1 – INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO DO ESTUDO

O etanoato de 2-butoxietila, conhecido no Brasil pelo nome comercial de acetato de butilglicol, é um liquido incolor de odor suave. Possui alto ponto de ebulição em relação a outros solventes, baixa solubilidade em água e alta solubilidade em alcoóis, cetonas, aldeídos, éteres, glicóis e éteres glicólicos, (STOYE, FREITAG; 1998).

O acetato de butilglicol, assim como outros acetatos glicólicos e éteres glicólicos, é empregado em formulações de fluidos de limpeza, tintas, revestimentos e coalescentes. A aplicação mais importante do acetato de butilglicol é no segmento de revestimentos. Sua função é melhorar o brilho de revestimentos curados em temperaturas entre 150 e 200°C. Para esta finalidade, a baixa volatilidade e o alto poder de solvência são características importantes.

A Figura 1 indica a distribuição das principais aplicações do acetato de butilglicol.



Figura 1 – Principais usos do acetato de butilglicol – Adaptado de THE DOW CHEMICAL COMPANY, 2007

O acetato de butilglicol também é utilizado para formulações de tintas para flexografia, tinturas e tintas de impressão para couro e têxteis, (BASF, 2008).

Os acetatos dos éteres glicólicos são produzidos em escala industrial a partir da reação de esterificação entre o éter glicólico e o ácido acético. A Figura 2 mostra de

forma esquemática a produção dos acetatos de éteres glicólicos (ATLANTIC RICHFIELD COMPANY, 1985); (UNION CARBIDE CHEMICALS & PLASTICS TECHNOLOGY CORPORATION, 1997); (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY, 1993); (OXITENO S/A, INDÚSTRIA E COMÉRCIO, 2011):



Figura 2 – Diagrama do processo de produção de acetatos de éteres glicólicos

Os acetatos de etila e butila são produzidos em larga escala por esterificação do álcool correspondente, em processo análogo ao da Figura 2, podendo também ser obtidos a partir de reações de transesterificação com emprego do processo de destilação reativa.

A maioria das aplicações industriais da destilação reativa são em reações de esterificação, como o reconhecido processo da Eastman Chemical Co.'s para síntese do acetato de metila. Com a tecnologia da destilação reativa, a Eastman Chemical reduziu em quatro vezes o custo de investimento (custo fixo) e energia (custo variável). Outros casos de sucesso da aplicação da destilação reativa em processo industriais são na produção de éter de éteres terciários. (SUNDMACHER; KIENLE, 2002)

Este trabalho propõe a obtenção do acetato de butilglicol (AEBMEG, acetato do éter butílico do monoetilenoglicol) a partir da reação entre acetato de etilglicol (AEEMEG, acetato do éter etílico do monoetilenoglicol) e butilglicol (EBMEG, éter butílico do monoetilenoglicol). A reação estudada é de interesse particular de fabricantes de acetato de etilglicol e de acetato de butilglicol que produzem ambos os acetatos em campanhas em uma única unidade de esterificação. São comuns unidades

industriais contínuas de esterificação que operam em campanhas, alternando a produção de diferentes ésteres glicólicos.

Considerando-se a destilação reativa termodinamicamente viável e economicamente vantajosa em relação ao processo convencional de produção de acetatos glicólicos (via esterificação), a produção do acetato de butilglicol por este processo pode ser integrada a uma unidade de esterificação que produza acetato de etilglicol, conforme esquema da Figura 3.



Figura 3 – Esquema hipotético da produção de acetato de butilglicol via destilação reativa (destaque em vermelho), integrada à unidade produtiva de acetato de etilglicol

É desconhecida a aplicação industrial de reações de transesterificação entre acetatos glicólicos e éteres glicólicos em processos de destilação reativa na produção em escala industrial de acetatos de éteres glicólicos.

A produção simultânea dos acetatos de etilglicol e butilglicol indicada no esquema da Figura 3 tem como principais vantagens e motivações:

 Eliminação ou redução dos tempos de set-up em unidades de ésteres glicólicos que operam em campanhas, a partir da instalação de um único equipamento (coluna de destilação reativa). O emprego da destilação reativa pode resultar em uma redução de consumo de energia. - Possível redução de subprodutos pesados na produção do acetato de butilglicol via transesetrificação. O meio reacional da reação de transesterificação proposta para a obtenção do acetato de butilglicol é mais brando em relação à rota de esterificação direta, onde a presença do ácido acético pode aumentar a geração de subprodutos.

 A utilização do óxido de nióbio como catalisador evita processos corrosivos decorrentes de uso de ácidos minerais e sulfônicos, frequentemente utilizados para reações de esterificação. O uso de catalisadores heterogêneos reduz significativamente a contaminação do produto final e facilita sua purificação.

2 – OBJETIVOS

2.1 – Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi estudar uma nova rota de obtenção do etanoato de 2-butoxietila (AEBMEG) a partir da reação de transesterificação entre etanoato de 2-etoxietila (AEEMEG) e o 2-butoxietanol (EBMEG), catalisada com óxido de nióbio.

2.2 – Objetivos específicos

Para atingir o objetivo geral, foram realizados:

 a) Experimentos preliminares, a fim de se constatar a formação do produto de interesse a partir da reação proposta.

b) Ensaios exploratórios aplicando-se a técnica de planejamento de experimentos (*Design of Experiments, DOE*), para avaliação da influência da temperatura, da catálise, da agitação e da composição inicial do meio reacional no resultado de conversão do reagente limitante.

c) Ensaios em condições mais favoráveis de conversão do reagente limitante, de acordo com os resultados obtidos com o planejamento de experimental.

 d) Experimentos para obtenção dos parâmetros do modelo de atividade, para cálculo das constantes cinéticas e de equilíbrio de reação a partir das atividades dos componentes.

 e) Ensaios para estimativa da constante de equilíbrio da reação em diversas temperaturas.

f) Proposta de modelo cinético da reação, conforme equações 56 e 57.

3 – REVISÃO DA LITERATURA

3.1 – Produção de acetatos de éteres glicólicos

O etanoato de 2-butoxietila é conhecido e comercializado com diversos nomes e siglas. A Tabela 1 mostra os principais sinônimos em inglês e português do acetato de butilglicol:

Denominação	Observações
Etanoato de 2-butoxietila	Nome IUPAC
Acetato de Butilglicol	Nome comercial utilizado no Brasil ⁽¹⁾
AEBMEG	Sigla em português para Acetato de Éter Butílico do Monoetilenoglicol ⁽¹⁾
EGBEA	Sigla em inglês para Ethylene Glycol Butyl Ether Acetate
Butyl CELLOSOLVE [™]	Nome comercial "DOW CHEMICAL COMPANY" (2)
(1) OXITENO S/A INDÚSTRI	A E COMÉRCIO, 2011

Tabela 1 – Nomes, sinônimos e siglas do acetato de butilglicol

(2) THE DOW CHEMICAL COMPANY, 2007

As principais propriedades físicas do etanoato de 2-butoxietila e dos outros compostos envolvidos neste estudo estão indicadas no item 3.7 deste estudo.

O acetato de butiliglicol (AEBMEG) é obtido em escala industrial a partir da reação de esterificação entre o éter butílico do monoetilenoglicol (EBMEG) e o ácido acético:



O EBMEG, por sua vez, é obtido a partir da reação entre óxido de etileno e nbutanol:



Os éteres obtidos da reação entre epóxidos (como, por exemplo, o óxido de etileno) e alcoóis são chamados de éteres glicólicos. Os éteres glicólicos são, em sua maioria, derivados do óxido de etileno ou óxido de propileno. No primeiro caso, são comercialmente chamados de éteres glicólicos da série E; no segundo caso, éteres glicólicos da série P. Os éteres mais comuns da série E são os derivados do butanol e etanol. A mesma classificação é dada aos acetatos derivados de cada éter glicólico, chamados de ésteres glicólicos. Os éteres glicólicos da série E têm usos e aplicações semelhantes aos acetatos da mesma série. No ano de 2004, a capacidade global da indústria de éteres e acetatos glicólicos da série E, incluindos se o AEBMEG, foi de 952.000 toneladas (THE DOW CHEMICAL COMPANY, 2007).

A empresa EASTMAN KODAK COMPANY (1972) propôs a obtenção de acetatos glicólicos, particularmente os de alto ponto de ebulição, a partir da reação de transesterificação entre éteres glicólicos e acetatos de alcoóis alifáticos saturados de cadeia pequena, entre 1 e 4 carbonos.

A empresa BP CHEMICALS LIMITED (2001) propôs um processo contínuo para a produção simultânea de dois ou mais acetatos a partir de reações de transesterificação entre acetatos de alcoóis alifáticos e éteres glicólicos. As reações ocorrem simultaneamente em um mesmo reator ou zona catalítica de uma coluna destilação. A mistura reacional é alimentada em uma série de colunas de destilação para recuperação de reagentes, catalisador e purificação dos produtos.

Não foram encontradas informações na literatura sobre a reação de transesterificação entre acetatos glicólicos e éteres glicólicos, representados neste estudo pelo AEEMEG e EBMEG, respectivamente. A reação proposta e avaliada neste estudo para a produção de AEBMEG pode ser expressa de duas maneiras, a saber:



Na reação estudada a), R_1 é um radical etila (- C_2H_5) do acetato glicólico. Na reação de transesterificação, o radical R_1 é substituído pelo radical R_2 do éter glicólico, que no caso estudado é um radical butila (- C_4H_9). Na reação avaliada, *m* e *n* são iguais a 1.

DAVIES e JEFFREYS (1973) aplicaram o processo de destilação reativa para a obtenção do acetato de etila a partir da reação de transesterificação entre etanol e acetato de butila. Outro exemplo da aplicação da destilação reativa na produção de acetatos é o estudo de HE et al. (2009), que descreve experimentos e simulações do processo de destilação reativa para produção de acetato de butila a partir da reação de transesterificação entre acetato de metila e butanol.

A destilação reativa é a combinação do processo unitário de reação e da operação unitária de destilação em um único equipamento. Esta combinação tem vantagens em relação ao processo convencional da etapa de reação seguida da etapa de destilação em equipamentos distintos. As principais vantagens são maior seletividade, aumento de conversão e maior utilização do calor de reação, melhor controle de temperatura. Desta forma, a destilação reativa é aplicada em separações difíceis, podendo também ser empregada para se evitar a formação de azeótropos (SINGH et al., 2005). Devido ao seu alto potencial para intensificação de processos, a destilação reativa tem despertado crescente interesse não só no meio industrial, mas também no meio acadêmico. O interesse na destilação reativa é especificamente maior para reações termodinamicamente limitadas (equilíbrio químico), pois permite altas conversões, redução de custos de investimento (equipamentos) e de custos operacionais. A Figura 4 é um esquema hipotético da produção de acetato de butilglicol pela reação proposta a partir do processo de destilação reativa:



Figura 4 - Esquema hipotético da produção de acetato de butilglicol via destilação reativa

No esquema hipotético da Figura 3, o reagente mais volátil (AEEMEG) é alimentado no fundo do leito reativo em fase vapor e o reagente menos volátil (EBMEG) é alimentado na fase líquida no topo do leito reativo (2). O éter glicólico gerado na reação de transesterificação é purificado no leito de retificação (1) e retirado como produto de topo da coluna de destilação reativa (EEMEG); o éster glicólico é purificado no leito de esgotamento (3) e retirado como produto de fundo (AEBMEG).

Como catalisador da reação estudada, utilizou-se o óxido de nióbio hidratado (Nb₂O₅·nH₂O), também chamado de pentóxido de nióbio ou ácido nióbico, na forma de pó com granulometria superior a 100 mesh, o que corresponde a partículas de diâmetro inferior a 0,152 mm. O óxido de nióbio tem alta acidez em sua superfície, sendo amplamente utilizado como um catalisador sólido ácido (TANABE, 2003). A escolha do óxido de nióbio é conveniente para o processo de destilação reativa, pois não existe contaminação dos produtos e subprodutos com o catalisador e por tratar-

se de um sólido que pode ser suportado em peças de recheio estruturado ou randômico, conforme descrito por SUNDMACHER (2002). Outra vantagem do óxido de nióbio, assim como outros catalisadores sólidos, é a sua alta seletividade.

3.2 – Termodinâmica das reações químicas

A energia de Gibbs (G) permite avaliar dois aspectos de uma reação química: a espontaneidade e a viabilidade termodinâmica. A espontaneidade é caracterizada pela formação do produto desejado em determinadas condições de pressão e temperatura e a viabilidade pela formação de quantidade significativa de produto. Uma reação química pode ser termodinamicamente viável, mas limitada em sua velocidade pela cinética química. Por outro lado, a reação pode ocorrer rapidamente, porém com um baixo rendimento; neste caso, a reação é termodinamicamente limitada.

HOUGEN e WATSON (1943) classificaram a viabilidade termodinâmica das reações químicas de acordo com os valores das variações da energia de Gibbs:

ΔG (cal/mol.g)	Viabilidade
ΔG < 0	Reação é possível.
10000 > ∆G > 0	Reação de realização duvidosa, mas justifica estudos adicionais.
∆G > 10000	Reação é muito desfavorável, factível somente em circunstâncias especiais.

Tabela 2 - Viabilidade termodinâmica das reações químicas - HOUGEN e WATSON, 1947

Para um sistema multicomponente, a equação da energia de Gibbs na forma diferencial é dada por:

$$d(nG) = (nV_m)dP - (nS)dT$$
(1)

onde n é número de mols do sistema, P é a pressão, S é a entropia, T é a temperatura e V_m o volume molar.

