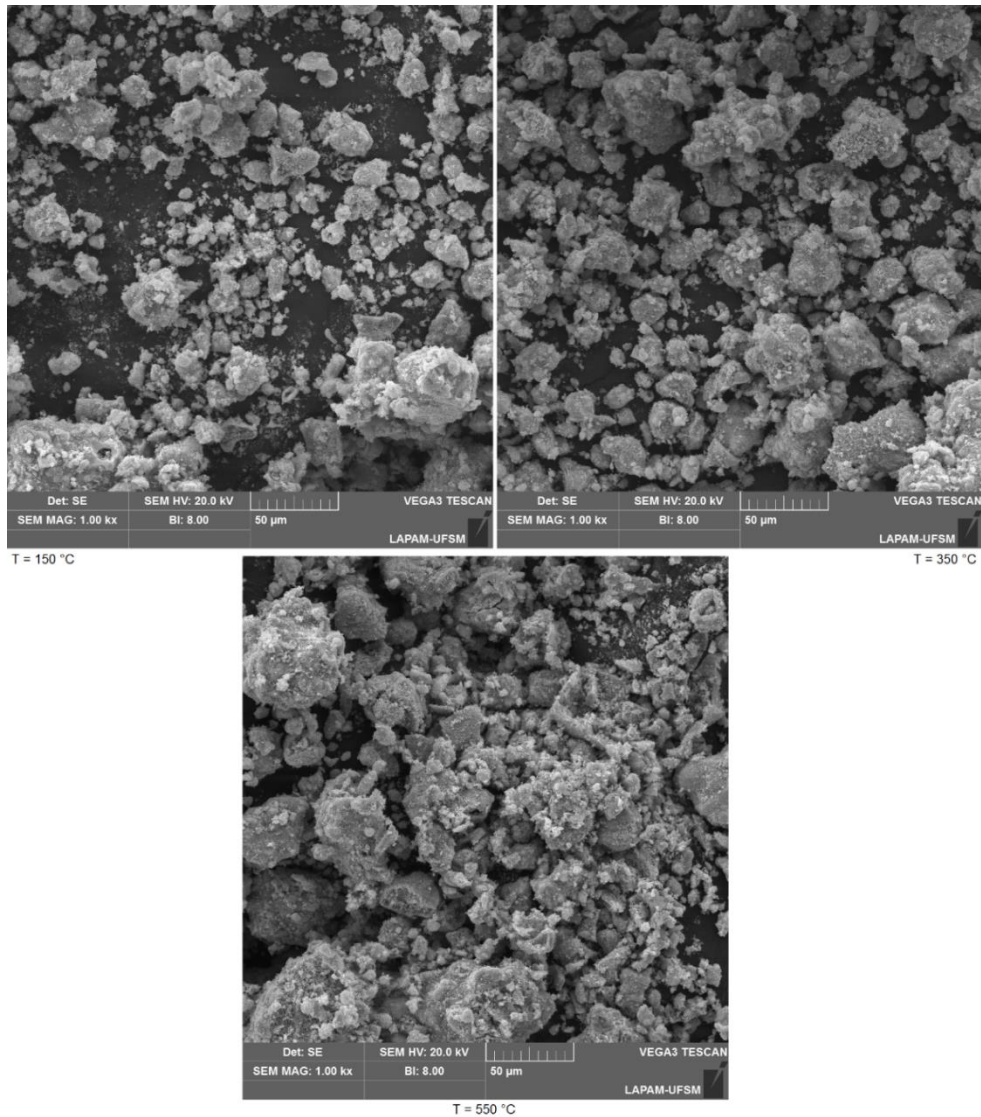
Figura 11 - Distribuição do diâmetro dos poros do Nb_2O_5 calcinado em diferentes temperaturas.



A morfologia do óxido de nióbio após a calcinação nas temperaturas de 150, 350 e 550 °C foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens, com ampliação de 1000 x, estão presentes na Figura 12. O óxido de nióbio calcinado a 150 °C tem partículas dispersas, com um formato arredondado, próximo de uma esfera. De maneira semelhante, o óxido de nióbio calcinado a 350 °C também apresentou partículas arredondadas, porém um pouco menos dispersas que o material calcinado a 150 °C. A morfologia desses catalisadores está de acordo com os resultados encontrados na difração de raios X, confirmando a estrutura amorfa do óxido de nióbio calcinado nas temperaturas de 150 e 350 °C.

O óxido de nióbio calcinado a 550 °C apresentou uma morfologia um pouco diferente dos óxidos calcinados a 150 e 350 °C. Nessa amostra é possível visualizar um aumento de partículas com arestas bem definidas, característica de materiais cristalinos. Percebe-se que ainda existem algumas partículas possivelmente amorfas na imagem, as quais não sofreram cristalinização na estrutura. Isso se deve ao fato de que o óxido de nióbio começa a se tornar cristalino em aproximadamente 500 °C, logo nem todas as partículas passaram pela mudança de fase simultaneamente. Além disso, essas partículas estão bastante aglomeradas. O aparecimento de partículas cristalinas foi confirmado pelos picos característicos da fase TT encontrados no difratograma de raios X.

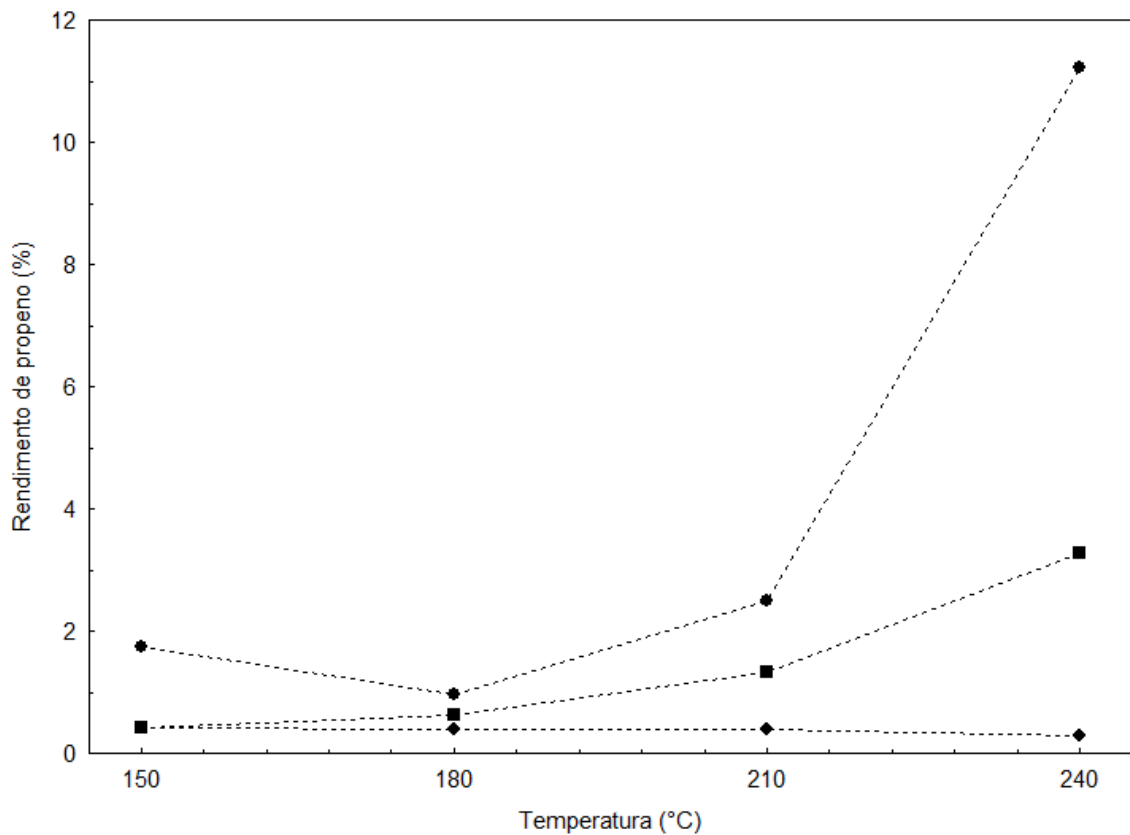
Figura 12 - Microscopia eletrônica de varredura do Nb₂O₅ calcinado em diferentes temperaturas.