A variação da energia de Gibbs para um sistema fechado e não reativo, com pressão e temperatura constantes, deve ser igual a zero (sistemas reversíveis) ou menor que zero (sistemas irreversíveis).

$$d(G)_{P,T} \le 0 \quad (2)$$

A expressão (2) é derivada da combinação das 1ª e 2ª leis da termodinâmica e mostra que os processos irreversíveis que ocorrem à temperatura e pressão constantes, caminham para a direção em que a energia de Gibbs diminui (variação negativa). Em um sistema reativo, se uma mistura de componentes não está em equilíbrio, a reação química entre estas espécies ocorrerá de modo a diminuir a energia de Gibbs do sistema.

A Figura 5 mostra um diagrama esquemático da variação da energia de Gibbs do sistema em função da coordenada de reação (ϵ). A coordenada de reação é uma variável que caracteriza a extensão de uma reação química, mostrando seu andamento na conversão de reagentes para produtos. O potencial energético e a energia de Gibbs de um sistema reativo são normalmente representados graficamente em função da coordenada de reação.



Figura 5 – Energia de Gibbs em função de ε – Adaptado de SMITH; VAN NESS e ABBOTT, 2001

A coordenada de reação, ε, é função da composição do sistema e do progresso da reação:

$$dn_i = v_i d\epsilon$$
 (3)

onde v_i é o coeficiente estequiométrico do componente i na reação.

Para um sistema multicomponente, a parcela da variação da energia de Gibbs referente à variação de composição é, por definição, chamada de potencial químico (µ_i):

$$\mu_{i} \equiv \sum_{i} \left[\frac{\partial (nG)}{\partial n_{i}} \right]_{T,P,n_{j}} \cdot dn_{i}$$
 (4)

Uma propriedade termodinâmica molar parcial M qualquer do componente i (M_i) é, por definição igual a:

$$\bar{M}_{i} \equiv \sum_{i} \left[\frac{\partial (nM)}{\partial n_{i}} \right]_{T,P,n_{j}} \cdot dn_{i}$$
 (5)

Combinando-se a equação (5) com a equação (4), conclui-se que o potencial químico do componente i é igual à energia de Gibbs parcial do componente i na mistura (\bar{G}_i):

$$\mu_i = \bar{G}_i$$
 (6)

A energia de Gibbs pode ser expressa, à temperatura constante, pela simplificação da equação (1) (SMITH; VAN NESS, 1987):

$$dG^{ig} = RTdInP$$
 (7)

A equação (7) é válida para gases ideais. Para um sistema real, a pressão é substituída pela variável fugacidade, que leva em consideração os desvios de nãoidealidade:

$$dG = RT \cdot dlnf$$
 (8)

Aplicando-se a equação (8) para um componente i não-ideal, tem-se:

$$dG_i = RT \cdot dlnf_i \qquad (9)$$

A integração da equação (9) tomando-se como condições de contorno a temperatura do estado padrão (referência) e temperatura da mistura (constante), resulta na expressão:

$$\mu_{i} - \bar{G_{i}^{o}} = RT \ln \left(\frac{f_{i}}{f_{i}^{o}}\right)$$
(10)

Sendo a razão $\frac{f_i}{f_i^o}$ definida como atividade da espécie i em solução, tem-se:

$$\frac{f_i}{f_i^o} \equiv a_i \qquad (11)$$

$$\mu_i - \overline{G_i^o} = RT \ln a_i$$
 (12)

A fim de se expressar a energia de Gibbs em sistemas reativos em função das derivadas de pressão, temperatura e coordenada de reação, combinou-se as equações (1), (2) e (4):

$$d(nG) = nV_{m} \cdot dP - nS \cdot dT + \sum_{i} v_{i} \mu_{i} d\epsilon$$
(13)

Considerando-se um sistema reativo em equilíbrio, a equação (13) reduz-se a:

$$\sum_{i} v_{i} \mu_{i} = 0 \qquad (14)$$

Combinando-se a equação (14) com a equação (12), tem-se:

$$\prod (a_i)^{v_i} = K_a$$
 (15)

onde K_a, chamado de constante de equilíbrio da reação é, por definição:

$$K_{a} \equiv exp\left(\frac{-\sum v_{i}G_{i}^{o}}{RT}\right)$$
(16)

K_a expressa a constante de equilíbrio da reação, em função das atividades dos componentes da mistura.

Utilizando-se os coeficientes de atividades (γ), a constante de equilíbrio (K_a) é expressa por:

$$K_{a} = \prod a_{i}^{v_{i}} = \prod x_{i}^{v_{i}} \times \prod \gamma_{i}^{v_{i}} = \prod C_{i}^{v_{i}} \times \prod \gamma_{i}^{v_{i}}$$
(17)

onde x_i é a fração molar, C_i é a concentração molar (mol/L) e γ_i é o coeficiente de atividade do componente i na fase líquida da mistura.

Para soluções ideais, a constante de equilíbrio (K_c) é expressa em função das concentrações ou frações molares:

$$K_{c} = \prod C_{i}^{v_{i}} \quad (18)$$

O efeito da temperatura na constante de equilíbrio é expresso pela equação 19. Esta relação, conhecida como equação de Van't Hoff, é demonstrada por de SMITH, VAN NESS e ABBOTT (2001) a partir da derivada de (G/RT):

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2}$$
(19)

onde ∆H° é a variação de entalpia de reação no estado padrão.

A equação 19 mostra a relação entre a temperatura e a constante de equilíbrio. Se Δ H° é negativa, isto é, se a reação é exotérmica, a constante de equilíbrio diminui quando a temperatura aumenta. De modo contrário, quando a reação é endotérmica, a constante de equilíbrio aumenta com o aumento da temperatura.

Assumindo-se que a entalpia de reação no estado padrão (Δ H°) é independente da temperatura, a integração da equação de T₁ a T₂ como condições de contorno, resulta na forma integrada da equação de Van't Hoff:

$$\ln K(T_{2}) = \ln K(T_{1}) - \frac{\Delta H^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T_{2}} - \frac{1}{T_{1}}\right)$$
(20)

A equação (20) considera que a variação da entalpia de reação no estado padrão (ΔH°) é independente da temperatura e, como consequência, a relação entre ln(K) e 1/T é representada por uma reta. Esta hipótese deve ser aplicada somente para intervalos pequenos de temperatura (SMITH, VAN NESS e ABBOTT, 2001).

A rigor, a entalpia de reação no estado padrão é função da temperatura, conforme a equação 21, onde △H° é a variação de entalpia de reação no estado padrão inicial (SMITH, VAN NESS e ABBOTT, 2001):

$$\Delta H^{\circ} = \Delta H_{0}^{\circ} + R \int_{T_{0}}^{T} \frac{\Delta C_{P}^{\circ}}{R} dT \quad (21)$$

A equação 20 desconsidera a contribuição do termo $R\int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_p^{\circ}}{R} dT$ na variação de entalpia de reação no estado padrão, conforme mostrado na equação 21. Neste

trabalho, a variação da entalpia de reação no estado padrão será considerada independente da temperatura, conforme equação 20.

3.3 – Modelagem matemática das reações químicas catalisadas por sólidos

O mecanismo completo de uma reação com catálise heterogênea é composto de sete etapas sequenciais (FOGLER, 1999):

1) Transferência de massa dos regentes da fase líquida para a superfície externa da partícula de catalisador.

2) Difusão de reagentes na partícula de catalisador.

- 3) Adsorção dos reagentes.
- 4) Interação (reação) dos reagentes na superfície do catalisador.
- 5) Dessorção dos produtos de reação da partícula de catalisador.

6) Difusão dos produtos de reação no meio.

7) Transferência de massa dos produtos da superfície externa do catalisador para a fase fluída.

As leis de velocidade em catálise heterogênea raramente seguem modelos de lei de potência e, portanto, a formulação dos modelos neste caso é inerentemente mais difícil. (FOGLER, 1999)

As etapas 1, 2, 6 e 7 são fenômenos físicos governados pelas leis da convecção e difusão: o fluxo de uma espécie é proporcional ao seu gradiente de concentração. As etapas 3, 4 e 5 envolvem fenômenos químicos. O processo de dessorção (etapa 5) é o processo inverso da adsorção (etapa 3). Para catalisadores não-porosos, as etapas 2 e 6, referentes a difusão de produtos e reagentes no interior do catalisador, não ocorrem.

A adsorção é um fenômeno de superfície em que as moléculas de um líquido ou de um gás se fixam na superfície de um sólido ou de um líquido. As moléculas que se ligam à superfície são chamadas de adsorbatos e as superfícies nas quais estas moléculas se ligam são chamadas de substâncias adsorventes.

O termo adsorção foi proposto em 1881 por Kaiser, a fim de diferenciar este fenômeno de outro, o da absorção (MASEL, 1996). Ambos os fenômenos são processos de sorção; o que os diferencia é que, na adsorção, o processo ocorre somente na superfície do sólido ou líquido e, na absorção, o processo ocorre em toda sua extensão. Desta forma, em 1891, Kaiser, seguido de Paul Sabatier em 1906, defenderam a hipótese de que o processo de adsorção é um fenômeno de superfície e a quantidade de gás adsorvida depende da área superficial do sólido (MASEL, 1996).

Nos anos de 1912 a 1918, Irving Langmuir deu continuidade às pesquisas de Paul Sabatier, realizando estudos de adsorção de oxigênio e hidrogênio em superfícies de metais. Langmuir foi responsável pela primeira modelagem matemática fenomenológica do processo de adsorção. BRUNAUER, EMMETT e TELLER (1938) propuseram um modelo de adsorção em múltiplas camadas, que é importante não só do ponto de vista teórico, mas também de grande importância prática. O modelo por eles proposto permite a medida da área da superfície do adsorvente (método BET, nome dado a partir das iniciais de seus criadores) e da energia envolvida no processo de adsorção.

Em 1931, a natureza da ligação entre adsorbato e adsorvente foi investigada por Hugh Taylor, que sugeriu a distinção entre dois tipos de adsorção: química (ou quimissorção) onde existe uma ligação química entre adsorbato e adsorvente, e física (ou fisissorção) onde não existe ligação química.

MASEL (1996) ressalta que nem sempre é possível discriminar o processo de adsorção em um dos dois casos propostos por Taylor: as moléculas adsorvidas frequentemente se deformam e têm os comprimentos de suas ligações alterados; mas, ainda assim, não formam ligações químicas com a superfície ou têm suas ligações químicas quebradas. O mesmo autor ainda propôs uma interpretação mais moderna dos dois tipos de adsorção: na fisissorção, a molécula adsorvida não sofre

nenhuma alteração significante na sua estrutura eletrônica; já na quimissorção, a estrutura eletrônica da molécula é alterada de forma significativa.

Na fisissorção, as forças de van der Waals e as forças eletrostáticas unem a molécula de reagente à superfície do catalisador. A energia envolvida no processo de fisissorção é de aproximadamente 2 a 10 kcal/mol para moléculas simples. A fisissorção é também caracterizada pela reversibilidade e baixa seletividade.

No fenômeno da quimissorção, as ligações entre as moléculas de reagentes e o catalisador são como ligações covalentes, exceto pelo fato de que a ligação é entre uma estrutura sólida e um gás ou um líquido. A quimissorção é um processo que tem uma variação de entalpia típica de 15 a 100 kcal/mol para moléculas simples.

A quarta etapa do mecanismo completo de uma reação com catálise heterogênea é a etapa de interação dos reagentes na superfície do catalisador ou da reação química propriamente dita. Esta etapa é expressa por dois mecanismos principais: o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood e o mecanismo de Eley-Rideal. A maioria das reações com catálise sólida pode ser bem representada pelo modelo de Langmuir-Hinshelwood (LH). Outros modelos simplificados, como o de Eley-Rideal e pseudohomogêneo são derivados do modelo de Langmuir-Hinshelwood e descrevem bem reações de catálise heterogênea em condições específicas.

3.3.1 – Mecanismo e modelo de Langmuir-Hinshelwood

O mecanismo de Langmuir-Hinshelwood postula que a reação na fase líquida ou na fase gasosa catalisada por um sólido ocorre entre espécies adsorvidas nos sítios ativos da superfície do catalisador. Considerando-se esta premissa, o catalisador aumenta a velocidade de reação através de sua habilidade de adsorver os reagentes de tal forma que a energia de ativação é sensivelmente reduzida em relação à mesma reação sem catalisador (HOUGEN; WATSON, 1943).

O mecanismo de Langmuir-Hinshelwood é classificado em dois tipos: mecanismo de sítio simples e mecanismo de sítio duplo.

No mecanismo de sítio simples, somente o sítio em que o reagente foi adsorvido participa da reação. Para o caso do mecanismo de sítio duplo, o reagente adsorvido interage com outro sítio, vazio ou ocupado, para formar o produto.

O mecanismo de sítio duplo é utilizado para descrever reações entre duas espécies adsorvidas. Para reações entre duas espécies, o mecanismo de LH considera que uma molécula adsorvida de A reage com uma molécula adsorvida de B e a velocidade de reação é proporcional ao número de pares adjacentes com moléculas de A e B adsorvidas. Considerando-se a reação reversível entre a espécie A e B, ambas adsorvidas em diferentes sítios ativos S, tem-se:

$$A \cdot S + B \cdot S \xrightarrow[k_R]{k_R} C \cdot S + D \cdot S$$

$$\mathbf{r}_{\mathsf{R}} = \mathbf{k}_{\mathsf{R}} \times \left(\mathbf{c}_{\mathsf{A}\cdot\mathsf{S}} \mathbf{c}_{\mathsf{B}\cdot\mathsf{S}} - \frac{\mathbf{c}_{\mathsf{C}\cdot\mathsf{S}} \mathbf{c}_{\mathsf{D}\cdot\mathsf{S}}}{\mathsf{K}} \right)$$
(22)

Onde:

 $c_{A\cdot S}$ – concentração do componente A adsorvido, (mol/g de catalisador) $c_{B\cdot S}$ – concentração do componente B adsorvido, (mol/g de catalisador) $c_{C\cdot S}$ – concentração do componente C adsorvido, (mol/g de catalisador) $c_{D\cdot S}$ – concentração do componente D adsorvido, (mol/g de catalisador) k_R : constante cinética da reação direta, mol/(L·min·g(catalisador))

K é a constante de equilíbrio, definida pelas equações 17 e 18 e também é definida pela equação 23:

$$K = \frac{k_{R}}{k_{-R}}$$
(23)

em que k_R é a constante cinética da reação inversa, em L/(mol·min·g catalisador).