4.2. Testes de acidez dos catalisadores

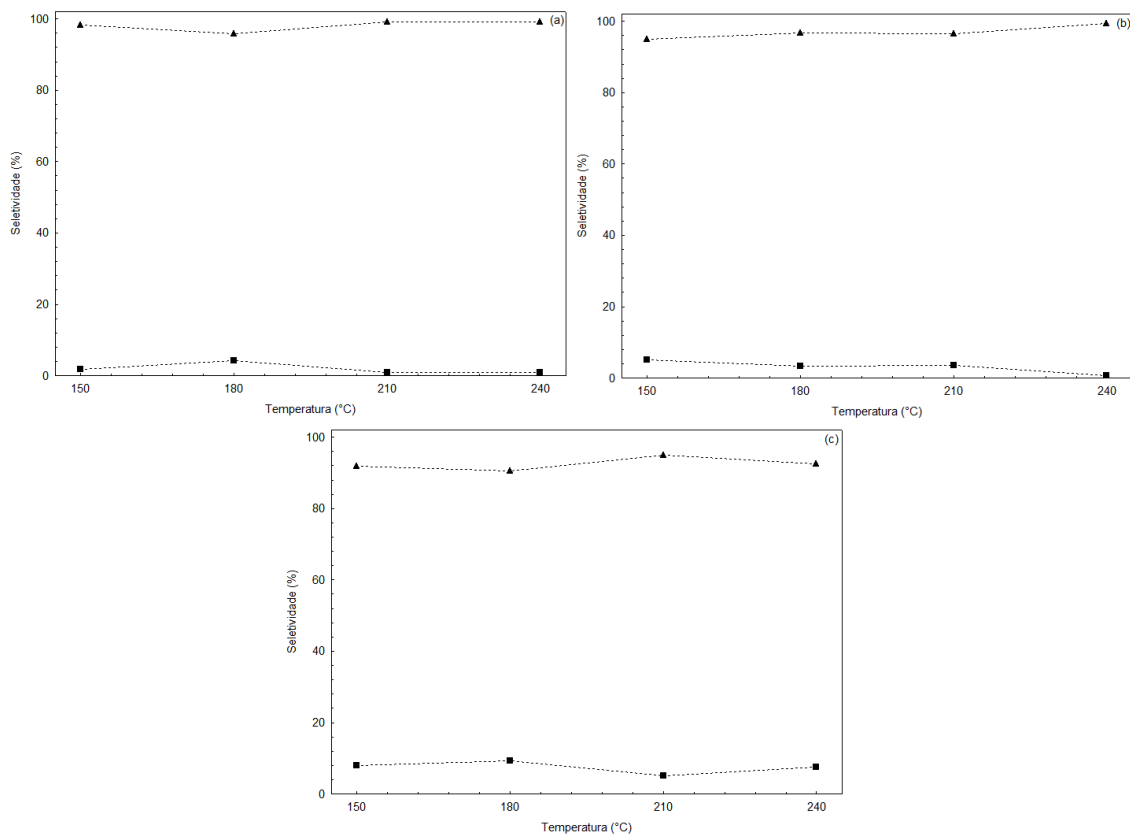
A fim de comparar a acidez do óxido de nióbio em cada condição de calcinação, foram realizados os testes de decomposição de isopropanol (Figura 13). Nesses testes, propeno e éter di-isopropílico foram produzidos, no entanto a acetona não foi identificada, o que indica que os catalisadores possuem apenas sítios ácidos. O maior rendimento de propeno foi atingido com o Nb₂O₅ calcinado a 150 °C (11,23% no teste realizado a 240 °C). Para os óxidos calcinados a 350 e 550 °C, uma drástica redução nos rendimentos foi observada (3,31 e 0,30%, respectivamente, a 240°C). Logo, dentre os catalisadores testados, o óxido de nióbio calcinado a 150 °C é o que possui maior acidez. O aumento na temperatura de calcinação do óxido causou uma redução em sua acidez devido à remoção das moléculas de água ligadas à estrutura, as quais são responsáveis pela acidez de Brønsted (STURT; VIEIRA; MOURA, 2019).

Figura 13 - Rendimentos de propeno utilizando Nb_2O_5 calcinado a 150 (●), 350 (■) e 550 °C (◆).



Fazendo uma análise em relação às seletividades (Figura 14), os catalisadores calcinados a 150 e 350 °C demonstraram seletividades a propeno bastante elevadas, próximas a 100%, apontando a presença de sítios ácidos fortes nesses óxidos. Por outro lado, utilizando o Nb_2O_5 calcinado a 550 °C houve um aumento na seletividade a éter di-isopropílico, atingindo 7,55% na reação a 240 °C, indicando um crescimento no número de sítios ácidos fracos. Dessa maneira, conclui-se que as condições de tratamento térmico as quais o óxido de nióbio é submetido possuem forte influência em suas propriedades ácidas.

Figura 14 - Seletividades a propeno (▲) e éter di-isopropílico (■) para o Nb₂O₅ calcinado a 150 (a), 350 (b) e 550 °C (c).



4.3. Testes de esterificação

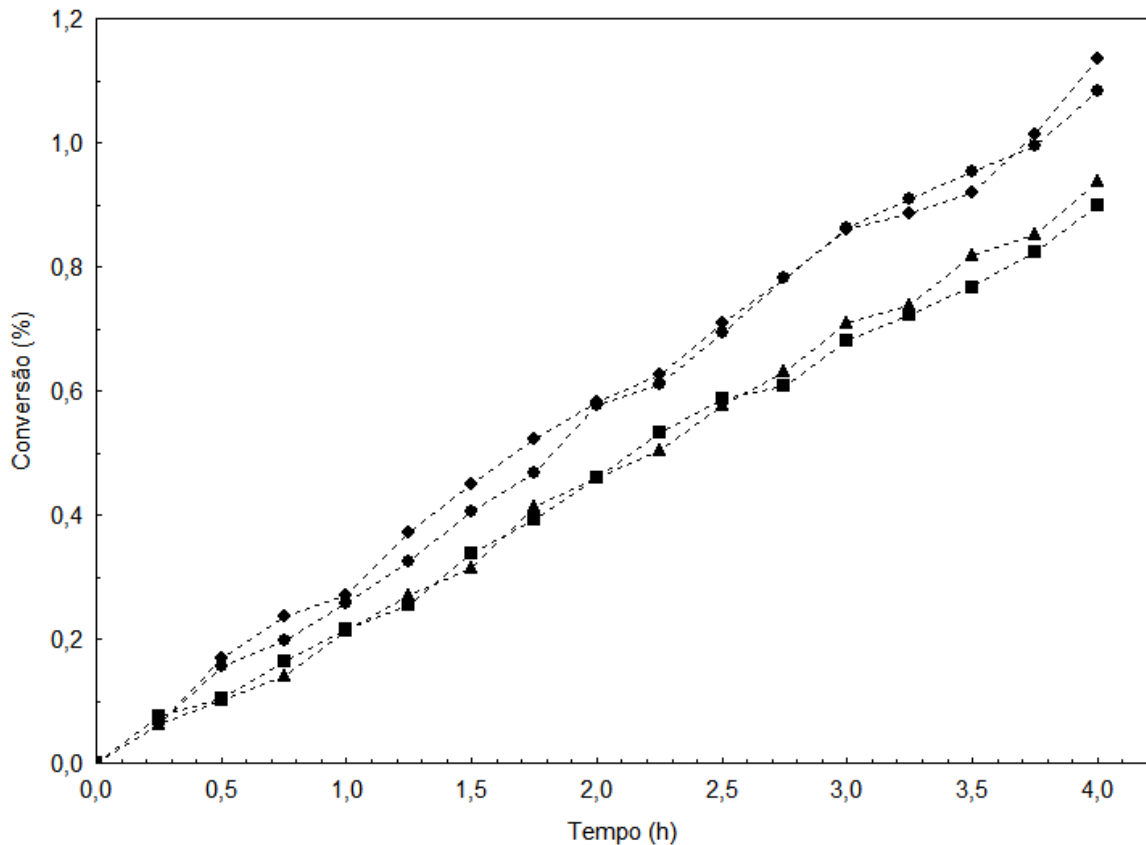
4.3.1. Efeito das condições de calcinação

A Figura 15 mostra o efeito da temperatura de calcinação do óxido de nióbio na conversão em reações com condições fixas de temperatura de reação, velocidade de agitação, massa de catalisador e razão molar de ácido para álcool. Contrariando os resultados encontrados por Tanabe *et al.* (1984), o óxido de nióbio não demonstrou elevada atividade catalítica quando empregado em esterificação de ácido acético com isopropanol. Utilizando óxido de nióbio calcinado a 150 °C, após quatro horas de reação, obteve-se um aumento de 15,53% na conversão de ácido acético, em comparação à reação sem a presença de catalisador. Quando o óxido de nióbio calcinado a 350 °C foi usado, a conversão foi semelhante à reação usando o catalisador calcinado a 150 °C. Como esses catalisadores apresentaram acidez semelhante nos testes de decomposição de isopropanol, atividades catalíticas semelhantes eram esperadas, o que foi comprovado na esterificação do ácido acético com isopropanol.

O catalisador calcinado a 550 °C apresentou atividade catalítica desprezível na reação, com conversão do ácido acético próximo à reação sem catalisador. Esse comportamento se deve

à perda de acidez que ocorre com o aumento da temperatura de calcinação, conforme observado nos testes de decomposição do isopropanol. Visto que o Nb_2O_5 calcinado a $150\text{ }^\circ\text{C}$ é o mais ácido entre os catalisadores testados e fornece a maior conversão de ácido acético em esterificação, esta condição de calcinação foi considerada a mais adequada para uso em testes subsequentes.

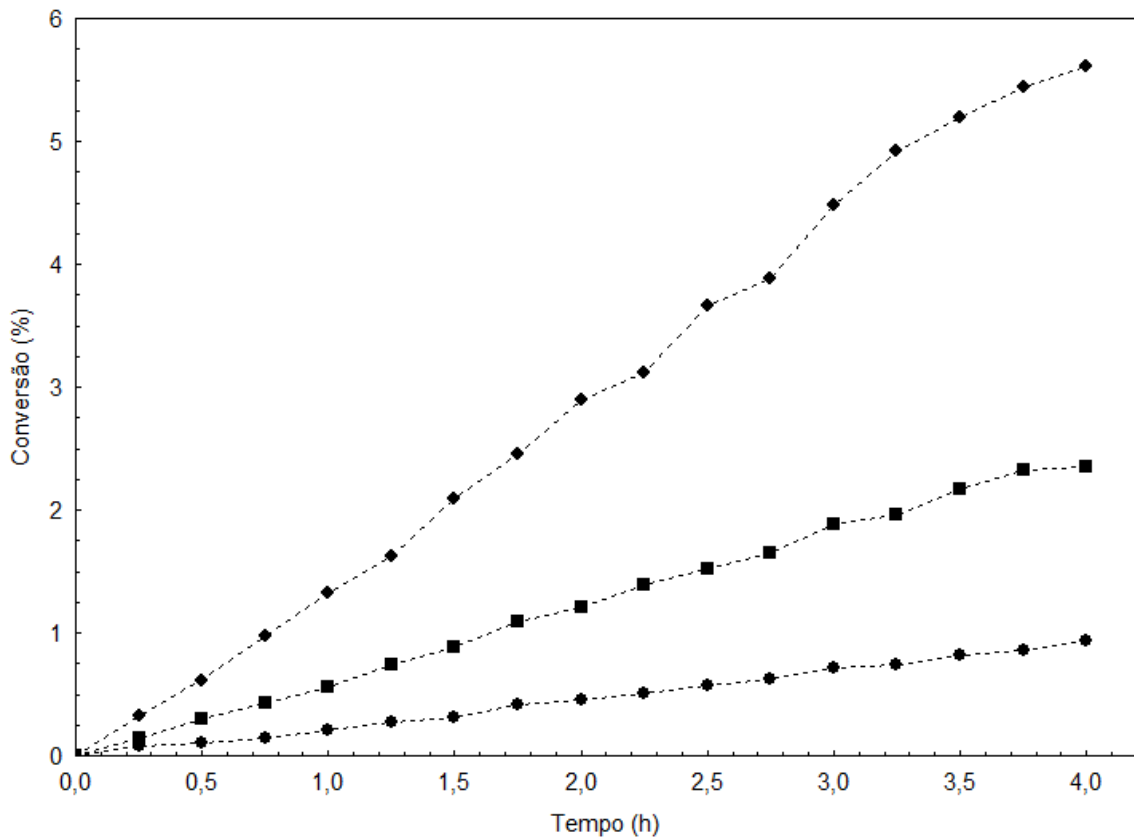
Figura 15 - Efeito da temperatura de calcinação em reações a $60\text{ }^\circ\text{C}$, 840 rpm, razão molar de 1:1. ● = $150\text{ }^\circ\text{C}$, ◆ = $350\text{ }^\circ\text{C}$, ■ = $550\text{ }^\circ\text{C}$, ▲ sem catalisador.



4.3.2. Efeito da temperatura reacional

A Figura 16 mostra o efeito da temperatura de reação na conversão, sem a presença de catalisador, em condições fixas de velocidade de agitação e razão molar de ácido para álcool. Os resultados mostraram que a reação de esterificação é muito sensível à temperatura, uma vez que a conversão do ácido acético aumenta significativamente com o aumento da temperatura. Em quatro horas de reação, ao elevar a temperatura de 60 para $90\text{ }^\circ\text{C}$, a conversão do ácido acético aumentou cerca de seis vezes. Conforme estabelecido pela equação de Arrhenius, a constante de taxa depende da temperatura. A conversão e a taxa de reação são aumentadas com o aumento da temperatura devido a colisões mais bem-sucedidas, que têm energia suficiente para quebrar as ligações que resultam nos produtos (SAHU; PANDIT, 2019).

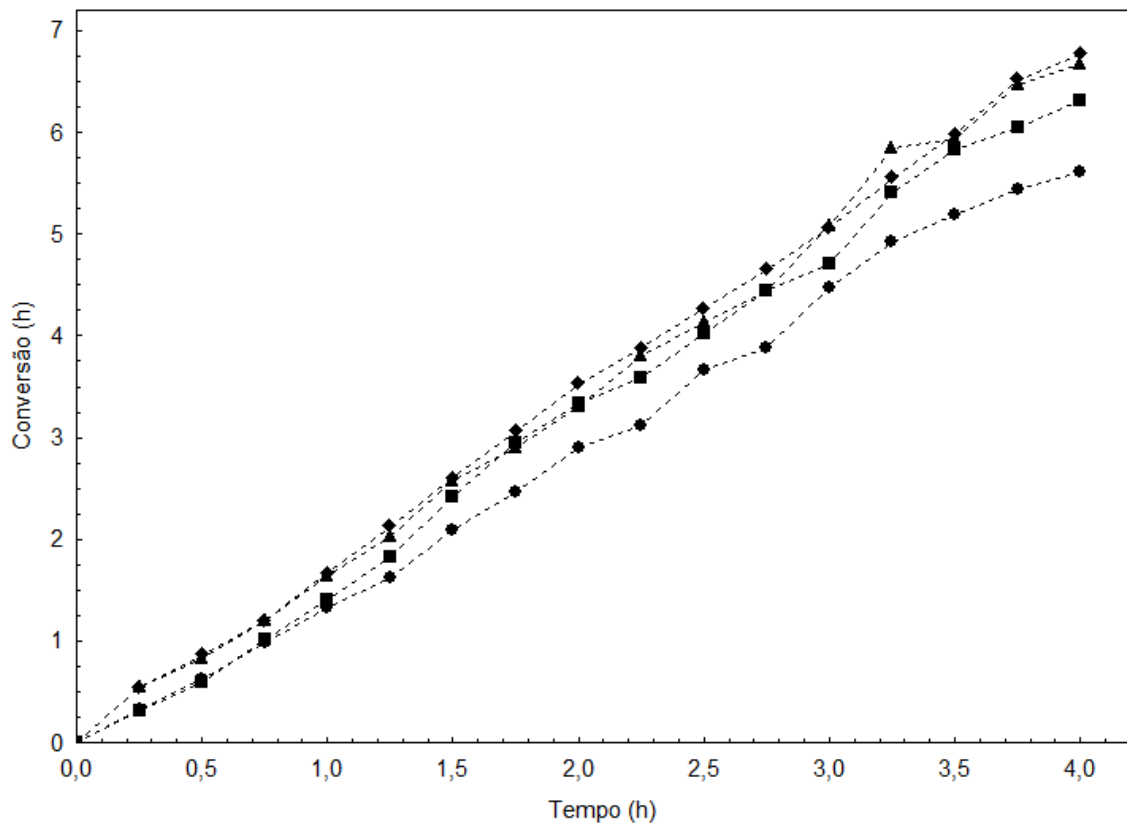
Figura 16 - Efeito da temperatura em reações a 840 rpm, razão molar de 1:1, sem catalisador.
 ● = 60°C, ■ = 75 °C, ◆ = 90 °C.



4.3.3. Efeito da massa de catalisador

A Figura 17 mostra o efeito da massa de catalisador na conversão, em condições fixas de temperatura, velocidade de agitação e razão molar de ácido para álcool. Um aumento de 7,27% na conversão de ácido acético pode ser observado quando a massa do catalisador aumenta de 5 para 6 g. Como a esterificação é uma reação catalisada por sítios ácidos de Brønsted, a conversão cresce com o aumento da massa do catalisador, porque o número de sítios ácidos disponíveis será maior (JAGADEESHBABU; SANDESH; SAIDUTTA, 2011). Não houve aumento na conversão de ácido acético pelo aumento da carga de catalisador de 6 para 7g, portanto, a transferência de massa externa pode ser limitada pelo excesso de catalisador.

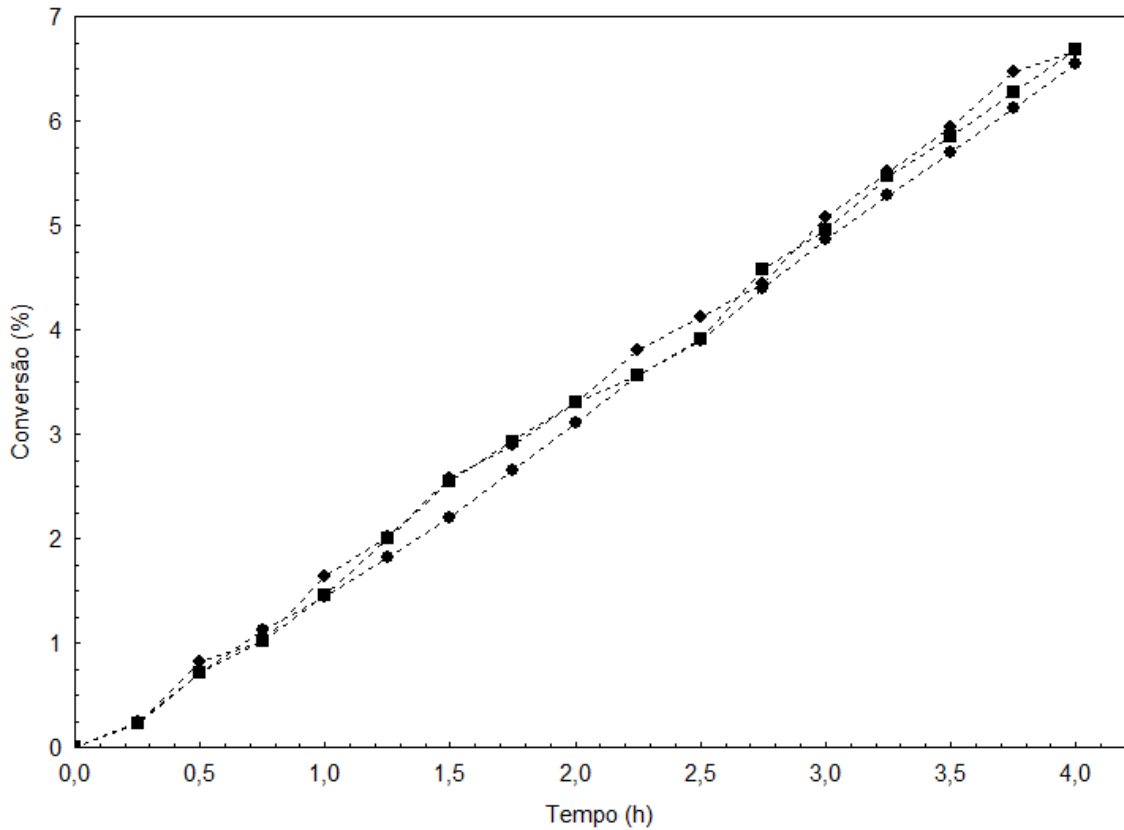
Figura 17 - Efeito da massa de catalisador em reações a 90 °C, 840 rpm e razão molar de 1:1.
 ● = sem catalisador, ■ = 5 g, ◆ = 6 g. ▲ = 7 g.