A hipótese da etapa de reação ser a etapa controladora da velocidade da formação de produtos foi considerada por Langmuir em seus estudos publicados entre os anos de 1912 e 1918 (MASEL, 1996). Langmuir assumiu que a etapa de reação era a etapa limitante, sendo muito mais lenta que as demais. Desta forma, é a etapa de reação que determina a velocidade global e que as outras etapas (absorção e dessorção) estão em equilíbrio. A premissa de que as etapas de adsorção e dessorção estão em equilíbrio é uma aproximação, pois se caso fosse real, não haveria consumo global de reagentes e produção global de produtos.

Considerando-se a etapa de reação como a etapa controladora, a velocidade global de uma reação (r) é expressa pela equação 24, conforme demonstrado por HOUGEN e WATSON (1943):

$$r = \frac{k_{R}K_{ad,A}K_{ad,B}}{\left(1 + c_{A,i}K_{ad,A} + c_{B,i}K_{ad,B} + c_{C,i}K_{ad,C} + c_{D,i}K_{ad,D}\right)^{2}} \times \left(c_{A,i}c_{B,i} - \frac{c_{C,i}c_{D,i}}{K}\right)$$
(24)

A equação 24 é o modelo de Langmuir-Hinshelwood (LH), que considera as seguintes premissas e simplificações:

a) A etapa controladora é a reação na superfície.

b) O mecanismo de reação é de sítio duplo.

c) A equação 24 é válida apara reações bimoleculares reversíveis do tipo:

 $A \cdot S + B \cdot S = C \cdot S + D \cdot S$

 d) As etapas de adsorção de reagentes e dessorção de produtos estão em equilíbrio.

e) O modelo considera a uniformidade da superfície catalítica. O modelo de LH assume que os sítios ativos na superfície do catalisador estão distribuídos em um padrão geométrico determinado pela estrutura molecular de tal maneira que cada sítio ativo é circundado por outros eqüidistantes.

 f) A difusão interna (na superfície do catalisador sólido) e externa (na fase líquida ou gasosa) não limita a velocidade de reação.

 g) As etapas adsorção, reação ou dessorção são consideradas e descritas como uma reação química elementar.

A difusão interna é função do tamanho, da porosidade e da uniformidade da superfície catalítica do sólido. A difusão externa é função da agitação (turbulência) no meio reacional (fase líquida ou gasosa), dos gradientes de concentração e da

viscosidade. Os efeitos da difusão interna e externa devem ser investigados quando se pretende aplicar o modelo de LH (ou qualquer outro modelo que não considere a difusão) a um sistema de reação heterogênea. Para a correta aplicação do modelo de LH, os efeitos de difusão devem ser desprezíveis.

As constantes de equilíbrio de adsorção $K_{ad,A}$, $K_{ad,B}$, $K_{ad,C}$ e $K_{ad,D}$ e constante de reação direta k_R e constante de equilíbrio podem ser determinadas a partir da regressão de dados experimentais.

A equação (24) pode ser escrita de forma genérica (BOZEK-WINKLER; GMEHLING, 2006), como a equação (25):

$$r = \frac{1}{m_{cat}} \frac{1}{v_{i}} \frac{1}{V} \frac{dn_{i}}{dt} = \frac{k_{R} c_{A,i} c_{B,i} - k_{-R} c_{C,i} c_{D,i}}{\left(1 + \sum_{i} K_{ad,i} c_{i}\right)^{2}}$$
(25)

O modelo de LH foi ampliado e revisado por HOUGEN e WATSON (1943) que propuseram outros modelos, assumindo-se as etapas de adsorção e dessorção como etapas limitantes. Hougen e Watson foram os responsáveis pela popularização do modelo proposto por Langmuir, aplicando-o em exemplos simples e didáticos. Por este motivo, o modelo também é conhecido como modelo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson.

A determinação da etapa controladora deve ser feita quando os efeitos da transferência de massa, difusão, *fouling* (sujeira) e desativação tenham sido minimizados, eliminados ou considerados no modelo. As expressões de velocidade de reação podem ser expressas pela combinação de três termos: termo cinético, termo potencial e termo de adsorção. YANG e HOUGEN (1950) compilaram em tabelas os termos cinético, potencial e de adsorção, considerando-se adsorção, dessorção e reação como mecanismos controladores.

Na equação (24) cada um dos termos é identificado como:



Termo de adsorção

A não-idealidade das misturas reativas pode ser considerada no modelo de LH utilizando-se atividades ou fugacidades em substituição às concentrações de produtos e reagentes.

SHAH e DAVIDSON (1965) discutiram modelos de reação que consideram mais de uma etapa (adsorção, reação e dessorção) como etapa controladora, citando o exemplo dado por BISCHOFF e FROMENT (1962) para a reação de desidrogenação do sec-butanol.

O modelo de Langmuir-Hinshelwood pode ser modificado para sistemas reacionais que tem água em sua composição (esterificações, por exemplo). GONZALEZ e FAIR apud LEE, WU e LIN (2000) modificaram o modelo de Langmuir-Hinshelwood introduzindo um expoente empírico à atividade da água na expressão de velocidade análoga à equação 24, (GANGADWALA, J. et al., 2003).

3.3.2 - Mecanismo de Eley-Rideal

O mecanismo de Eley-Rideal considera a reação entre duas moléculas, uma adsorvida e outra não. Este mecanismo é uma simplificação do mecanismo de Langmuir-Hinshelwood e é geralmente utilizado para reações em fase gasosa.

3.3.3 – Modelo pseudo-homogêneo

O modelo de reação pseudo-homogêneo pode ser considerado uma derivação do modelo Langmuir-Hinshelwood, assumindo-se que a reação na superfície do

catalisador é a etapa controladora e a adsorção dos componentes no catalisador é desprezível. (LEE; WU; LIN, 2000)

A reação de transesterificação reversível e de 2° ordem pode ser expressa a partir do modelo pseudo-homogêneo, conforme equação 26 (XU et al., 2009) e (STEINIGEWEG E GMEHLING, 2004):

$$r = \frac{1}{m_{cat}} \frac{1}{v_i} \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{m_{cat}} \frac{dC_i}{dt} = k_1 [C_A C_B - (C_C C_D)/K] = k_1 [a_A a_B - (a_C a_D)/K_a]$$
(26)

O modelo pseudo-homogêneo pode ser definido em função das concentrações molares (C_i) ou das atividades (a_i) dos componentes.

Para o modelo pseudo-homogêneo, no máximo quatro parâmetros devem ser ajustados: os fatores pré-exponenciais (ou fator de freqüência, k₀) e energias de ativação (E_A) das reações direta e inversa. A dependência das constantes em relação à temperatura é expressa pela lei de Arrhenius:

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)$$
(27)

O modelo pseudo-homogêneo baseia-se na aproximação de Helfferich, que considera a catálise no interior da partícula de catalisador em que reagentes, produtos estão igualmente distribuídos na solução (XU et al. 2009). O modelo pseudo-homogêneo é aplicado a sistemas com componentes de polaridade semelhantes. Em sistemas onde existem componentes com diferentes polaridades (como, por exemplo, em sistemas de esterificação: ácido, álcool, éster e água), o modelo pseudo-homogêneo não deve ser aplicado, pois a adsorção química de um dos componentes no catalisador tem efeito significativo na cinética de reação (BOZEK-WINKLER E GMEHLING, 2006).

Os componentes envolvidos na reação estudada neste trabalho apresentam polaridades semelhantes (baixas) e tamanhos aproximados (pesos e estruturas

moleculares próximos). Desta forma, assumiu-se que os componentes têm afinidades semelhantes com o catalisador.

BOZEK-WINKLER e GMEHLING aplicaram e compararam os modelos pseudohomegêneo e de LH para a reação de transesterificação entre acetato de metila e nbutanol. O modelo pseudo-homogêneo, apesar de mais simples, forneceu praticamente os mesmos resultados do modelo Langmuir-Hinshelwood.

O modelo pseudo-homogêneo é normalmente aplicado em sistemas onde a resistência à difusão de produtos e reagentes no interior do catalisador é desprezível.

SAHA e STREAT (1999) não observaram limitações de difusão interna relacionadas ao tamanho da partícula no estudo de transesterificação do acrilato de cicloexila com n-butanol e 2-etilexanol e argila ácida, para uma variação de partículas de 0,18 a 0,6 mm.

TEO e SAHA (2004) não observaram limitações de difusão interna relacionadas ao tamanho da partícula no estudo de esterificação entre álcool isoamílico e ácido acético, para uma variação de partículas de 0,5 a 0,8 mm da resina Purolite CT-175.

GANGADWALA et al. (2003) estudaram a possível influência do tamanho da partícula de catalisador na transferência interna de massa. O catalisador estudado foi a resina Amberlyst 15 (Rohm and Haas). Para a dimensão das partículas entre 25 e 100 mesh, não foram identificadas diferenças nos resultados dos ensaios, indicando que não há diferença na resistência à transferência de massa para diâmetro de partículas neste intervalo.

Para aplicar este modelo em sistemas de catálise heterogênea que utilizam resinas, é necessário que a resina esteja completamente inchada dos produtos e reagentes, o que acontece somente quando os produtos e reagentes são altamente polares.

Qualquer que seja o modelo de reação empregado é necessário que os efeitos difusivos de transferência de massa dos reagentes e produtos da fase líquida para a

superfície externa da partícula de catalisador sejam minimizados. Para isso, a homogeneidade do meio reacional, obtido pela agitação da fase líquida, é importante.

No estudo de transesterificação entre n-butanol e acetato de metila realizado por XU et al. (2009), a velocidade de agitação do reator batelada não teve efeito sobre a velocidade de reação, indicando a ausência de resistência à transferência de massa externa (bulk).

No estudo de transesterificação entre n-butanol e acetato de metila realizado por STEINIGEWEG e GMEHLING (2004), os ensaios foram realizados com velocidades entre 200 e 600 rpm de agitação e nenhuma influência desta variável foi detectada.

SHAMSHUDDIM e NAGARAJU (2007), no estudo da transesterificação entre salicilato de metila e fenol, também não observaram influência da agitação na velocidade de reação.

IZCI e BODUR (2007) registraram que estudos apontam que se a viscosidade do meio reacional não é alta, a difusão externa geralmente não controla a velocidade de reação.

Neste estudo, será empregado o modelo pseudo-homogêneo. A aplicação do modelo pseudo-homogêneo se justifica pela semelhança de reagentes e produtos (polaridades e tamanho de moléculas) e pela utilização do catalisador em pó em partículas com diâmetro inferior a 0.152 mm, o que minimiza consideravelmente efeitos de difusão interna.

3.4 – Equilíbrio líquido-vapor

O equilíbrio termodinâmico é uma condição estática em que nenhuma mudança ocorre nas propriedades macroscópicas do sistema ao longo do tempo. O equilíbrio líquido-vapor é um estado de coexistência destas duas fases, cujas composições, caso o sistema seja constituído de dois ou mais componentes, são frequentemente

muito diferentes uma da outra. É esta diferença que permite a separação destas misturas por operações unitárias de contato, como a destilação e a extração.

O equilíbrio de fases, ou equilíbrio líquido-vapor (ELV), deve satisfazer as condições de equilíbrio mecânico, térmico e químico. Considerando-se um sistema fechado, com uma fase líquida α e outra fase vapor β , as condições de equilíbrio mecânico, térmico e químico são expressas, respectivamente, por:

$$P_{\alpha} = P_{\beta} \qquad (28)$$
$$T_{\alpha} = T_{\beta} \qquad (29)$$
$$\mu_{\alpha} = \mu_{\beta} \qquad (30)$$

A condição de equilíbrio termodinâmico entre a fase líquida e fase vapor é também expressa pela igualdade da fugacidade (f) do componente i, na fase líquida (L) e na fase vapor (V):

$$f_i^{\vee} = f_i^{\perp}$$
 (31)

A fugacidade de um componente na mistura depende da temperatura, pressão e composição, ou seja, sintetiza as condições de equilíbrio mecânico, térmico e químico em uma única variável.