4.3.4. Efeito da velocidade de agitação

Em reatores batelada, a resistência à transferência de massa externa está relacionada à velocidade de agitação. A Figura 18 mostra o efeito da velocidade de agitação na conversão, em condições fixas de temperatura, massa de catalisador e razão molar de ácido para álcool. Os resultados mostraram que ao aumentar a velocidade de agitação de 600 para 840 rpm, não foi observada diferença na conversão do ácido acético, portanto, acima de 600 rpm o efeito da velocidade de agitação é desprezível e a resistência à transferência de massa externa pode ser negligenciada. A velocidade de agitação de 840 rpm foi assumida em testes subsequentes para garantir que não havia resistência de transferência de massa externa.

Figura 18 - Efeito da velocidade de agitação em reações a 90 °C, razão molar de 1:1 e 7 g de catalisador. ● = 600 rpm, ■ = 720 rpm, ◆ = 840 rpm.



4.4. Modelagem e estimação de parâmetros

A resistência de transferência de massa interna foi considerada neste trabalho mesmo com o valor de C_{wp} menor que 1, o que indicou que a resistência de transferência de massa interna poderia ser desprezada.

A Tabela 6 mostra a comparação entre os parâmetros estimados deste trabalho e a literatura.

Tabela 6 - Comparação entre os parâmetros estimados e a literatura.

Álcool	Isopropanol	Isopropanol	Metanol
Catalisador	Nb ₂ O ₅	Amberlyst 36	Indion 180
Modelo cinético	PH	PH	PH
S (m ² /g)	168	24	28
R_p (m)	10.59×10^{-6}	6×10^{-4}	725×10^{-6}
ε (-)	0.78	0.24	0.52 - 0.56
$D_A \times 10^9$ (m ² /s)	5.92	2.31	1

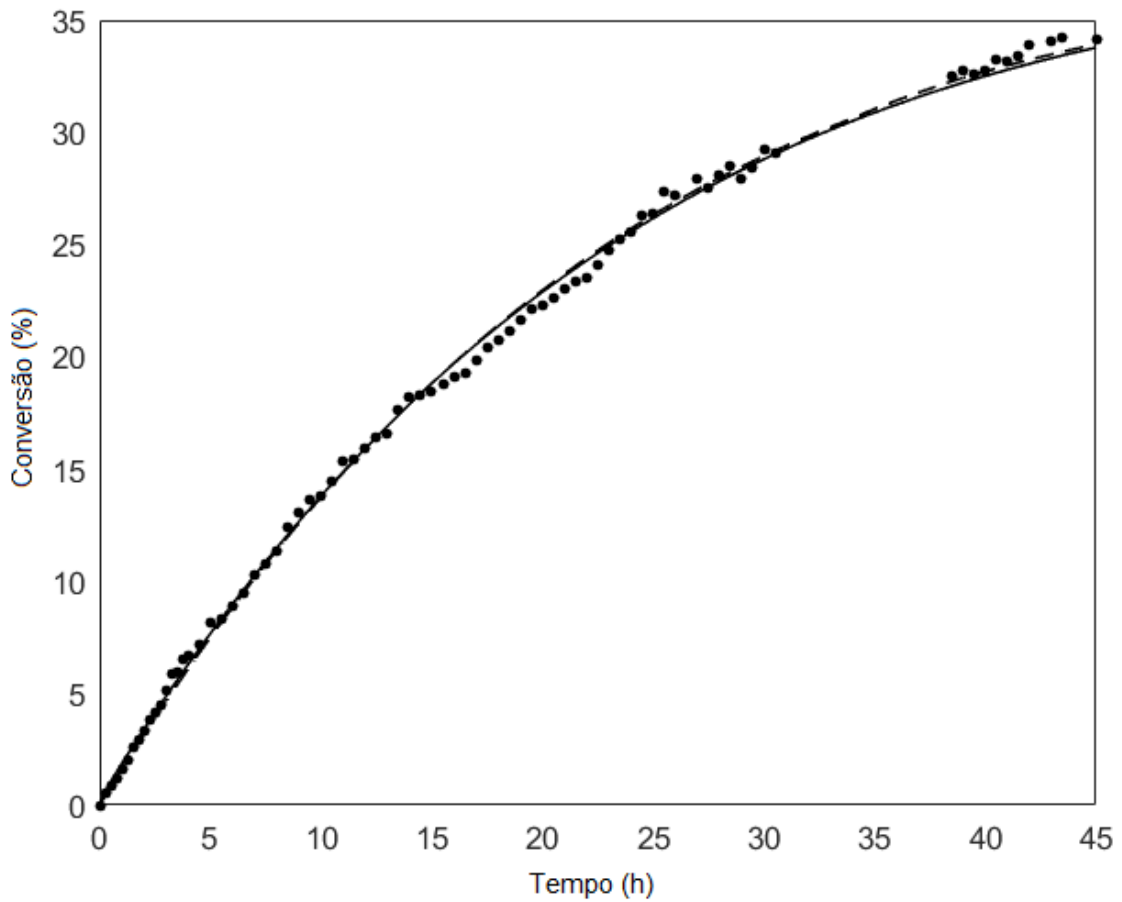
C_{wp}	0.05	0.07	1.42
k_f (m ³ /mol s)	1.15×10^{-9}	-	2.53×10^{-8}
k_{fPH} (m ³ /mol s)	9.93×10^{-9}	-	2.69×10^{-6}
Referência	Este trabalho	(LIU <i>et al.</i> , 2019)	(MEKALA; THAMIDA; GOLI, 2013)

Os valores de k_f e k_{fPH} são semelhantes aos de outros estudos utilizando isopropanol e inferiores aos encontrados no estudo de Mekala *et al* (2013), uma vez que a reação com o isopropanol é mais lenta, pois esse álcool possui uma cadeia de carbono maior que o metanol.

O valor calculado para D_A se aproximou dos reportados pela literatura, sendo um pouco superior devido às diferenças nas características do óxido de nióbio em relação aos catalisadores utilizados para comparação. Como a área específica (S) do óxido de nióbio é maior do que a área das resinas de troca iônica, os reagentes têm maior acesso à entrada dos poros, facilitando a difusão interna. Além disso, as cargas de superfície presentes nas resinas podem causar repulsão e conseqüentemente impedimento estérico, tornando a difusão mais difícil. Dessa maneira, a difusão interna é favorecida quando se utiliza Nb₂O₅ como catalisador.

Os modelos PH, ER e LHHW foram resolvidos e comparados com os dados experimentais. Como pode ser visto na Figura 19, em todas as regiões da curva, desde tempos mais curtos até várias horas de reação, os três modelos se ajustaram bem aos dados experimentais.

Figura 19 - Comparação entre os dados experimentais e a predição dos modelos. ● = dados experimentais; - · - = PH; - - = ER; - = LHHW.



A Tabela 7 mostra a comparação entre os parâmetros estimados e a função objetivo minimizada ($f(p_i)$) para cada modelo. Pode-se observar que os valores dos parâmetros de adsorção do modelo ER (K_A e K_C) são muito maiores que os do modelo LHHW. Isso está relacionado ao número de sites envolvidos na hipótese usada. No modelo ER, assumimos que apenas 1 sítio ativo está envolvido, enquanto no modelo LHHW há 2 sítios. Pode-se observar que o menor valor de $f(p_i)$ foi obtido com o modelo LHHW.

Tabela 7 - Comparação entre os parâmetros estimados dos modelos.

Modelo	PH	ER	LHHW
k_f (m ³ /mol s)	1.15×10^{-9}	9.43×10^{-11}	1.32×10^{-9}
k_{fPH} (m ³ /mol s)	9.93×10^{-9}	-	-
k_{fER} (m ³ /mol s)	-	5.09×10^{-4}	-
k_{fLHHW} (m ³ /mol s)	-	-	6.39×10^{-3}
K_A (mol/m ³)	-	5.99	4.23×10^{-3}

K_B (mol/m ³)	-	-	3.57×10^{-8}
K_C (mol/m ³)	-	5.22	8.45×10^{-1}
$f(p_i)$	1.45×10^{-3}	1.50×10^{-3}	1.38×10^{-3}

Conforme visto na Tabela 8, a qualidade do ajuste entre os dados experimentais e os dados do modelo foi avaliada pelo coeficiente de determinação (R^2), R^2 ajustado (R^2_{adj}), erro quadrático médio (MSE), raiz do erro quadrático médio (RMSE), critério de informação de Akaike (AIC), soma dos erros absolutos (SAE) e soma dos erros quadráticos (SSE).

Tabela 8 - Comparação estatística entre os modelos.

Modelo	R^2	R^2_{adj}	MSE	RMSE	SAE	SSE	AIC
PH	0.9983	0.9983	1.87×10^{-5}	4.33×10^{-3}	2.82×10^{-1}	1.49×10^{-3}	-11.52
ER	0.9985	0.9984	1.81×10^{-5}	4.26×10^{-3}	2.83×10^{-1}	1.45×10^{-3}	-10.28
LHHW	0.9984	0.9983	1.72×10^{-5}	4.15×10^{-3}	2.66×10^{-1}	1.38×10^{-3}	-12.28

De acordo com a análise estatística, o modelo LHHW foi capaz de prever a cinética da reação com mais precisão do que os demais. Esse modelo apresentou menores valores de MSE, RMSE, SSE, SAE e AIC, o que confirma que este modelo apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais.

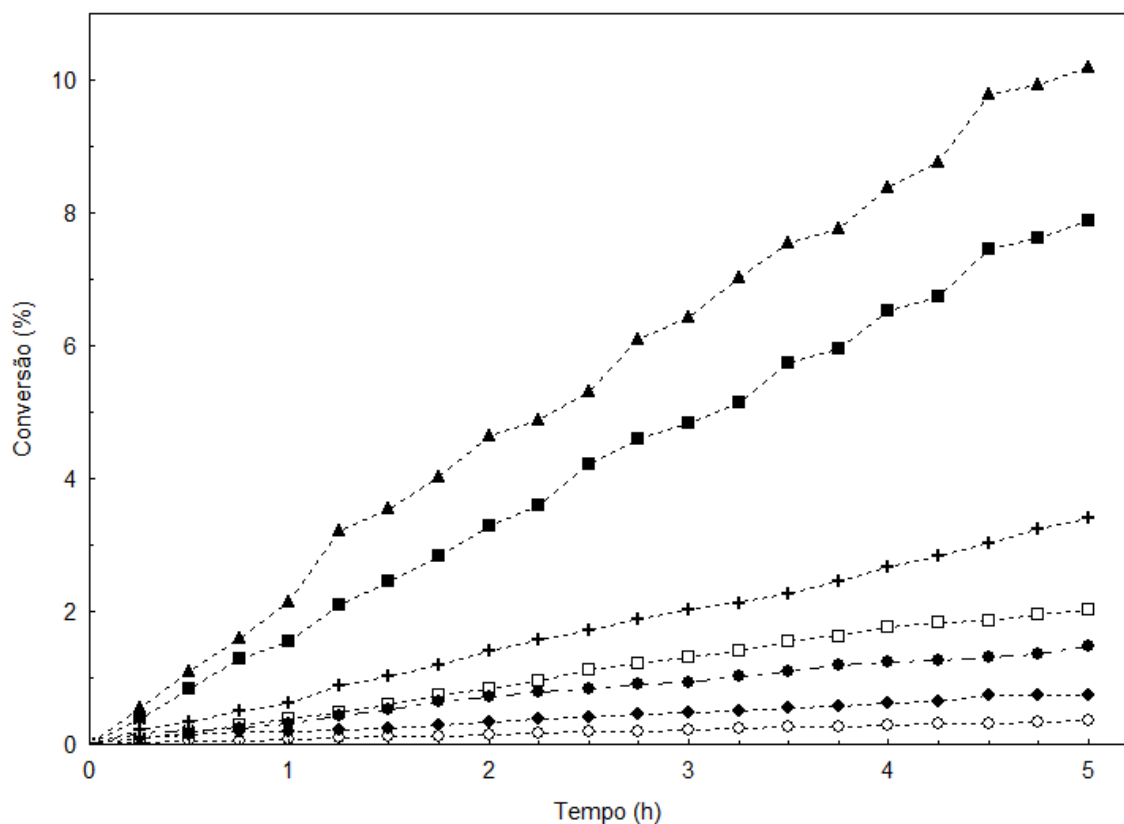
4.5. Planejamento de experimentos

O perfil de conversão para alguns dos testes de esterificação é visto na Figura 20. Durante as cinco horas de reação, a conversão aumentou linearmente ao longo do tempo, o que corresponde ao perfil esperado em uma cinética de reação de ordem zero. Os experimentos foram analisados em pares, com duas das variáveis mantidas fixas e a outra aumentada. Considerando os experimentos com razão molar de 1:3 e massa de catalisador de 1g (EXP1/EXP2), uma variação de temperatura de 60 para 90 °C resultou em uma conversão 5,55 vezes maior. Um aumento semelhante de 5,37 vezes foi observado nos experimentos com uma razão molar de 5:3 e massa de catalisador de 7 g (EXP5/EXP6).

Um aumento na razão molar de 1:3 para 5:3 também causou um aumento na conversão de 4,02 vezes, para experimentos com temperatura fixa de 60 °C e massa de catalisador de 1g (EXP1/EXP5), e 3,89 vezes para experimentos em 90 °C com 1 g de catalisador (EXP2/EXP6). O aumento na carga do catalisador resultou em um aumento menor na conversão do que as

outras variáveis. Comparando experimentos com temperatura de 60 °C e razão molar de 1:3 (EXP1/EXP3), a variação na massa de catalisador de 1 a 7 g resultou em uma conversão 2,05 vezes maior, porém, para uma razão molar de 5:3, o crescimento na conversão foi de apenas 1,29 vezes (EXP6/EXP8). Para uma razão molar de 5:3, existe um excesso de ácido acético, que também atua como catalisador na reação, assim, o efeito do catalisador heterogêneo diminui. A maior conversão foi alcançada nas condições de reação do EXP8, com temperatura de 90 °C, razão molar de 5:3 e massa de catalisador de 7 g.

Figura 20 - Planejamento de experimentos de esterificação. ○ = EXP1, □ = EXP2, ◆ = EXP3, ● = EXP5, ■ = EXP6, ▲ = EXP8, + = PC.



A análise do planejamento de experimentos permitiu o desenvolvimento de um modelo empírico que representa o processo, correlacionando a conversão (X_A) com as variáveis operacionais: temperatura (X_1), razão molar (X_2) e massa de catalisador (X_3). A Tabela 9 apresenta os coeficientes de regressão e os valores-p para cada variável independente e as interações entre eles. X_1 , X_2 , X_3 , a interação entre X_1 e X_2 e a interação entre X_1 e X_3 são os efeitos significativos com 95% de confiança, uma vez que seus valores de p são menores que 0,05. A interação entre X_2 e X_3 foi o único fator com um valor-p maior que 0,05. De acordo com o diagrama de Pareto, visto na Figura 21, a temperatura é a variável mais importante,

seguida pela razão molar, interação entre X_1 e X_2 , massa de catalisador e interação entre X_1 e X_3 .

Figura 21 - Diagrama de Pareto.

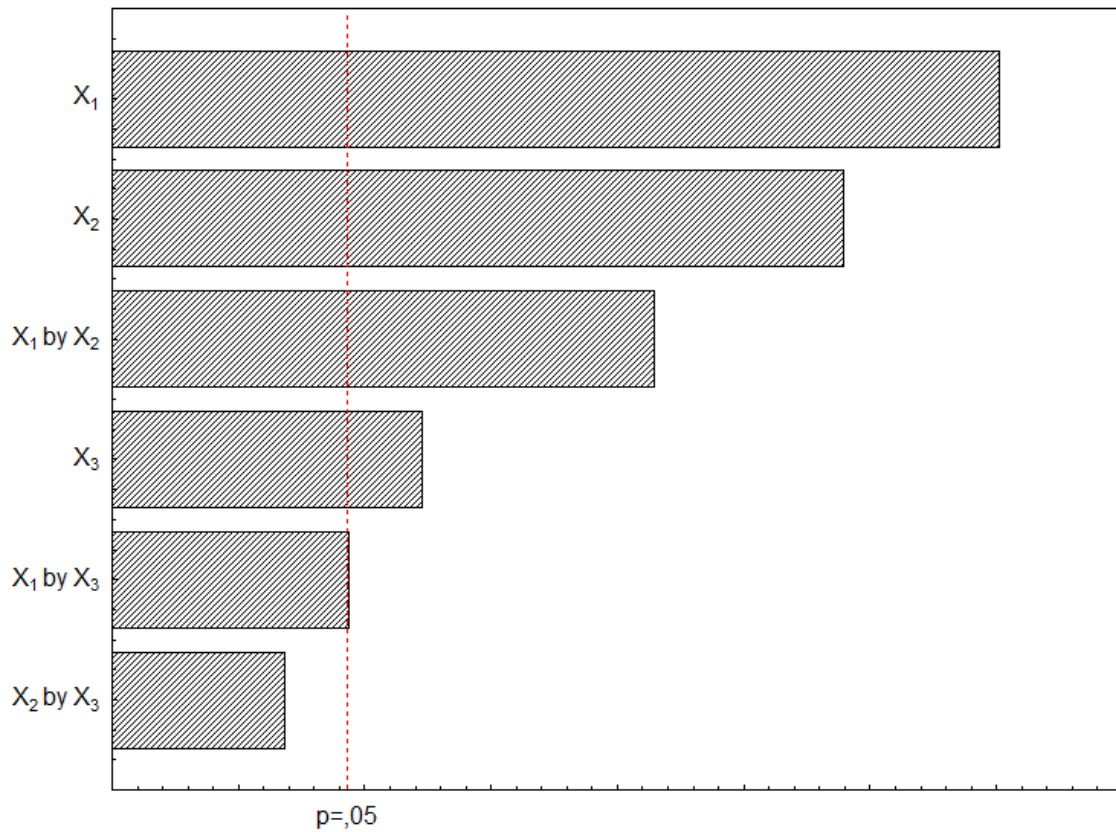


Tabela 9 - Coeficientes de regressão e p valores.

Fator	Média	X_1	X_2	X_3	X_1 e X_2	X_1 e X_3	X_2 e X_3
Coeficiente de regressão	3,493	2,361	1,881	0,570	1,293	0,342	0,142
p valor	0,00045	0,00110	0,00174	0,01841	0,00366	0,04870	0,21218

Ignorando a variável não significativa, foram obtidos novos coeficientes de regressão e valores-p, apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Coeficientes de regressão e p valores ignorando variáveis não significativas.