Quando a fugacidade no componente i é igual à pressão parcial deste componente na mistura calculada pela lei de Dalton, o componente é dito ideal. Os desvios da idealidade da fase vapor são expressos a partir do coeficiente de fugacidade do componente i (ϕ_i ,)

$$\phi_i = \frac{f_i^{\vee}}{y_i \cdot P} = \frac{f_i^{\vee}}{p_i}$$
(32)

Para a fase líquida, o coeficiente de atividade (γ_i) é a medida dos desvios da idealidade, definido por:

$$\gamma_i = \frac{f_i^L}{x_i \cdot f_i^\circ} \qquad (33)$$

onde:

f_i^L: Fugacidade da fase líquida

f_i°: Fugacidade do componente puro i à temperatura e pressão do sistema

Em sistemas ideais, a fugacidade f_i° é igual à pressão de vapor do componente i na temperatura do sistema. Desta forma, o denominador da equação (33) pode ser substituído por $x_i \cdot P_i^{\vee}$, que é a definição da pressão parcial do componente i na mistura dada pela lei de Raoult (equação 34):

$$\mathsf{p}_{\mathsf{i}} = \mathsf{x}_{\mathsf{i}} \cdot \mathsf{P}_{\mathsf{i}}^{\mathsf{V}} \quad (34)$$

3.4.1 - Cálculo do coeficiente de fugacidade

O coeficiente de fugacidade do componente i em uma mistura é expresso em função da pressão, temperatura e volume molar conforme equação (35) (PRAUSNITZ; LICHTENTALER; AZEVEDO, 1999):

$$RT \ln \phi_{i} = RT \ln \left(\frac{f_{i}}{y_{i}P}\right) = \int_{0}^{P} \left(V_{m,i} - \frac{RT}{P}\right) dP$$
(35)

O coeficiente de fugacidade se relaciona com a energia de Gibbs conforme a equação (36) (SMITH. J. M.; VAN NESS, H. C., ABBOTT, 2001):

$$\overline{\mathbf{G}}_{i}^{\mathsf{R}} = \mathsf{RTIn}\phi_{i} \qquad (36)$$

onde \overline{G}_{i}^{R} é a energia de Gibbs residual parcial do componente i, definida por:

$$\overline{G}_{i}^{R} = \overline{G}_{i} - \overline{G}_{i}^{ig}$$
(37)

Os coeficientes de fugacidade podem ser estimados, utilizando-se a equação dos gases ideais, a regra de Lewis-Randall e equações de estado (EDE). Neste estudo, foi assumido o comportamento ideal da fase vapor, devido à baixa pressão em que os ensaios de reação e de estimativa dos coeficientes de atividade foram conduzidos. Pelo mesmo motivo, a correção do fator de Poynting não foi considerada.

3.4.2 - Cálculo do coeficiente de atividade

Conforme descrito no item 3.4.1, a energia de Gibbs residual (G^R) e o coeficiente de fugacidade estão relacionados com equações de estado, que por sua vez, sintetizam as relações entre pressão, temperatura e volume molar. As equações de estado não são suficientes para descrever a não idealidade das misturas líquidas. Os desvios de idealidade de soluções líquidas são mais facilmente medidos em relação ao comportamento ideal em soluções; a energia de Gibbs em excesso parcial $\left(\overline{G}_{i}^{E}\right)$ é a grandeza que mede este desvio:

$$\overline{G}_{i}^{E} = \overline{G}_{i} - \overline{G}_{i}^{id} \qquad (38)$$

A relação entre a energia de Gibbs de excesso e o coeficiente de atividade é obtida de modo análogo à equação (36):

$$\overline{\mathbf{G}}_{i}^{E} = \mathsf{RT} \ln \gamma_{i} \qquad (39)$$

Para líquidos sob pressões baixas ou moderadas, a energia de Gibbs de excesso é função fraca da pressão; é usual expressar a energia de Gibbs de excesso somente como função da temperatura e da composição.

Existem diversos modelos matemáticos para energia de Gibbs em excesso. Estes modelos, também chamados de modelos de atividade, permitem estimar os coeficientes de atividade para uma determinada composição.

Os modelos de Margules, Van Laar e Redlich-Kister são casos particulares de um único modelo polinomial, expresso por:

$$\frac{G^{E}}{x_{1}x_{2}RT} = a + bx_{1} + cx_{1}^{2}... \text{ (T constante)}$$
(40)

O primeiro modelo polinomial foi proposto por Max Margules em 1895. Estes modelos não consideram dependência explícita da temperatura. Conforme o número de constantes utilizadas no modelo, aumenta-se sua complexidade e flexibilidade.

Em 1964, Grant. M. Wilson introduziu o conceito de composição local e propôs o modelo de coeficiente de atividade que leva o seu nome. O conceito de composição local estabelece que a composição do sistema ao redor de uma molécula não é igual à composição global do sistema, devido à diferença de pesos moleculares e forças intermoleculares. Este modelo foi o ponto de partida para criação de outros modelos que utilizam o mesmo conceito, como o NRTL (*non-random, two liquid*) e UNIQUAC (*Universal quasi-chemical*) (SMITH, VAN NESS, ABBOTT; 2001).

O modelo de Wilson pode ser aplicado a misturas altamente não ideais, misturas de componentes polares e soluções de álcoois e hidrocarbonetos. A equação de Wilson não é aplicável em misturas que apresentam intervalos de imiscibilidade (regiões de duas fases), mas pode ser aplicada para regiões em que uma única fase está presente (REID, PRAUSNITZ, POLING; 1986).

O modelo NRTL fornece bons resultados para sistemas altamente não ideais e equilíbrio líquido-líquido. Ao contrário do modelo de Wilson, o modelo NRTL é adequado para predizer imiscibilidade de componentes e formação de fases. A equação NRTL tem um parâmetro a mais (α_{12}) em relação ao modelo de Wilson. A regressão de um grande número de dados experimentais de sistemas binários indica

que o parâmetro α_{12} varia entre 0,2 e 0,47. Quando os dados experimentais são escassos, o valor de α_{12} é normalmente arbitrário e tomado como igual a 0,3 (PRAUSNITZ, LICHTENTALER, AZEVEDO; 1999).

Para a estimativa do coeficiente de atividade, além dos modelos polinomiais e os de composição local, existem os modelos de contribuição de grupo. Os principais são o ASOG e UNIFAC. O modelo ASOG (*Analytical Solution Of Groups*) foi desenvolvido por Wilson e Deal (1962) e é derivado do modelo de Wilson. O UNIFAC (*UNIversal Functional Activity Coefficient*) data de 1975 e é derivado do modelo UNIQUAC. Os modelos de contribuição de grupo permitem a estimativa dos parâmetros do modelo de energia de excesso (ou atividade) sem dados experimentais específicos do componente da mistura. As estimativas são feitas a partir de um banco de dados das contribuições dos parâmetros das moléculas. Atualmente, não existem grupos que representem os éteres glicólicos (-OCH₂CH₂OH) ou os acetatos dos éteres glicólicos (-OCH₂CH₂OR). Desta forma, neste trabalho não serão empregados métodos de contribuição de grupo para

Neste estudo, será empregado o modelo de composição local NRTL, definido pelas equações:

$$\ln \gamma_{i} = \frac{\sum_{j}^{n} \tau_{ji} G_{ji} x_{j}}{\sum_{k}^{n} G_{ki} x_{k}} + \sum_{k}^{n} \frac{x_{j} G_{ij}}{\sum_{k}^{n} G_{kj} x_{k}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k}^{n} \tau_{kj} G_{ki} x_{k}}{\sum_{k}^{n} G_{kj} x_{k}} \right)$$
(41)

$$\tau_{ji} = \frac{\Delta g_{ji}}{RT}$$
(42)

$$\mathbf{G}_{ji} = \exp\left(-\alpha_{ji}\tau_{ji}\right) \quad (43)$$

$$\alpha_{ji} = \alpha_{ij} \qquad (44)$$

Neste estudo, optou-se pelo emprego do modelo NRTL por ser mais abrangente em relação ao modelo de Wilson e pela facilidade com que estes parâmetros são introduzidos em simuladores de processo.

3.5 – A reação de transesterificação

Uma reação de transesterificação pode ser classificada em três tipos:

- Acidólise: é a reação entre um ácido carboxílico e um éster.
- Troca éster-éster: reação entre dois ésteres.
- Alcólise: é a reação entre um álcool e um éster.

A alcólise é o tipo de reação de transesterificação estudada neste trabalho. De modo geral, a transesterificação é definida como a reação entre um éster e outro composto

caracterizada pela troca dos grupos alcoxi (R-O-) ou acilo $\overset{\check{\mathbb{I}}_{R}}{\longrightarrow}$.

A transesterificação é uma reação orgânica clássica que tem inúmeros usos laboratoriais e aplicações industriais. A transesterificação é uma reação de equilíbrio (reversível) em que um éster carboxílico é transformado em outro na presença de um álcool, ácido ou outro éster e de um catalisador ácido (ácido sulfúrico, sulfônico, fosfórico, clorídrico) ou básico (hidróxido de sódio, de potássio).

A reação de transesterificação é empregada para reduzir o ponto de ebulição de ésteres de cadeia carbônica longa, que é substituída por uma cadeia menor. A transesterificação pode ser uma alternativa à esterificação direta quando existem dificuldades como alto ponto de ebulição, baixa solubilidade ou alta viscosidade dos reagentes e produtos.

A empresa EASTMAN KODAK COMPANY (1972) propôs a produção de acetatos glicólicos a partir de reações de transesterificação, ressaltando a importância desta reação para obtenção de acetatos glicólicos de alto ponto de ebulição. Em patente de 1997, a empresa UNION CARBIDE registrou que as reações de

transesterificação entre ésteres de alcoóis alifáticos e éteres glicólicos são sabidamente lentas.

Catalisadores sólidos, como zeólitas, resinas de troca iônica e óxidos metálicos representam alternativas à catálise líquida e convencional do ácido sulfúrico, utilizada na síntese de químicos orgânicos, refino de petróleo, química fina e farmacêutica.

Dados de cinética de reação para transesterificação catalisada por sólidos ácidos não são amplamente disponíveis. SHAMSHUDDIM e NAGARAJU (2007) propuseram um mecanismo de transesterificação para salicilato de metila e fenol, catalisado por zeólitas. Em uma primeira etapa, o éster aceita um próton do sítio ativo do catalisador (sólido ácido). Na segunda etapa, ocorre o ataque nucleofílico de uma molécula de fenol ao carbono da carbonila do éster, resultando em um produto intermediário. Na etapa final, o próton é transferido de um oxigênio para outro para formação de outro intermediário, que rapidamente perde a molécula de álcool e o próton, resultando na molécula do éster fenílico. Todos os passos são reversíveis.

O mecanismo da reação de transesterificação com catálise ácida foi descrito por SAHA e STREAT (1999). Conforme mostrado na Figura 6, o éster é atacado pelo próton do catalisador ácido, formando um complexo com carga positiva. Em seguida, este complexo é atacado pelo par de elétrons do grupo alcoxila da molécula de álcool (ataque nucleofílico), para produzir o novo éster.

Assim como as reações de esterificação, as transesterificações são reações tipicamente limitadas pelo equilíbrio químico. Reações de transesterificação usualmente têm constantes de equilíbrio próximas da unidade e baixas velocidades de reação (STEINIGEWEG E GMEHLING, 2004).



Figura 6 – Mecanismo da reação de esterificação (alcóolise) com catálise ácida (SAHA e STREAT, 1999)

Para reações de transesterificação, o aumento da temperatura provoca aumento da velocidade de reação, mas aproximadamente a mesma conversão no equilíbrio é atingida quando investigados intervalos pequenos de temperatura. Este comportamento deve-se ao fato das reações de esterificação e transesterificação terem baixa entalpia de reação e fraca dependência da temperatura (BOZEK-WINKLER e GMEHLING, 2006).

As reações de transesterificação são conhecidas por serem reversíveis e de segunda ordem. DAVIES e JEFFREYS (1973) identificaram que a reação entre álcool etílico e acetato de butila é de segunda ordem.

Farkas et al. apud Davies e Jeffreys (1973) afirmaram que a velocidade de reação é independente da relação molar dos reagentes, embora Davies e Jeffreys (1973) observaram que na transesterificação de álcool etílico com acetato de butila o excesso do éster aumentou em até 6 % a velocidade de reação.

Juvet et al. e Kolhatkar apud DAVIES e JEFFREYS (1973) investigaram o efeito de concentrações altas de álcool em reações de transesterificação e concluíram que a reação, antes de segunda ordem, torna-se de primeira ordem. Em condições de altas temperaturas ou altas concentrações de catalisador e concentrações de produto superiores a 20 % (molar), DAVIES e JEFFREYS (1973) observaram uma diminuição da velocidade de reação e aproximação do equilíbrio para a reação entre álcool etílico e acetato de butila.

3.6 – Utilização do óxido de nióbio como catalisador

O pentóxido de nióbio hidratado, também chamado de ácido nióbico, foi utilizado como catalisador da reação estudada. Suas principais características são o alto potencial ácido, a alta atividade catalítica, a alta seletividade e estabilidade em reações na presença de água, como hidrólise, hidratação e esterificação (TANABE, OKAZAKI, 1995; TANABE, 1987).

Os catalisadores à base de óxido nióbio são aplicados nos mais diversos processos: desidrogenação catalítica de alcanos, oxidação, remoção de óxidos de nitrogênio, hidrogenação, craqueamento do cumeno, síntese de metil-isobutil-cetona, esterificação, hidrólises, desidratação e alquilação (TANABE, 2003).

A tolerância à água, que é particularmente importante para processo de esterificação, é uma das principais características deste óxido (BRAGA et al., 2008).

O pentóxido de nióbio hidratado (Nb₂O₅.nH₂O) é um sólido branco, estável em contato com o ar e insolúvel em água. Dentre vários catalisadores sólidos atualmente em uso, o pentóxido de nióbio é particularmente interessante para reações de esterificação e transesterificação, pois apresenta alta acidez em sua superfície e sítios ácidos de Lewis e Brønsted (DE SAIRRE, et al., 2005).

O nióbio é utilizado como agente catalisador nas formas de catalisadores mássicos, catalisadores suportados, misturados com óxidos de outros metais, sulfetos, carbetos e fosfatos. A forma de tratamento químico e térmico é importante para a aplicação do catalisador, conforme descrito por ZIOLEK (2003). O óxido de nióbio,

quando calcinado a baixas temperaturas (entre 100 a 300°C), tem sua a força ácida correspondente à do ácido sulfúrico a 70% (BRAGA et al., 2008; TANABE, 2003). O desempenho do pentóxido de nióbio como catalisador depende de estar ou não suportado, da natureza e da técnica utilizada no suporte e da temperatura de calcinação. Estas variáveis influenciam o número de sítios ativos criados na superfície do catalisador, que pode ser mais ou menos seletivo para determinada reação (BRAGA et al., 2008).