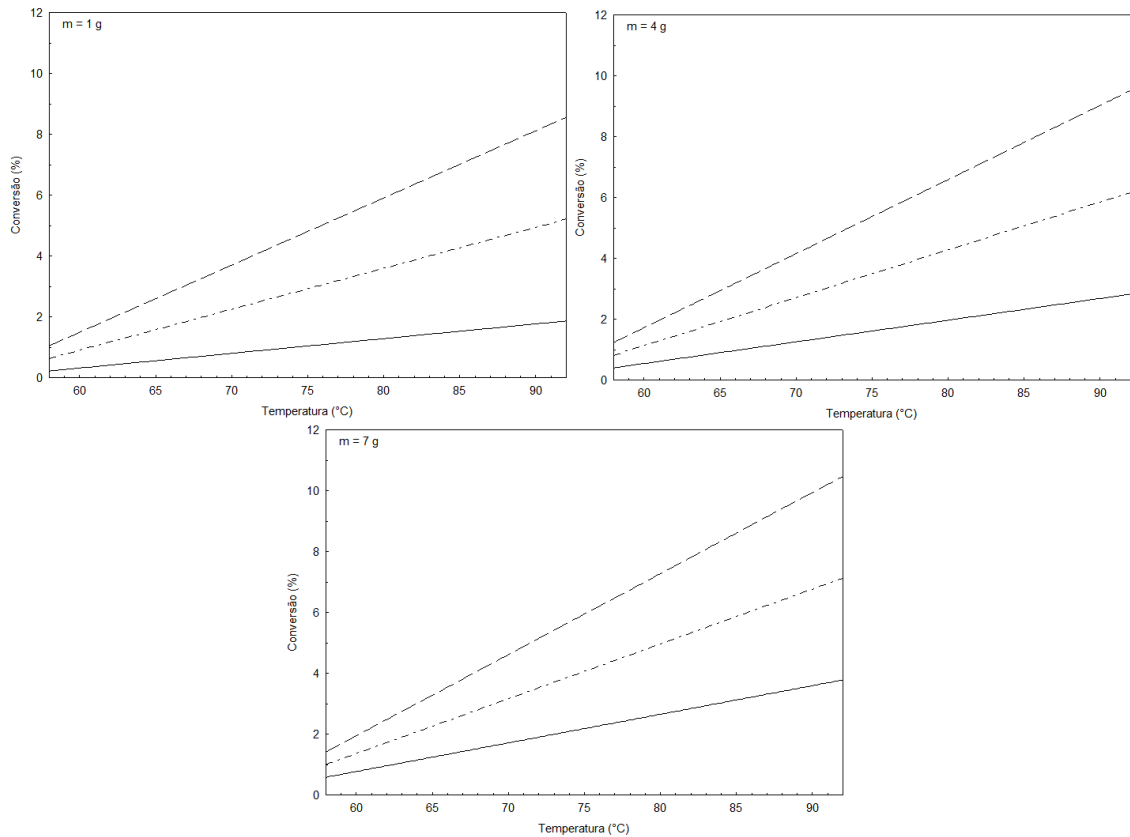
Fator	Média	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ e X ₂	X ₁ e X ₃
Coeficiente de regressão	3,493	2,361	1,881	0,570	1,293	0,342
p valor	0,000049	0,000187	0,000369	0,011931	0,001122	0,046001

Utilizando os coeficientes de regressão, foi desenvolvido um modelo empírico, para relacionar a conversão em função das variáveis operacionais, em sua forma normalizada, com base na forma geral dada pela Equação 57. O modelo se ajustou aos dados experimentais, confirmado pelo R² igual a 0,997 obtido na estimação dos parâmetros.

$$X_A = 3,493 + 2,361X_1 + 1,881X_2 + 0,570X_3 + 1,293X_1X_2 + 0,342 X_1X_3 \quad (58)$$

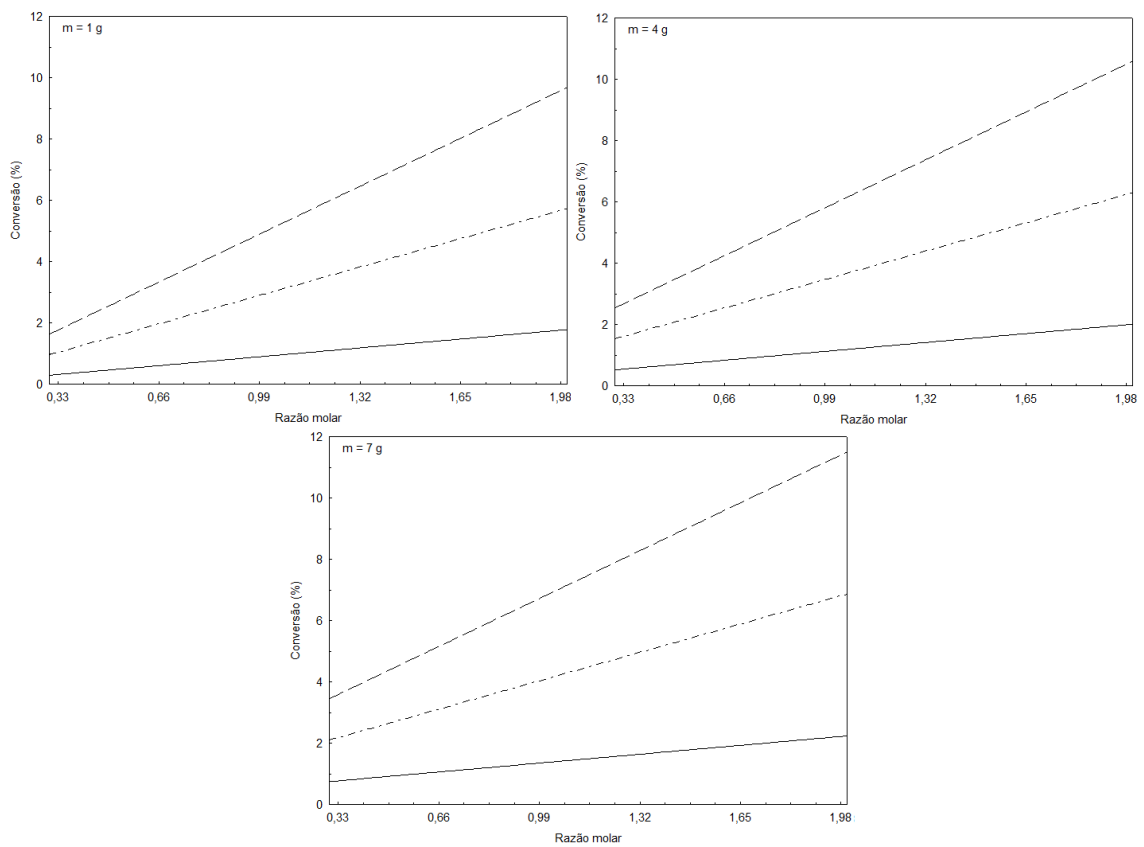
Os gráficos da conversão em função das variáveis operacionais, de acordo com o modelo empírico da Equação 58, permitem uma melhor visualização dos efeitos das variáveis operacionais na esterificação de ácido acético com isopropanol. A Figura 22 apresenta a conversão em função do aumento da temperatura, para massas de catalisador fixa, onde cada reta é associada a uma razão molar. Em todos os gráficos é possível verificar o aumento da conversão com o aumento da temperatura. Em razões molares mais elevadas, o aumento da conversão é mais significativo. Para maiores massas de catalisador, pode-se observar um leve aumento na inclinação das retas, demonstrando o efeito da interação entre temperatura e massa de catalisador.

Figura 22 - Efeito da interação entre temperatura e massa de catalisador na conversão (— R = 1:3), (— · — R = 1:1), (— — R = 5:3).



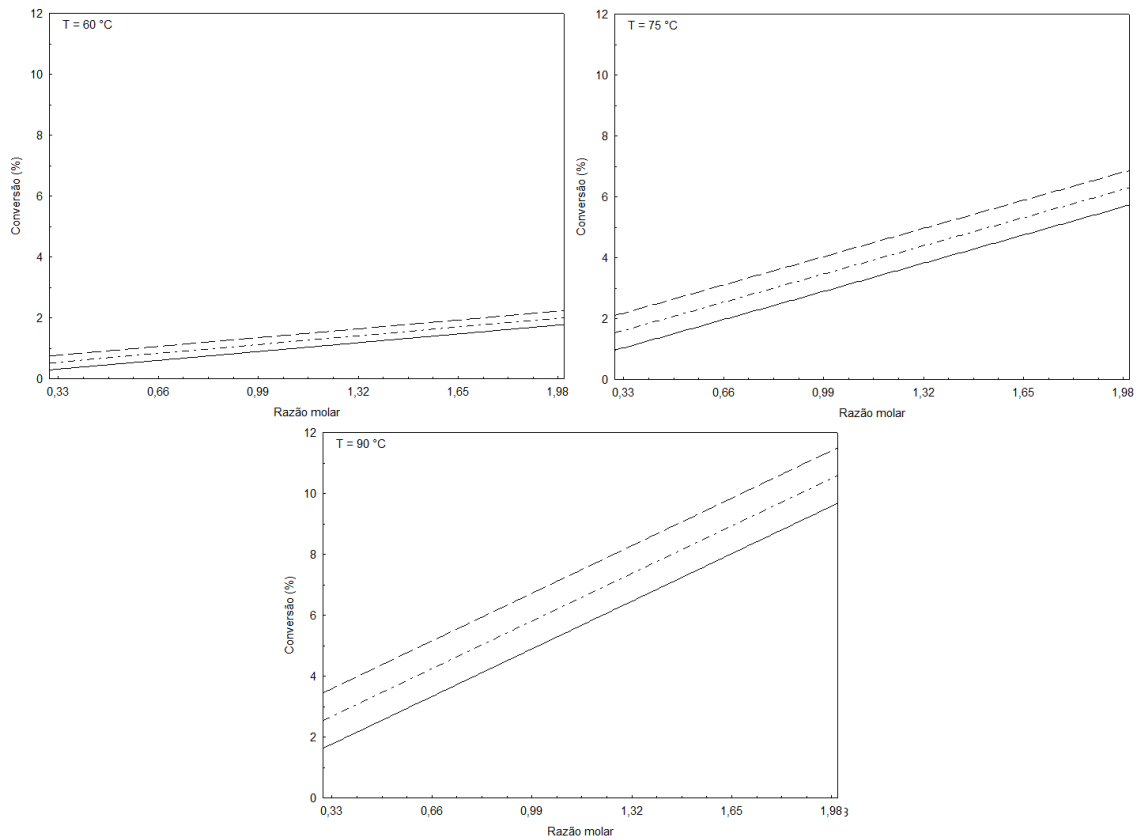
De maneira semelhante, a Figura 23 mostra a conversão em função do aumento da razão molar. Cada uma das retas representa uma temperatura de reação. À medida que a razão molar aumenta, percebe-se um crescimento na conversão. Em temperaturas elevadas, o aumento da conversão é maior. Ao contrário das curvas de nível anteriores, a inclinação das retas se mantém constante mesmo com o aumento da massa de catalisador. Essa observação confirma que a interação entre a massa de catalisador e a razão molar não é um fator significativo para o processo, como verificado na estimação dos coeficientes de regressão.