CHEN, IIZUKA e TANABE (1984) compararam o desempenho de catalisadores sólidos ácidos, resinas e da zeólita HZSM-5 para a produção de acetato de etila por esterificação na fase vapor entre etanol e ácido acético. O ácido nióbico mostrou 100% de seletividade, enquanto que o sulfato de dióxido de titânio (TiO₂SO₄⁻²) e a zeólita HZSM-5 apresentaram seletividade de 95 e 72 % na temperatura de 140°C , respectivamente, com formação de éter etílico (C₂H₅)O e eteno (C₂H₄) como subprodutos.

BRAGA et al. (2008) utilizaram o pentóxido de nióbio suportado em sílica-alumina em reações de esterificação de ácido acético com diversos alcoóis, aplicando-se diferentes processos de impregnação e temperaturas de calcinação.

A aplicação de catalisadores à base de nióbio tem sido objeto de estudos recentes para produção de biodiesel (REGUERA, 2004; BRANDÃO, 2009), esterificação de ácidos-graxos (ARANDA, 2009), desidratação de isopropanol, isomerização de 1-buteno (ABDEL-REHIM et al., 2006).

DE SAIRRE (2005) investigou o uso de pentóxido de nióbio para a transesterificação de β-ceto ésteres com diversos alcoóis, obtendo-se bons resultados de conversão e seletividade.

3.7 – Propriedades físicas das substâncias envolvidas

A Tabela 3 mostra as fórmulas químicas e denominações das substâncias envolvidas:

Substância Sigla	Nomes comerciais (Brasil)	Nome IUPAC	n° CAS
AEEMEG	 <u>A</u>cetato do <u>é</u>ter <u>e</u>tílico do <u>m</u>ono<u>e</u>tileno<u>d</u>icol Acetato de etilglicol 	Etanoato de 2-etoxietila	111-15-9
EBMEG	 <u>É</u>ter <u>b</u>utílico do <u>m</u>ono<u>e</u>tileno<u>g</u>licol Butilglicol 	2-Butoxietanol	111-76-2
AEBMEG	 <u>A</u>cetato do <u>é</u>ter <u>b</u>utílico do <u>m</u>ono<u>e</u>tilenoglicol Acetato de Butilglicol 	Etanoato de 2-butoxietila	112-07-2
EEMEG	 <u>É</u>ter <u>e</u>tílico do <u>m</u>ono<u>e</u>tileno<u>g</u>licol Etilglicol 	2-Etoxietanol	110-80-5

Tabela 3 - Identificação das substâncias envolvidas

A Tabela 4 mostra as principais propriedades físicas das substâncias envolvidas:

Substância Sigla	Formulas químicas e moleculares	РМ	T _{eb} (K)	ρ (25°C) kg/m³	Т _с (К)	Pc
AEEMEG	C ₂ H ₅ -O-CH ₂ CH ₂ O-C CH ₃ C ₆ H ₁₂ O ₃	132,1752	429,74 ^ª	967,616 ⁹	611±1 ^ª	3180±100 kPaª
EBMEG	C ₄ H ₉ -O-CH ₂ CH ₂ OH C ₆ H ₁₄ O ₂	118,1736	444,3 ^b	896,23 ^b	634±1°	3270±100 kPa°
AEBMEG	$C_{4}H_{9}-O-CH_{2}CH_{2}O-CCCCH_{3}$ $C_{8}H_{16}O_{3}$	160,2102	466 ⁹	935,17 ⁹	635 ^h	24,5 atm ^h
EEMEG	$C_2H_5-O-CH_2CH_2OH$ $C_4H_{10}O_2$	90,121	408,65 ^b	925,72 [°]	569 ^d	41,85 atm ^d

Tabela 4 - Propriedades físicas das substâncias envolvidas

^a STEELE, 1996 ^b VENKATESULU, D.; VENKATESU, M. V. PRABHAKARA RAO, M. V., 1997 ^c KUDCHADKER, A. P.; AMBROSE, D., TSONOPOULOS, C., 2001 ^d ANTOSIK, M.; FRAS, Z.; MALANOWISK, S., 1999 ^e RUBIO, M. A. et al., 1998 ^g KUSANO, 1978 ^b FASTMAN CUENCAL COMPANY, 2014

^h EASTMAN CHEMICAL COMPANY, 2011
3.7.1 – Cálculo da pressão de vapor

A pressão de vapor é uma das propriedades termodinâmicas mais importantes para a estimativa de dados de equilíbrio líquido-vapor e cálculo dos parâmetros de modelos de atividade.

Para a estimativa da pressão de vapor de um componente puro a partir de uma dada temperatura, a expressão mais utilizada é a equação de Antoine:

$$\ln \mathsf{P}^{\vee} = \mathsf{A} - \frac{\mathsf{B}}{\mathsf{T} + \mathsf{C}} \qquad (45)$$

onde A, B, e C são constantes.

As principais vantagens da equação de Antoine são a sua simplicidade, a boa representação de dados experimentais e a grande quantidade de dados de suas constantes que se tem disponível na literatura. A principal desvantagem da equação de Antoine é não representar a forma real da curva da pressão de vapor para intervalos grandes de temperatura e no ponto crítico.

A equação de Wagner oferece uma estimativa mais exata e abrangente da pressão de vapor de um componente, correlacionando bem dados experimentais em intervalos grandes de temperatura (SMITH, VAN NESS, ABBOTT; 2001).

$$\ln P_{r}^{sat} = \frac{A\tau + B\tau^{1,5} + C\tau^{3} + D\tau^{6}}{1 - \tau}$$
(46)

onde A, B, C e D são constantes e $\tau = 1 - T_r$. As principais desvantagens da equação de Wagner são o número maior de constantes em relação à equação de Antoine e menor disponibilidade de dados na literatura.

A expressão para cálculo da pressão de vapor utilizada pelo DIPPR (*Design Institute for Phisycal Properties*), derivada da equação de Riedel (VETERE, 1991), também é uma alternativa para o cálculo da pressão de vapor, com seu banco de dados de

parâmetros para aproximadamente 2000 substâncias (DIPPR, http://dippr.byu.edu/#):

$$P^{sat} = exp\left[A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT^{E}\right]$$
(47)

A Tabela 5 indica as referências bibliográficas para dados de pressão de vapor das substâncias envolvidas. Entre as referências da Tabela 5, utilizou-se para a estimativa dos coeficientes de atividade a que melhor representou os resultados experimentais deste trabalho, exceto para o AEBMEG, que tem uma única referência. As pressões de vapor de cada componente foram calculadas utilizando-se as equações 45 e 47, parâmetros e unidades indicadas na Tabela 5:

Componente		Parâmetro	Referências
EEMEG	$\log_{10} P^{\vee} = A + \frac{B}{T} + C \cdot \log_{10} T + DT + ET^{2}$ $P = [mmHg], T = [K]$ Faixa de validade: 183 a 569 K	A = 115,8686 B = -6,0128.10 ³ C = -4,0900.10 ¹ D =-2,0888.10 ⁻² E = 1,6481.10 ⁻¹⁵	YAWS, 1998
AEEMEG	$log_{10} P^{\vee} = A + \frac{B}{T} + C \cdot log_{10} T + DT + ET^{2}$ $P = [mmHg], T = [K]$ Faixa de validade: 211,45 a 597 K	A = 1,9276 $B = -3,1451.10^{3}$ C = 5,7407 $D = -2,1017.10^{-2}$ $E = 1,1834.10^{-5}$	YAWS, 1998
EBMEG	$log_{10} P^{\vee} = A + \frac{B}{T} + C \cdot log_{10} T + DT + ET^{2}$ $P = [mmHg], T = [K]$ Faixa de validade: 203,15 a 600 K	A = -39,3735 $B = -3,0058.10^{3}$ $C = 5,5696.10^{1}$ $D = -5,7339.10^{-2}$ $E = 3,2713.10^{-5}$	YAWS, 1998
AEBMEG	$InP^{\vee} = A - \frac{B}{(T+C)}$ $P = [kPa], T = [K]$ Faixa de validade: 363 a 463 K	A = 7,04027 B = 1856,286 C = -38,98	LEE, SU, LIN; 2005

Tabela 5 – Parâmetros e unidades da equação DIPPR (EEMEG, AEEMEG e EBMEG) e equação de Antoine (AEBMEG) utilizados para a estimativa dos coeficientes de atividade

3.7.2 – Cálculo da densidade

Para os componentes EEMEG, AEEMEG e EBMEG, a densidade na temperatura de reação foi estimada conforme a equação de Rackett (RACKETT, 1970) com parâmetros de YAWS (1998):

$$\rho = \mathsf{A} \cdot \mathsf{B}^{-(1-(\mathsf{T}/\mathsf{T}_{\mathsf{C}}))^n} \qquad (48)$$

onde A, B e n são constantes, T_c é a temperatura crítica do componente e ρ é a densidade expressa em kg/m³. A Tabela 6 mostra as constantes e temperatura crítica de cada componente:

Tabela 6 – Constantes da equação 48 para cálculo da densidade em função da temperatura (YAWS, 1998)

Componente	Α	В	n	Т _с (К)
EEMEG	0,28801	0,2276	0,2857	597
AEEMEG	0,29544	0,26661	0,25455	600
EBMEG	0,31086	0,25983	0,2857	569

A densidade do AEBMEG foi estimada pelo método de Grain (REINHARD, DREFAHL, 1999), utilizando-se a seguinte equação:

$$\rho_{L} = mV_{b}^{-1} \left(3 - 2 \cdot \frac{T}{T_{b}}\right)^{n} \qquad (49)$$

onde ρ é a densidade em g/cm³, m é a massa molecular em g/mol, V_b é o volume molar no ponto de ebulição e T_b é a temperatura de ebulição em K. O volume molar (V_b) na temperatura de ebulição foi estimado pelo método de Schroeder (REINHARD, DREFAHL; 1999):

$$V_{_{b}} = \sum n_{_{i}} \bigl(V_{_{b}} \bigr)_{_{i}} + \sum n_{^{i}}^{extra} \bigl(V_{_{b}} \bigr)_{^{i}}^{extra} \hspace{0.5cm} (50)$$

onde $(V_b)_i \in (V_b)_i^{\text{extra}}$ são as contribuições correspondentes, e $n_i \in n_i^{\text{extra}}$ são, o total de ocorrências por molécula do componente i. A Tabela 7 mostra a contribuição de cada átomo.

Átomo	$\left(V_{b}^{}\right)_{i}^{a}$	Átomo	$\left(V_{b}\right)_{i}^{a}$	Anel/ligação	$\left(V_{b}\right)_{i}^{extra}$
Н	7	F	10,5	Anel	-7
С	7	CI	24,5	Ligação simples	0
Ν	7	Br	31,5	Ligação Dupla	7
0	7	I	38,5	Ligação Tripla	14
S	21				
a (, ,) a ma a	3/m al				

Tabela 7 - Contribuições do método de Schroeder para estimativa do volume molar

 (V_{b}) em cm³/mol

4.1 – Materiais

4.1.1 – Reagentes

Os reagentes EEMEG, AEEMEG, EBMEG e AEBMEG e o catalisador óxido de nióbio em pastilhas foram cedidos pela Oxiteno S/A Indústria e Comércio. Os insumos atendem especificação comercial e não foram submetidos a processos de purificação para a utilização nos ensaios descritos neste trabalho.

O óxido de nióbio em pó foi cedido pela CBMM e tratado nos laboratórios da Oxiteno S/A Indústria e Comércio. A Tabela 8 mostra a especificação típica do óxido de nióbio fornecido pela CBMM:

Item da especificação	Valor típico
Nb ₂ O ₅ – Pentóxido de nióbio (% massa)	75,5
Cloretos (ppm)	88
Ferro (ppm)	60
Sódio (ppm)	21
Potássio (ppm)	42
LOI (Loss on ignition) (% massa)	23,6

Tabela 8 – Especificação típica do óxido de nióbio cedido pela CBMM

Após o processo de calcinação (descrito no item 4.2.5) o óxido de nióbio apresenta características físicas e distribuição de poros conforma indicado nas Tabelas 9 e 10:

Propriedade	Valor
Densidade real	4,70 g/cm ³
Densidade da partícula	1,66 g/cm ³
Volume de poros	0,39 cm³/g
Porosidade	65%
Área específica	120 m²/g

Tabela 9 – Propriedades físicas do óxido de nióbio calcinado (VICENTINI, 2011)

Tabela 10 – Tamanho dos poros e distribuição – Óxido de nióbio calcinado (VICENTINI, 2011)

Tamanho dos poros (d), Å (angstroms)	%
30 ≤ d < 100	24,96
100 ≤ d < 500	24,32
500 ≤ d < 2500	47,35
2500 ≤ d < 120000	1,15
≥ 120000	2,22

4.1.2 – Ensaios de reação

Os ensaios de reação preliminares foram realizados no LSTM (Laboratório de separações térmicas e mecânicas) da EPUSP. Com os ensaios preliminares percebeu-se a possibilidade de formação do etanoato de 2-butoxietila. Os demais ensaios de reação foram realizados no laboratório de pesquisa e desenvolvimento da Oxiteno S/A Indústria e Comércio.

Os experimentos da reação foram realizados em um balão de vidro de capacidade de 1 litro, provido de agitação mecânica contínua e controlada, aquecimento com manta elétrica, medição e controle da temperatura de reação com termo-elemento e condensador. A potência medida da manta de aquecimento utilizada foi de 264 W. A precisão do termo-elemento utilizado é de \pm 1°C. A fim de se evitar possíveis perdas de reagentes, foi instalado um condensador total no bocal principal do balão.

Para a separação do catalisador (pó) da amostra coletadas para análise, utilizou-se uma centrifuga refrigerada. O líquido sobrenadante foi coletado para análise cromatográfica.

Todas as amostras foram analisadas por cromatografia em fase gasosa. As análises foram realizadas nos laboratórios da Oxiteno S/A Indústria e Comércio, conforme metodologia desenvolvida pela própria empresa. A metodologia utilizada baseia-se nos métodos ASTM D-330-07 e ASTM D-330-11. O cromatógrafo utilizado é da marca Agilent, modelo 7890A, equipado com coluna capilar de sílica fundida CP-SIL 5, da marca Crompack (100 % dimetilpolisiloxano), comprimento de 30 metros, diâmetro de 0,32 mm e espessura do filme de 1,20 microns.

A Figura 7 ilustra a instalação utilizada:



Figura 7 - Instalação típica para os experimentos de reação

4.1.3 – Ensaios para estimativa dos parâmetros do modelo de atividade

Os ensaios para estimativa dos coeficientes de atividade foram realizados no LSTM. Para um sistema com quatro componentes, (reagentes e produtos da reação estudada), tem-se seis misturas binárias, sendo elas:

- a) EEMEG + AEEMEG
- b) EEMEG + EBMEG
- c) EEMEG + AEBMEG
- d) AEEMEG + EBMEG
- e) AEEMEG + AEBMEG
- f) EBMEG + AEBMEG

Para estas seis misturas binárias, foram medidos os pontos de bolhas em diferentes composições. Para os ensaios de medição do ponto de bolha, utilizou-se o aparato indicado na Figura 8, (SALVAGNINI, W. M., 2011). Utilizou-se um agitador mecânico para se obter aquecimento uniforme da mistura. As temperaturas de bolha das misturas foram medidas com termômetros ASTM números 102C e 103C, com graduação de 0,2°C.



Figura 8 - Esquema da instalação utilizada para medição do ponto de bolha das misturas binárias

4.2 – Métodos

4.2.1 – Ensaios de reação

Os reagentes e catalisadores foram carregados no balão de reação por diferença de peso do béquer utilizado para dosagem. O catalisador foi misturado aos reagentes antes do início do aquecimento ou depois de atingida a temperatura desejada de reação. Quando o catalisador foi adicionado à mistura reacional depois de atingida a temperatura de reação, a dosagem foi feita pelo bocal de amostragem. A amostragem foi realizada com pipeta através do bocal de amostragem do balão. Os ensaios exploratórios e outros cujos resultados foram utilizados para cálculo das constantes cinéticas e de equilíbrio, não foram realizados com a mistura de reação em ebulição. Desta forma, não houve perda significativa de reagentes e produtos durante as amostragens e dosagem de catalisador. As amostras coletadas tinham volume aproximado de 10 mL. Imediatamente após a coleta, as amostras foram resfriadas em banho de água e gelo e centrifugadas por 10 minutos a 2000 rpm e 10°C. Após centrifugação, coletou-se o sobrenadante para cromatografia em fase gasosa. Para a cromatografia, empregou-se o método analítico atualmente utilizado pela Oxiteno S/A Indústria e Comércio para etilglicol, butilglicol, acetato de etilglicol e acetato de butilglicol. O resultado da análise cromatográfica indicou a fração mássica de cada reagente e cada produto. Exemplos de cromatogramas da mistura reacional estão no Anexo 5. Para cada ensaio, uma nova carga de catalisador foi utilizada, não havendo, portanto reutilização do mesmo, eliminando-se possíveis efeitos de desativação.

Para os ensaios de reação, a proporção entre os reagentes foi definida como razão molar (M), expressa por:

$$M = \frac{n^{\circ} \text{ de mols de AEEMEG}}{n^{\circ} \text{ de mols de EBMEG}}$$
(51)

Os resultados de conversão (X) foram calculados sempre em relação ao reagente limitante. Quando a razão molar utilizada foi igual a 1, calculou-se a conversão em relação à concentração inicial de EBMEG. A conversão é definida por:

$$X = 100 \times \left(\frac{C_0 - C_f}{C_0}\right)$$
(52)

A porcentagem de catalisador utilizada é expressa em relação à massa total de reagentes utilizada, conforme equação 53:

% Catalisador =
$$100 \times \frac{\text{Massa de catalisador}}{\text{Massa de reagentes}}$$
 (53)

4.2.2 – Cálculo da constante cinética da reação direta (k_R)

A constante cinética de reação direta foi calculada considerando-se o modelo pseudo-homogêneo da equação 26.

Calculou-se a concentração experimental (mol/L) a partir dos resultados de cromatografia de cada amostra, obtidos em porcentagem mássica. A concentração molar (mol/L) foi calculada considerando-se uma base de cálculo de 100 g e densidade da mistura (ρ) na temperatura de reação. A densidade molar da mistura reacional foi calculada pela média ponderada de seus componentes usando como peso a fração molar, considerando-se a hipótese de mistura ideal, em que não há variação de volume devido à mistura.

A conversão foi calculada, em todos os casos, em relação ao reagente limitante. O montante do reagente limitante que reagiu é calculado pelo resultado da análise cromatográfica e também a partir da estequiometria da reação, considerando-se os resultados das análises cromatográficas dos reagentes e do subproduto. Desta forma, tem-se 4 formas diferentes de cálculo dos resultados de conversão. Para o

cálculo das constantes de reação direta, considerou-se o resultado médio da conversão (X_m) conforme equação 54

$$X_{m} = \frac{X_{AEEMEG} + X_{EBMEG} + X_{AEBMEG} + X_{EEMEG}}{4}$$
(54)

onde:

X_{AEEMEG}: Conversão do reagente limitante, base AEEMEG, %
 X_{EBMEG}: Conversão do reagente limitante, base EBMEG, %
 X_{EEMEG}: Conversão do reagente limitante, base EEMEG, %
 X_{AEBMEG}: Conversão do reagente limitante, base AEBMEG, %

O resultado da cromatografia indica, além dos reagentes e produtos, uma fração de componentes não-identificados. Esta fração, em nenhum resultado superou 2,5% (massa) do total da amostra. A somatória dos resultados dos produtos e reagentes foi normalizada para 100 %, desconsiderando-se a fração de não-identificados.

4.2.3 - Ensaios para estimativa dos parâmetros do modelo de atividade

O método empregado para estimativa dos parâmetros do modelo de atividade consiste na medição da temperatura de bolha de uma mistura binária de composição conhecida (SALVAGNINI, W. M., 2011).

Mediu-se a pressão atmosférica antes do início do ensaio, utilizando-se um barômetro de mercúrio com graduação de 0,5 mmHg.

Em um béquer, pesou-se a quantidade desejada de um dos componentes da mistura e adicionou-se a quantidade pesada no balão (Figura 8). A quantidade adicionada no balão foi calculada pela diferença de peso inicial e final do béquer. O mesmo procedimento foi realizado para o outro componente da mistura. Para a pesagem dos químicos, utilizou-se uma balança digital com precisão de 0,01 g.

Em seguida, iniciou-se o aquecimento e a agitação da mistura do balão até o aparecimento das primeiras bolhas e estabilização da temperatura. Neste instante, mediu-se a temperatura como o ponto de bolha da amostra. Após a medição da temperatura de bolha, é possível, caso o volume do balão permita, adicionar mais um montante conhecido de um dos componentes da mistura e realizar uma nova medição do ponto de bolha da mistura.

Para cada mistura binária, foram realizadas de 8 a 11 medidas do ponto de bolha de misturas de diferentes composições.

4.2.4 - Cálculo dos coeficientes de atividade da mistura

Utilizou-se o modelo NRTL para cálculo dos coeficientes de atividade. Para a estimativa dos parâmetros do modelo NRTL foi considerada a idealidade da fase vapor, expressa pela equação 34.

Uma vez estimados os parâmetros do modelo de atividade NRTL, os coeficientes de atividade dos componentes de misturas binárias foram calculados a partir das equações 41 a 44.

Para o cálculo dos coeficientes de atividade dos componentes da mistura reacional (mistura quaternária) foi utilizado o software comercial de simulação de processos ASPEN PLUS[®] (*Aspen Technology Inc.*). Para o cálculo das atividades dos componentes da mistura de reação, os dados requeridos pelo software são: os componentes da mistura, as concentrações e os parâmetros do modelo NRTL, obtidos conforme item 5.2. Os resultados das atividades dos componentes nas misturas reacionais dos ensaios 9 a 14 estão indicadas no Anexo 4.

4.2.5 - Preparação do catalisador

O catalisador, óxido de nióbio, foi termicamente tratado (calcinado) e classificado nos laboratórios da Oxiteno S/A Indústria e Comércio. O óxido de nióbio foi

calcinado a 300°C durante 2 horas em atmosfera inerte com nitrogênio. O aquecimento da temperatura ambiente até 300°C foi realizado linearmente em um intervalo de 10 horas. O óxido de nióbio foi distribuído em bandejas em camadas de pequena espessura, a fim de se evitar gradientes de temperatura entre a superfície e o fundo da bandeja.

Durante o processo de calcinação, ocorre uma perda média de 25% da massa inicial, devido à evaporação de parte da água contida na estrutura cristalina do sólido. Após calcinação, o óxido de nióbio tratado foi classificado por tamanho de partículas. A fim de se minimizar os efeitos de difusão interna à partícula do catalisador, para ensaios foi utilizada somente a parcela das partículas que passaram pelas peneiras superiores a 100 mesh, sendo o restante desprezado. Para a classificação do catalisador, utilizou-se a série Tyler de peneiras.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – Ensaios de reação

5.1.1 – Ensaios preliminares

Foram realizados 3 ensaios preliminares com objetivo de se constatar a formação do AEBMEG a partir da reação proposta. Os ensaios preliminares foram realizados com catalisador em pastilhas e mistura reacional em ebulição. Estes ensaios tiveram duração de 105 minutos e foram coletadas amostras após, 45, 75 e 105 minutos do início do aquecimento. O tempo médio entre o início do aquecimento e início da ebulição da mistura foi de aproximadamente 30 minutos. As condições dos ensaios preliminares e os resultados de conversão (X) estão indicados na Tabela 11:

Ensaio preliminar	Razão molar, M	% Catalisador	X, %
1	1	10 %	1,6
2	1	20%	18,4
3	0,33	20%	19,3

Tabela 11 – Resultados de conversão dos ensaios preliminares

A partir destes ensaios, verificou-se que é possível a obtenção do acetato de butilglicol pela reação proposta. A fim de se avaliar a influência da temperatura de reação, % catalisador, agitação e razão molar M (mols AEEMEG/mols EBMEG) na conversão obtida, foram realizados ensaios exploratórios estruturados a partir de um planejamento experimental fatorial fracionado em 2 níveis (BOX, HUNTER e HUNTER; 2005), conforme mostrado no item 5.1.2.

Os resultados analíticos (cromatografia) dos ensaios preliminares estão no Anexo 1.

5.1.2 - Ensaios exploratórios - Planejamento Experimental

Após constatada a obtenção do acetato de butilglicol pela reação proposta, realizouse uma série experimental de 8 ensaios, segundo um planejamento fatorial fracionado (2_{IV}^{4-1} ensaios), considerando-se 4 fatores (variáveis independentes) exercendo influência na conversão do reagente limitante (X) em um intervalo de tempo determinado. Os fatores estudados foram:

- Temperatura, fator X₁ codificado
- % de catalisador, fator X₂ codificado
- Velocidade de agitação, fator X₃ codificado
- Razão molar inicial, M, fator X₄ codificado

A Tabela 12 mostra os intervalos de variação de cada fator em unidades originais e codificadas, conforme planejamento fatorial mencionado. Também na Tabela 12, nas duas últimas colunas, estão os resultados de conversão experimental (X) e o valor predito da conversão (X_p) pelo modelo (equação 55) após análise estatística. Os ensaios exploratórios do planejamento experimental tiveram a duração de 5 horas, contadas depois de atingida a temperatura de reação. O catalisador foi misturado aos reagentes antes do início do aquecimento. De cada ensaio, foram coletadas de quatro a cinco amostras, sendo a primeira no momento em que a temperatura de reação foi atingida. As amostras restantes foram coletadas após 45, 90, 150 e 300 minutos da coleta da primeira amostra. O nível mais alto da temperatura foi de 125°C, valor abaixo do ponto de ebulição do componente mais leve, no caso o EEMEG.

Os dados da Tabela 12 permitem estimar os efeitos confundidos para o projeto fracionado proposto. O erro experimental não foi estimado, por falta de graus de liberdade para tal. No entanto, os efeitos confundidos quando mostrados em ordem decrescente em um diagrama de Pareto (Figura 9) indicam pontos importantes da análise estatística. O diagrama de Pareto mostra que o menor efeito é da variável agitação (X₃) associada com a interação de três fatores entre as variáveis codificadas, temperatura, catalisador e razão molar (X₁· X₂· X₄). Portanto, é uma

forte sugestão de que estes dois efeitos confundidos, certamente não afetam de modo significativo a conversão do reagente limitante. Outra observação importante é que todos os efeitos tiveram sinais positivos, isto é, o aumento de nível de qualquer variável estudada tem como resultado um aumento da conversão.

	piou	nu (np) pu		uu oquuş	40 00						
n°	Variáveis nas unidades originais					Variáveis codificadas				Conversão	
ensaio ^a	T, ℃	% cat.	<i>R</i> , rpm	М	X ₁	X2	X ₃	X ₄	X %	Х _р %	
1	90	5	200	0,25	-1	-1	-1	-1	1,20	0,00*	
2	125	5	200	4	1	-1	-1	1	13,50	16,55	
3	90	20	200	4	-1	1	-1	1	10,85	13,90	
4	125	20	200	0,25	1	1	-1	-1	8,40	7,13	
5	90	5	400	4	-1	-1	1	1	1,96	0,00*	
6	125	5	400	0,25	1	-1	1	-1	3,40	4,67	
7	90	20	400	0,25	-1	1	1	-1	1,12	2,39	
8	125	20	400	4	1	1	1	1	34,59	31,54	

Tabela 12 – Matriz de ensaios do planejamento fatorial fracionado 2^{4–1}_{IV} em unidades originais e codificadas (X_i, variando de 1 a 4), conversão dos ensaios exploratórios (X) e conversão predita (X_p) pelo modelo da equação 55^a

^a Os ensaios foram realizados na seguinte ordem aleatória: 5, 3, 1, 6, 7, 4, 8, 2.