Figura 23 - Efeito da interação entre razão molar e massa de catalisador (— $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$), (- · - $T = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$), (- - $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$).



Os gráficos presentes na Figura 24 exibem a conversão em função da razão molar, onde cada uma das retas corresponde a uma massa de catalisador. A elevação na temperatura de reação proporciona um aumento intenso na inclinação das retas, o que demonstra a forte influência da interação entre temperatura e razão molar na conversão.

Figura 24 - Efeito da interação entre razão molar e temperatura (— m = 1 g), (- · - m = 4 g), (- - m = 7 g).



As curvas de nível apresentadas nas Figuras 22, 23 e 24 comprovam os resultados evidenciados no diagrama de Pareto. Verificou-se que a temperatura e a razão molar são fatores extremamente significativos para o processo, no entanto a massa de catalisador tem um efeito menor. Comparando as interações entre variáveis, foi possível visualizar que a interação entre temperatura e razão molar é a mais significativa, seguida da interação entre temperatura e massa de catalisador. Confirmou-se também que a interação entre massa de catalisador e razão molar não é significativa para o processo.

A partir dos testes de esterificação de ácido acético com isopropanol, verificou-se o desempenho do óxido de nióbio como catalisador heterogêneo para a reação. Foi comprovado que esse material é fortemente afetado pelas condições de tratamento térmico, pois sua eficiência diminui com temperaturas mais altas de calcinação, conforme observado nas técnicas de caracterização e nos testes catalíticos.

Através do modelo de difusão intrapartícula, foi possível estudar aspectos importantes, como as etapas de transferência de massa externa e interna, bem como os diferentes mecanismos cinéticos que podem ocorrer em reações catalíticas heterogêneas.

Com o planejamento de experimentos, foi proposto um modelo empírico que representa o processo como função das variáveis operacionais. Juntos, esses modelos proporcionam um melhor entendimento do processo, visando aplicações variadas, como dimensionamento, simulação e otimização da produção de acetato de isopropila.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram propostos modelos de difusão intrapartícula para predição da cinética da esterificação catalítica heterogênea de ácido acético e isopropanol. Utilizou-se óxido de nióbio comercial como catalisador nos testes reacionais. O óxido de nióbio foi calcinado em três temperaturas (150, 350 e 550 °C) e caracterizado pelas técnicas de difração de raios-X, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, fisissorção de N₂ a 77 K e microscopia eletrônica de varredura. A caracterização de acidez foi realizada pelo uso dos catalisadores na reação de decomposição de isopropanol. Investigou-se o efeito das condições de calcinação nas propriedades texturais, estrutura, morfologia e atividade catalítica do óxido de nióbio. As influências da temperatura, massa de catalisador e velocidade de agitação também foram verificadas. Uma reação de longa duração foi conduzida até o equilíbrio químico e utilizando os dados experimentais obtidos, foram estimados os parâmetros cinéticos e de adsorção, através das técnicas de otimização por enxame de partículas e mínimos quadrados não lineares. Após a estimação dos parâmetros, os modelos de difusão intrapartícula foram comparados com os dados experimentais. O método das aproximações por diferenças finitas foi aplicado para resolver as equações diferenciais parciais dos modelos. Posteriormente, foi realizado um planejamento de experimentos para verificar os efeitos das variáveis independentes (temperatura, razão molar e massa de catalisador) bem como desenvolver um modelo empírico que represente o processo.

Os difratogramas do óxido de nióbio calcinado a 150 e 350 °C apresentaram picos largos de baixa intensidade, atribuídos ao óxido de nióbio amorfo. O óxido de nióbio calcinado a 550 °C apresentou picos característicos de materiais cristalinos e demonstrou a formação da fase TT. As bandas associadas ao óxido de nióbio foram identificadas nos espectros de FTIR. Em todas as temperaturas de calcinação, o Nb₂O₅ apresentou isoterma do tipo IV, característica de materiais mesoporosos. O aumento na temperatura de calcinação provocou uma redução na área específica e volume médio de poros dos catalisadores.

Os óxidos calcinados a 150 e 350 °C apresentaram atividades catalíticas semelhantes; no entanto, quando calcinado a 550 °C sua atividade foi desprezível na reação. Os resultados dos testes de esterificação mostraram um crescimento na conversão com o aumento da temperatura de reação e massa de catalisador.

A resistência à transferência de massa externa pode ser desprezada, uma vez que não foi observada diferença na conversão do ácido acético com o aumento da velocidade de agitação. O modelo LHHW apresentou melhor ajuste aos dados experimentais do que os modelos PH e ER. Os valores dos parâmetros cinéticos são semelhantes aos encontrados na literatura.

Através da análise dos testes de esterificação realizados no planejamento de experimentos, observou-se um aumento linear na conversão, ao longo do tempo, correspondente a uma cinética de reação de ordem zero. Também foi desenvolvido um modelo empírico correlacionando a conversão com as variáveis operacionais. De acordo com o diagrama de Pareto, a temperatura é a variável mais significativa, seguida pela razão molar, interação entre temperatura e razão molar, massa de catalisador e interação entre temperatura e massa de catalisador. Os grandes efeitos da temperatura, razão molar e da interação entre temperatura e razão molar foram confirmados pelos gráficos do modelo empírico em função das variáveis operacionais.

O desenvolvimento deste trabalho trouxe contribuições para o estudo de modelos de difusão intrapartícula em reações catalíticas heterogêneas, pouco abordados pela literatura, bem como na análise dos efeitos das variáveis operacionais na esterificação de ácido acético com isopropanol. Em trabalhos futuros, as seguintes sugestões podem ser investigadas:

- Verificar outras possibilidades dentro dos mecanismos Eley-Rideal e Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson, que considerem as etapas de adsorção e dessorção como limitantes;
- Estudar a influência da granulometria do catalisador na transferência de massa;
- Avaliar a utilização de outros catalisadores heterogêneos em esterificação de ácido acético e isopropanol incluindo a análise dos efeitos da difusão interna.