* O modelo prediz resultados negativos de conversão para estes ensaios; como não existe significado físico para estes resultados, considerou-se a conversão predita pelo modelo igual à zero.



Figura 9 – Efeitos dos fatores, Temperatura codificada (X₁), % de catalisador codificada (X₂), velocidade de agitação codificada (X₃) e razão molar codificada (X₄) e suas interações na conversão, X, conforme planejamento indicado na Tabela 12

Desta forma, analisou-se novamente o projeto de experimentos desconsiderando-se a variável agitação. Ao desconsiderar uma variável, os 8 ensaios constituem um planejamento completo 2^3 , sendo: X₁ = temperatura codificada, X₂ = porcentagem de catalisador codificada e X₄ = razão molar inicial codificada. Dentre os 8 parâmetros que podem ser estimados (média, 3 efeitos principais, 3 interações de dois fatores e uma interação de 3 fatores), observou-se que os efeitos das interações X₁·X₂ e X₁·X₂·X₄ apresentavam valores muito baixos. Desta forma, as interações X₁·X₂ e X₁·X₂·X₄ foram utilizadas para estimativa grosseira do erro. A reanálise do planejamento, bem como do gráfico de Pareto com indicação do erro, estão indicadas nas Tabelas 13 e 14 e na Figura 10. A variável X₃ (agitação codificada) foi desconsiderada na análise.

Fator	Efeito	Valor de t(3)	Valor de p	Coeficiente	Erro padrão do Coeficiente
Média	9,38	5,68	0,03	9,38	1,65
(1) Temperatura	11,19	3,39	0,08	5,59	1,65
(2) Catalisador	8,73	2,64	0,12	4,36	1,65
(4) Razão Molar	11,69	3,54	0,07	5,85	1,65
1 por 4	6,45	1,95	0,19	3,23	1,65
2 por 4	6,26	1,90	0,20	3,13	1,65

Tabela 13 – Parâmetros de regressão do planejamento experimental sem efeito da agitação (X₃)

Fator	gl	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	F	Р
Efeitos principais	3	676,23	225,41	10,33	0,090
Interação de dois fatores	2	161,71	80,85	3,70	0,213
Erro Residual	2	43,66	21,83		

Tabela 14 – ANOVA da regressão (equação 55)



Efeitos padronizados estimados

Figura 10 – Efeitos dos fatores e interações na conversão X desprezando-se a agitação e linha de erro

Com os parâmetros apresentados na Tabela 13, construiu-se o modelo estatístico apresentado na equação 55. Para o modelo não foi negligenciado nenhum coeficiente, devido à incerteza na estimativa do erro, com apenas 2 graus de liberdade.

$$X_{p} = 9,378 + 5,595 \cdot X_{1} + 4,362 \cdot X_{2} + 5,848 \cdot X_{4} + 3,225 \cdot X_{1} \cdot X_{4} + 3,133 \cdot X_{1} \cdot X_{2}$$
(55)

X_p é a conversão do reagente limitante predita pelo modelo estatístico. Os resultados preditos pelo modelo da equação 55 estão indicados na Tabela 12.

O ajuste da regressão, embora com grande incerteza na estimativa do erro, indicou tendências importantes com os coeficientes de determinação de $R^2 = 0.95 e R^2_{adj} = 0.82$. A variabilidade não explicada pelo modelo poderia ser melhorada com um número maior de ensaios ou com a inclusão de mais níveis das variáveis. De qualquer maneira, vê-se que com todos os coeficientes positivos, o aumento em qualquer uma das variáveis proporciona um aumento de conversão não linear, indicado pelas interações presentes.

A Figura 11 mostra a relação entre os resultados preditos pelo modelo da equação 55 e os valores observados (experimentais). Observa-se que o modelo apresenta boa tendência para explicar a influência dos fatores na conversão da reação.



Figura 11 – Valores preditos pelo modelo da equação 55 e valores observados.

As Figuras 12, 13 e 14 mostram as superfícies calculadas a partir da equação 55, estabelecendo-se em cada uma delas o valor máximo da variável fixada. Assim, a Figura 12 apresenta a conversão em função da % de catalisador codificada (X₂) e da razão molar (M) codificada (X₄) para temperatura máxima ensaiada. A Figura 13 apresenta a conversão em função da temperatura codificada (X₁) e da razão molar, (M) codificada (X₄), para % de catalisador máxima ensaiada. E finalmente, a Figura 14 apresenta a conversão em função da temperatura codificada (X₁) e da % de catalisador codificada (X₂) para máxima razão molar (M) ensaiada.



Figura 12 – Superfície de resposta do planejamento experimental para $X_1 = 1$



Figura 13 – Superfície de resposta do planejamento experimental para X_2 = 1



Figura 14 – Superfície de resposta do planejamento experimental para X₄ = 1

Conforme citado anteriormente, o aumento de qualquer variável (temperatura, catalisador e razão molar) tem como resultado um aumento de conversão para o intervalo de tempo definido. O efeito da concentração de catalisador no resultado de conversão em um intervalo de tempo definido é previsível; da mesma forma, o efeito de temperatura sobre a conversão também foi conforme esperado, pois é conhecido que as reações de transesterificação são endotérmicas. Para as variáveis X₁ (temperatura, codificada) e X₂ (% de catalisador, codificada) o planejamento experimental permitiu a confirmação dos efeitos esperados e mostrou que, dentro do intervalo estudado, estes efeitos são significativos.

A Tabela 15 mostra os resultados dos ensaios do planejamento experimental reorganizados, agrupando-se aqueles que têm as mesmas condições de temperatura e catálise, desprezando-se os efeitos da agitação e enfatizando o efeito da razão molar M. As variáveis da Tabela 15 estão em suas unidades originais. Esta é outra maneira de visualizar os efeitos principais em conjunto com os efeitos de interação. Percebe-se que a maior conversão (no tempo de 5 horas de reação, conforme planejamento experimental) ocorre com todas as variáveis independentes em seus níveis máximos e que a sua variação não é linear.

Grupo	Ensaio	Temperatura, °C	% Catalisador	Razão molar	Conversão, X %
1	1	90	5	0,25	1,20
	5	- 50	0	4	1,96
	6	125	5	0,25	3,40
	2	125	5	4	13,50
	7	00	20	0,25	1,12
111	3	90	20	4	10,85
IV -	4 8	125	20	0,25	8,40
		125	20	4	34,59

Tabela 15 – Resultados dos ensaios exploratórios agrupados por temperatura e % de catalisador

Os altos resultados de conversão nos ensaios conduzidos com M = 4 em relação aos conduzidos com M=0,25 podem ser explicados pelo mecanismo de reação descrito no item 3.5. Conforme descrito por SAHA e STREAT (1999) e SHAMSHUDDIM e NAGARAJU (2007), a primeira etapa do mecanismo de reação de transesterificação com catálise ácida é aquela em que o éster aceita um próton do sítio ativo do catalisador. É possível que a concentração mais alta do éster (AEEMEG) favoreça esta primeira etapa do mecanismo, resultando em uma conversão superior em relação aos ensaios com razão molar de 0,25 (concentração mais baixa de AEEMEG). Desta forma, as conversões mais altas para M=4 podem ser explicadas por uma afinidade maior entre o catalisador e o reagente AEEMEG. Vale salientar que na condição de equilíbrio é provável que a conversão (base reagente limitante) seja igual tanto para a condição de razão molar igual a 4 quanto para condição de R = 0,25, sendo diferente, entre as duas condições, apenas o tempo que se atinge o equilíbrio.

Considerando-se as condições de temperatura, % de catalisador e razão molar indicadas na Tabela 16, estimou-se a conversão pela extrapolação do modelo estatístico (equação 55), obtendo-se o resultado de conversão (X_p) de 62,8 %. Realizou-se um novo ensaio (ensaio n°9) nas condições indicadas na Tabela 16. O resultado de conversão para este ensaio ao final de 5 horas (mesmo tempo de duração dos ensaios do planejamento experimental, Tabela 12), foi estimado em 76,1 %.

	mode	elo da equ	ação 55							
n°	Variáveis nas unidades originais				Variáveis codificadas				Conversão	
ensaio	T, °C	% cat.	<i>R</i> , rpm	М	X 1	X ₂	X ₃	X 4	X %	Х _р %
9	130	30	400	6	1,29	2,3	1	2,1	76,1	62,8

Tabela 16 – Condições do ensaio 9: variáveis codificadas conforme planejamento experimental (Tabela 12), conversão observada (X) e conversão predita (X_p) pela extrapolação do modelo da equação 55

Os ensaios realizados para obtenção das constantes cinética e de equilíbrio foram conduzidos nas mesmas condições de catálise, agitação e razão molar do ensaio 9, conforme descrito no item 5.1.3.

Os resultados analíticos (cromatografia) dos ensaios exploratórios (ensaios 1 a 8) e do ensaio 9 estão nos Anexos 2 e 3, respectivamente.

5.1.3 - Cálculo das constantes de equilíbrio e constantes cinéticas da reação direta

O cálculo das constantes de equilíbrio e das constantes cinéticas da reação direta foi realizado de duas formas, desprezando-se ou considerando-se as não idealidades da solução de reação.

A constante de equilíbrio (K) foi calculada conforme as equações 17 e 18, considerando-se os resultados analíticos da última amostra coletada de cada ensaio, depois de atingido equilíbrio cinético. A constante de equilíbrio calculada a partir das concentrações, desconsiderando-se a não idealidade da mistura, foi chamada de K_c; a constante de equilíbrio calculada a partir das atividades foi chamada de K_a.

Admitindo-se o meio reacional como uma solução ideal e considerando-se a estequiometria da reação, a razão molar de reagentes e a concentração inicial de produtos iguais à zero, o modelo da equação 26 é expresso pela integral da equação 56:

$$k_{R} \cdot m_{cat} \cdot C_{A,0} \cdot \int_{0}^{t} dt = \int_{X_{A,0}}^{X_{A}} \frac{dX_{A}}{\left[\left(1 - \frac{1}{K} \right) \cdot X_{A}^{2} - \left(M + 1 \right) \cdot X_{A} + M \right]}$$
(56)

Considerando-se a não idealidade do meio reacional, a estequiometria da reação, a razão molar de reagentes e a concentração inicial de produtos iguais à zero, o modelo da equação 26 é expresso pela integral da equação 57:

$$k_{R} \cdot m_{cat} \cdot C_{A,0} \cdot \int_{0}^{t} dt = \int_{X_{A,0}}^{X_{A}} \frac{dX_{A}}{\left[\left(\gamma_{A} \gamma_{B} - \frac{\gamma_{C} \gamma_{D}}{K_{a}} \right) \cdot X_{A}^{2} - (\gamma_{A} \gamma_{B}) \cdot (M+1) \cdot X_{A} + (\gamma_{A} \gamma_{B}) \cdot M \right]}$$
(57)

As equações 56 e 57 têm a mesma solução analítica, que é dada por FOGLER (2005):

$$\int_{X_{A,0}}^{X_{A}} \frac{dX_{A}}{\left[a \cdot X_{A}^{2} + b \cdot X_{A} + c\right]} = \frac{1}{a \cdot (p-q)} \cdot \ln \left[\left(\frac{X_{A} - p}{X_{A,0} - p} \right) \cdot \left(\frac{X_{A,0} - q}{X_{A} - q} \right) \right]$$
(58)

onde $p \in q$ são as raízes da equação 59, que é o denominador do 1° termo (integral) da equação 58.

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{X}_{A}^{2} + \mathbf{b} \cdot \mathbf{X}_{A} + \mathbf{c} = \mathbf{0}$$
 (59)

Os termos a, $b \in c$ das equações 58 e 59 assumem os seguintes valores para as equações 56 e 57:

 Termo	Equação 56	Equação 57
а	$\left(1 - \frac{1}{K}\right)$	$\left(\gamma_{A}\gamma_{B} - \frac{\gamma_{C}\gamma_{D}}{K_{a}}\right)$
b	-(M + 1)	$-\left(\gamma_{A}\gamma_{B}\right)\cdot\left(M+1\right)$
С	М	$(\gamma_A \gamma_B) \cdot M$

Tabela 17 – Termos a, b e c para as equações 56 e 57

A raiz q da equação 59 é igual à conversão de equilíbrio (X_{eq}).

Utilizando-se o suplemento SOLVER do Microsoft Excel[®], a constante cinética k_R foi calculada, minimizando-se o quadrado da diferença entre a conversão calculada

pelas equações 56 e 57 (X_{calc}) e conversão média X_m (ver equação 54), conforme equação 60:

$$F = \sum_{1}^{N} [X_{cal} - X_m]^2 \rightarrow min$$
 (60)

em que N é o número de amostras coletadas de um mesmo ensaio. A constante k_R foi calculada considerando-se todas as amostras e ensaios realizados nas mesmas condições de temperatura, razão molar (M) e concentração de catalisador.

Alternativamente, a constante de equilíbrio (K_C) foi calculada com a constante cinética k_R , pela minimização da função da equação 60 estimando-se dois parâmetros simultaneamente. A constante de equilíbrio calculada a partir das concentrações de reagentes e produtos na condição de equilíbrio e pela minimização da equação 60 foi chamada de $K_{C,cal}$. Considerando-se K_C ou $K_{C,cal}$, obtém-se diferentes valores de k_R .