6. REFERÊNCIAS

- AKYALÇIN, S.; ALTIOKKA, M. R. Kinetics of esterification of acetic acid with 1-octanol in the presence of Amberlyst 36. **Applied Catalysis A: General**. v. 429, p. 79 - 84, 2012.
- ALTIOKKA, M. R.; ÇITAK, A. Kinetics study of esterification of acetic acid with isobutanol in the presence of amberlite catalyst. **Applied Catalysis A: General**. v. 239, p. 141 - 148, 2003.
- ALVES, A. R.; DOS REIS COUTINHO, A. The evolution of the niobium production in Brazil. **Materials Research**, v. 18, n. 1, p. 106–112, 2015.
- BASU S.; PRADHAN N. C. Kinetics of acetone hydrogenation for synthesis of isopropyl alcohol over Cu-Al mixed oxide catalysts. **Catalysis Today**. v. 348, p. 118-126, 2020.
- BHORODWAJ, S. K.; DUTTA, D. K. Heteropoly acid supported modified Montmorillonite clay: An effective catalyst for the esterification of acetic acid with sec-butanol. **Applied Catalysis A: General**. v. 378, n. 2, p. 221–226, 2010.
- BLAGOV, S., PARADA, S., BAILER, O., MORITZ, P., LAM, D., WEINAND, R., HASSE, H. Influence of ion-exchange resin catalysts on side reactions of the esterification of n-Butanol with acetic acid. **Chemical Engineering Science**, v. 61, n. 2, p. 753–765, 2006.
- BRAGA, VALDEILSON S.; BARROS, IVONEIDE C.L.; GARCIA, FILLIPE A.C.; DIAS, SÍLVIA C.L.; DIAS, JOSÉ A. Esterification of acetic acid with alcohols using supported niobium pentoxide on silica-alumina catalysts. **Catalysis Today**. v. 133-135, n. 1-4, p. 106-112, 2008.
- BRUZIQUESI, C. et al. Nióbio: um elemento químico estratégico para o brasil. **Química Nova**, v. 42, n. 10, p. 1184–1188, 2019.
- COLEMAN, T. F.; LI, Y. An interior trust region approach for nonlinear minimization subject to bounds. **SIAM Journal on Optimization**, v. 6, n. 2, p. 418–445, 1996.
- DA CONCEIÇÃO, L. R. V. et al. Solid acid as catalyst for biodiesel production via simultaneous esterification and transesterification of macaw palm oil. **Industrial Crops and Products**, v. 89, p. 416–424, 2016.
- DE SILVA, E. C. L.; BAMUNUSINGHA, B. A. N. N.; GUNASEKERA, M. Y. Heterogeneous Kinetic Study for Esterification of Acetic Acid with Ethanol. **Engineer: Journal of the Institution of Engineers**, Sri Lanka, v. 47, n. 1, p. 9, 2014.
- DIMIAN, A. C.; KISS, A. A. Novel energy efficient process for acetic acid production by methanol carbonylation. **Chemical Engineering Research and Design**. v. 159, p. 1 - 12, 2020.
- ELEY, D. D.; RIDEAL, E. K. Parahydrogen Conversion on Tungsten. **Nature**, v. 146, n. 3699, p. 401–402, 1940.
- ERIK, M.; PEDERSEN, H.; PEDERSEN, M. E. H. Good parameters for particle swarm optimization. **Technical Report HL1001, Hvas Laboratories**, v. HL1001, p. 1–12, 2010.
- FISCHER E.; SPEIER A. Darstellung der Ester. **Ber. Dtsch. Chem. Ges.** v. 28, n. 3, p. 3252–3258, 1895.
- FORNI, L. Mass and heat transfer in catalytic reactions. **Catalysis Today**, v. 52, n. 2–3, p. 147–152, 1999.
- GANGADWALA, J., MANKAR, S., MAHAJANI, S., KIENLE, A., STEIN, E. Esterification

of acetic acid with butanol in the presence of ion exchange resins as catalysts. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 42, p. 2146–2155, 2003.

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.

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.

HASSAN et al.; Synthesis of dimerate esters by solvent-free method. **Journal of Oil Palm Research**, v. 29, p. 110 - 119, 2017.

HOUGEN, O. A.; WATSON, K. M. Solid catalysts and Reaction rates. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 35, n. 5, p. 529–541, 1943.

IIZUKA, T.; FUJIE, S.; USHIKUBO, T.; CHEN, Z.; TANABE, K. Esterification of acrylic acid with methanol over niobic acid catalyst. **Applied Catalysis**, v. 28, n. 8, p. 1–5, 1986.

JAGADEESHBABU, P. E.; SANDESH, K.; SAIDUTTA, M. B. Kinetics of Esterification of Acetic Acid with Methanol in the Presence of Ion Exchange Resin Catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 12, p. 7155–7160, 2011.

JAGADEESHBABU, P. E.; SANDESH, K.; SAIDUTTA, M. B. Kinetics of esterification of acetic acid with methanol in the presence of ion exchange resin catalysts. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 12, p. 7155–7160, 2011.

KENNEDY J.; EBERHART R. Particle swarm optimization. **Proceedings of ICNN'95 - International Conference on Neural Networks**, v. 4, p. 1942-1948, 1995.

KRZYŻYŃSKA, B., MALAIKA, A., PTASZYŃSKA, K., TOLIŃSKA, A., KIRSZENSZTEJN, P., & KOZŁOWSKI, M. Modified activated carbons for esterification of acetic acid with ethanol. **Diamond and Related Materials**, v. 101, p. 107608, 2020.

KUILA, U.; PRASAD, M. Specific surface area and pore-size distribution in clays and shales. **Geophysical Prospecting**, v. 61, n. 2, p. 341–362, 2013.

LEBARBIER, V., HOUALLA, M., & ONFROY, T. New insights into the development of Brønsted acidity of niobic acid. **Catalysis Today**, v. 192, n. 1, p. 123–129, 2012.

LEE, M. J.; WU, H. T.; LIN, H. M. Kinetics of catalytic esterification of acetic acid and amyl alcohol over dowex. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 39, n. 11, p. 4094–4099, 2000.

LIU, S. Chemical Reactions on Solid Surfaces. In: **Bioprocess Engineering**. Elsevier, 2017. p. 375–450.

LIU, Y., LIU, J., YAN, H., ZHOU, Z., & ZHOU, A. Kinetic Study on Esterification of Acetic Acid with Isopropyl Alcohol Catalyzed by Ion Exchange Resin. **ACS Omega**, v.4, n. 21, p. 19462–19468, 2019.

LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN, J. G. Effect of carbon chain length on esterification of carboxylic acids with methanol using acid catalysis. **Journal of Catalysis**, v. 243, p. 221 - 228, 2006.

- 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.
- MEKALA, M.; THAMIDA, S. K.; GOLI, V. R. Pore diffusion model to predict the kinetics of heterogeneous catalytic esterification of acetic acid and methanol. **Chemical Engineering Science**, v. 104, p. 565–573, 2013.
- MEZURA-MONTES, E.; COELLO COELLO, C. A. Constraint-handling in nature-inspired numerical optimization: Past, present and future. **Swarm and Evolutionary Computation**, v. 1, n. 4, p. 173–194, 2011.
- MITRAN, G.; YUZHAKOVA, T.; POPESCU, I.; MARCU, I. Study of the esterification reaction of acetic acid with n-butanol over supported WO₃ catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 396, p. 275–281, 2015.
- NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. P. F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. **Progress in Materials Science**, v. 80, p. 1–37, 2016.
- NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 12, p. 3603–3624, 1999.
- PAL, P.; NAYAK, J. Acetic Acid Production and Purification: Critical Review Towards Process Intensification. **Separation and Purification Reviews**, v. 46, n. 1, p. 44 - 61, 2017.
- PANJAPAKKUL, W.; EL-HALWAGI, M. M. Technoeconomic Analysis of Alternative Pathways of Isopropanol Production. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 8, p. 10260–10272, 2018.
- RIEMENSCHNEIDER, W.; BOLT, H. M. Esters, Organic. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Wiley, 2005.
- SAHU, A.; PANDIT, A. B. Kinetic Study of Homogeneous Catalyzed Esterification of a Series of Aliphatic Acids with Different Alcohols. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 8, p. 2672–2682, 2019.
- SAKAMURI, R. Esters, Organic. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, v. 10, n. 1, 2003.
- SCHÄFER, H.; GRUEHN, R.; SCHULTE, F. The Modifications of Niobium Pentoxide. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 5, n. 1, p. 40–52, 1966.
- SCHIESSER, W.E., 1991. **The Numerical Method of Lines: Integration of Partial Differential Equations**. Academic Press, Inc., San Diego.
- SCHMAL, M. **Heterogeneous Catalysis and its Industrial Applications**. Cham: Springer International Publishing, 2016.
- ŞİMŞEK, V., ŞAHİN, S. Characterization and catalytic performance evaluation of a novel heterogeneous mesoporous catalyst for methanol–acetic acid esterification. **Journal of Porous Materials**, v. 26, n. 6, p. 1657–1665, 2019.
- SKRODCZKY, K. et al. Niobium pentoxide nanomaterials with distorted structures as efficient acid catalysts. **Communications Chemistry**, v. 2, n. 1, p. 1–11, 2019.
- SOUZA, P. R.; DOTTO, G. L.; SALAU, N. P. G. Detailed numerical solution of pore volume and surface diffusion model in adsorption systems. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 122, p. 298–307, 2017.

STURT, N. R. M.; VIEIRA, S. S.; MOURA, F. C. C. Catalytic activity of sulfated niobium oxide for oleic acid esterification. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 102866, 2019.

TAN, Y.H.; DAVIS, J.A.; FUJIKAWA, K.; GANESH, N.V.; DEMCHENKO, A.V.; STINE, K.J. Surface area and pore size characteristics of nanoporous gold subjected to thermal, mechanical, or surface modification studied using gas adsorption isotherms, cyclic voltammetry, thermogravimetric analysis, and scanning electron microscopy. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 14, p. 6733–6745, 2012.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A.V.; OLIVIER, J.P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

TREJO, F. et al. Hydrotreating catalysts on different supports and its acid-base properties. **Fuel**, v. 100, p. 163–172, 2012.

TUREK, W.; HABER, J.; KROWIAK, A. Dehydration of isopropyl alcohol used as an indicator of the type and strength of catalyst acid centres. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 3, p. 823–827, 2005.

WEISZ, P. B.; PRATER, C. D. Interpretation of Measurements in Experimental Catalysis. **Advances in Catalysis**, v. 6, p. 143–196, 1954.

WILKE, C. R.; CHANG, P. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. **AIChE Journal**, v. 1, n. 2, p. 264–270, 1955.

Y.H. Tan, J.A. Davis, K. Fujikawa, N.V. Ganesh, A.V. Demchenko, K.J. Stine, Surface area and pore size characteristics of nanoporous gold subjected to thermal, mechanical, or surface modification studied using gas adsorption isotherms, cyclic voltammetry, thermogravimetric analysis, and scanning electron microscopy, **J. Mater. Chem.** v. 22, p. 6733–6745, 2012.

YUE, Y.; LIU, H.; ZHOU, Y.; BAI, Z.; BAO, X. Pure-phase zeolite beta synthesized from natural aluminosilicate minerals and its catalytic application for esterification. **Applied Clay Science**. v. 126, p. 1–6, 2016.

ZIOLEK, M. Niobium-containing catalysts - The state of the art. **Catalysis Today**, v. 78, n. 1–4, p. 47–64, 2003.