Com objetivo de se obter as constantes cinéticas e de equilíbrio e suas correlações com a temperatura de reação, foram realizados cinco outros ensaios (ensaios n^{os} 10, 11, 12, 13 e 14) mantendo as mesmas condições de razão molar (M), concentração de catalisador e agitação do ensaio 9, variando-se somente a temperatura, conforme indicado na Tabela 18.

	Ensaio	Temperatura, °C	% Catalisador	Agitação, RPM	Razão molar (M)
-	9 e 10	130	30	400	6
	11	125	30	400	6
	12	120	30	400	6
	13	115	30	400	6
	14	110	30	400	6

Tabela 18 - Condições dos ensaios 9 a 14

Os ensaios 10 a 14 tiveram duração de 24 horas. A amostra retirada ao final das 24 horas de ensaio foi considerada a condição de equilíbrio químico. O ensaio 10 foi realizado na mesma temperatura do ensaio 9; para o cálculo da constante cinética na temperatura de 130 °C foram utilizados os resultados dos ensaios 9 e 10.

As Tabelas 19 a 21 e Figuras 15 a 19 mostram os resultados de conversão calculados (X_{cal}) com base nas concentrações de reagentes e produtos e conversão média, considerando-se K_C. Os resultados analíticos (cromatografia) dos ensaios 9 a 14 estão no Anexo 3.

<u> </u>									
Ensaio	Tempo, min	XAEEMEG	X _{EBMEG}	X _{EEMEG}	XAEBMEG	X _m	X _{cal}		
9	0	0,142	0,172	0,246	0,113	0,168	0,168		
9	31	0,317	0,314	0,393	0,293	0,329	0,306		
9	60	0,409	0,415	0,498	0,391	0,429	0,409		
9	106	0,520	0,527	0,596	0,520	0,541	0,536		
9	165	0,620	0,626	0,689	0,632	0,642	0,648		
9	271	0,717	0,724	0,773	0,747	0,740	0,762		
10	360	0,806	0,758	0,848	0,806	0,804	0,810		
9	481	0,799	0,808	0,830	0,852	0,822	0,841		
10	721	0,871	0,825	0,888	0,893	0,870	0,860		
10	1081	0,881	0,839	0,893	0,910	0,881	0,864		
10	1441	0,893	0,848	0,910	0,918	0,892	0,864		

Tabela 19 – Ensaios 9 e 10 – Conversões calculadas a partir dos componentes e modelo da equação 56 para os ensaios, considerando-se K_C

Tabela 20 – Ensaio 11 – Conversões calculadas a partir dos componentes e modelo da equação 56 para os ensaios, considerando-se K_C

Tempo, min	XAEEMEG	X _{EBMEG}	X _{EEMEG}	XAEBMEG	X _m	X _{cal}
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
40	0,260	0,166	0,383	0,126	0,234	0,181
74	0,383	0,250	0,503	0,228	0,341	0,305
107	0,467	0,320	0,586	0,307	0,420	0,403
211	0,636	0,484	0,728	0,503	0,588	0,612
253	0,676	0,535	0,792	0,540	0,636	0,666
371	0,776	0,629	0,880	0,650	0,734	0,762
1453	0,917	0,830	0,978	0,879	0,901	0,857

Tabela 21 – Ensaio 12 – Conversões calculadas a partir dos componentes e modelo da equação 56 para os ensaios, considerando-se K_c

Tempo, min	XAEEMEG	X _{EBMEG}	X _{EEMEG}	XAEBMEG	X _m	X _{cal}
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
30	0,277	0,128	0,399	0,099	0,226	0,136
60	0,374	0,191	0,496	0,175	0,309	0,251
90	0,444	0,254	0,576	0,238	0,378	0,347
181	0,596	0,398	0,726	0,397	0,529	0,554
241	0,646	0,483	0,792	0,470	0,598	0,641
361	0,726	0,594	0,870	0,583	0,693	0,745
1440	0,849	0,830	0,899	0,868	0,861	0,845

pui	u 05 chibul05,	considerando	30 N C			
Tempo, min	XAEEMEG	X _{EBMEG}	X _{EEMEG}	X _{AEBMEG}	X _m	X _{cal}
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
30	0,206	0,124	0,329	0,077	0,184	0,103
61	0,306	0,174	0,433	0,140	0,263	0,196
90	0,371	0,220	0,501	0,193	0,321	0,272
184	0,505	0,330	0,621	0,326	0,446	0,462
240	0,562	0,394	0,680	0,391	0,507	0,542
360	0,646	0,495	0,773	0,491	0,601	0,658
1440	0,839	0,789	0,894	0,825	0,837	0,811

Tabela 22– Ensaio 13 – Conversões calculadas a partir dos componentes e modelo da equação 56 para os ensaios, considerando-se K_c

Tabela 23 – Ensaio 14– Conversões calculadas a partir dos componentes e modelo da equação 56 para os ensaios, considerando-se K_C

Tempo, min	XAEEMEG	X _{EBMEG}	X _{EEMEG}	XAEBMEG	X _m	X _{cal}
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
34	0,146	0,113	0,246	0,067	0,143	0,082
64	0,226	0,139	0,319	0,112	0,199	0,148
94	0,287	0,175	0,384	0,155	0,250	0,209
182	0,396	0,267	0,497	0,255	0,354	0,355
243	0,460	0,319	0,558	0,316	0,414	0,434
360	0,542	0,406	0,644	0,406	0,499	0,548
1440	0,832	0,728	0,873	0,780	0,803	0,763



Figura 15 – Ensaios 9 e 10 – Conversões calculadas a partir dos componentes e modelo da equação 56 para os ensaios, considerando-se K_C



Figura 16 – Ensaio 11 – Conversões calculadas a partir dos componentes e modelo da equação 56 para os ensaios, considerando-se K_C



Figura 17 – Ensaio 12 – Conversões calculadas a partir dos componentes e modelo da equação 56 para os ensaios, considerando-se K_C



Figura 18 – Ensaio 13 – Conversões calculadas a partir dos componentes e modelo da equação 56 para os ensaios, considerando-se K_c



Figura 19 – Ensaio 14 – Conversões calculadas a partir dos componentes e modelo da equação 56 para os ensaios, considerando-se K_c

Para os ensaios 11, 12, 13 e 14, a adição de catalisador foi realizada após atingida a temperatura de reação (temperatura na qual o ensaio foi conduzido). Desta forma, admitiu-se que para t = 0 $X_m = 0$.

Assim como nos ensaios do planejamento experimental (item 5.1.2), durante o ensaio n°9 o catalisador foi adicionado aos reagentes antes do início do aquecimento da mistura reacional. Do início do aquecimento da mistura até a temperatura de reação, observou-se uma conversão $X_m = 0.168$, conforme mostrado na Tabela 19 e Figura 14. Considerou-se t = 0 (zero) o momento em a temperatura de reação foi atingida. A partir do modelo pseudo-homogêneo proposto, realizou-se uma estimativa do tempo de reação necessário para se atingir a conversão $X_m = 0.168$ na temperatura de 130°C (temperatura para a qual o modelo foi obtido).

Estimou-se o tempo necessário para $X_m = 0,168$ em aproximadamente 31 minutos. A Tabela 24 e a Figura 20 indicam os tempos e conversões médias considerando-se o tempo estimado para conversão de $X_m = 0,168$.

 Tabela 24 – Ensaios 9 e 10 – Conversões calculadas a partir dos componentes e modelo da equação

 56 para os ensaios, considerando-se K_C, com correção do tempo de reação

Ensaio	Tempo, min	XAEEMEG	X_{EBMEG}	X _{EEMEG}	X_{AEBMEG}	X _m	X _{cal}
-	0	0	0	0	0	0	0
9	30,8	0,142	0,172	0,246	0,113	0,168	0,168
9	61,8	0,317	0,314	0,393	0,293	0,329	0,306
9	90,8	0,409	0,415	0,498	0,391	0,429	0,409
9	136,8	0,520	0,527	0,596	0,520	0,541	0,536
9	195,8	0,620	0,626	0,689	0,632	0,642	0,648
9	301,8	0,717	0,724	0,773	0,747	0,740	0,762
10	390,8	0,806	0,758	0,848	0,806	0,804	0,810
9	511,8	0,799	0,808	0,830	0,852	0,822	0,841
10	751,8	0,871	0,825	0,888	0,893	0,870	0,860
10	1111,8	0,881	0,839	0,893	0,910	0,881	0,864
10	1471,8	0,893	0,848	0,910	0,918	0,892	0,864



Figura 20 – Ensaios 9 e 10 – Conversões calculadas a partir dos componentes e modelo da equação 56 para os ensaios, considerando-se K_c, com correção do tempo de reação

A Tabela 25 mostra os resultados de K_C, k_R, k_{-R} e de F (função de minimização, equação 60). A constante cinética da reação inversa (k_{-R}) foi calculada a partir dos resultados de K_C e k_R, conforme equação 23 (item 3.3).

Ensaio	Т	Kc	k _R , L/(g.mol.min)	k _{-R} , L/(g.mol.min)	F
9/10	130	1,075	3,714×10 ⁻⁵	3,455×10 ⁻⁵	0,003
11	125	0,987	3,071×10⁻⁵	3,112×10⁻⁵	0,009
12	120	0,891	2,955×10 ⁻⁵	3,315×10⁻⁵	0,018
13	115	0,677	2,161×10⁻⁵	3,191×10⁻⁵	0,019
14	110	0,485	1,498×10⁻⁵	3,091×10 ⁻⁵	0,012

Tabela 25 – Resultados de K_C, k_R, k_{-R} e F

O gráfico da Figura 21 é um resumo dos modelos pseudo-homogêneos obtidos para os ensaios 9 a 14, nas condições indicadas na Tabela 18 e valores de K_C , k_R e k_{-R} indicados na Tabela 25.



Figura 21 - Modelos pseudo-homogêneos para temperaturas de 110 a 130 °C e condições de operação indicadas na Tabela 18

O gráfico da Figura 21 é um comparativo das velocidades de reação e das conversões de equilíbrio nas temperaturas estudadas. A Figura 21 ilustra o aumento da velocidade de reação e da conversão de equilíbrio decorrentes do aumento de temperatura. Com o aumento de temperatura, as velocidades de reação tornam-se mais próximas. A proximidade e a sobreposição das curvas dos modelos das temperaturas de 120 e 125°C pode ser consequência de erros experimentais.

Os gráficos das Figuras 19 a 21 foram traçados consideram-se as informações da Tabela 25.

A Tabela 26 mostra os resultados de $K_{C,cal}$, k_R , k_{-R} e de F (função de minimização, equação 60).

Ensaio	Т	K _{C,cal}	k _R , L/(g.mol.min)	k _{-R} , L/(g.mol.min)	F
9/10	130	1,154	3,675×10⁻⁵	3,186×10 ⁻⁵	0,003
11	125	1,188	3,024×10 ⁻⁵	2,545×10 ⁻⁵	0,008
12	120	0,734	3,020×10 ⁻⁵	4,112×10 ⁻⁵	0,018
13	115	0,676	2,161×10⁻⁵	3,197×10⁻⁵	0,019
14	110	0,612	1,475×10⁻⁵	2,409×10⁻⁵	0,011

Tabela 26 – Resultados de K_{C, cal}, k_R, k_{-R} e F

Os resultados de K_C (Tabela 25) e K_{C,cal} (Tabela 26) são próximos, mostrando um bom ajuste do modelo expresso pela equação 26 (modelo pseudo-homogêneo para reações reversíveis de 2° ordem). O ajuste do modelo da equação 26 aos dados experimentais é avaliado pelo valor da função F. Comparando-se os valores de F da Tabela 25 e da Tabela 26 observa-se que a diferença entre eles é pequena. Esta comparação mostra que, apesar de se incluir a variável ajustada K_{C,cal} para o modelo da equação 56, isto contribui muito pouco para um modelo mais bem ajustado aos dados experimentais.

LEVENSPIEL (1962) ressalta a importância em se utilizar dados e informações experimentais de reações químicas em projetos de engenharia. Conforme o mesmo autor, as constantes de equilíbrio podem ser estimadas pela variação da energia de Gibbs, (equação 16), assim como constantes cinéticas k_R e k_R podem ser calculadas pela teoria das colisões e pela teoria do estado de transição. No entanto, os valores previstos por estas teorias raramente se aproximam dos resultados obtidos experimentalmente. Estes valores previstos devem ser utilizados como apoio no processo de pesquisa da reação avaliada e os projetos de engenharia devem, invariavelmente, basear-se em dados experimentais (LEVENSPIEL, 1962).

Neste estudo, as constantes de equilíbrio não foram estimadas pela equação 16 ou pelas teorias das colisões e do estado de transição. Deve ser ressaltada a importância da constante de equilíbrio calculada a partir das concentrações dos reagentes e produtos na condição de equilíbrio (K_C) em relação à constante K_{C,cal}, calculada pela minimização da equação 60. Por esta razão, foram omitidos tabelas e gráficos de conversão (X_{cal}) em função do tempo com o modelo da equação 56 e constante K_{C,cal}. Pelo mesmo motivo, a constante de equilíbrio em função das atividades (K_a) foi calculada a partir das concentrações e coeficientes de atividades de reagentes e produtos e não pela minimização da equação 60. Para o cálculo da variação da entalpia de reação no estado padrão (Δ H°), energia de ativação (E_A) e fator pré-exponencial (k₀) utilizaram-se os valores de K_C e K_a.

Para o intervalo de temperatura estudado (110 a 130°C), a constante cinética de reação direta apresentou valores variando entre $3,675 \times 10^{-5}$ e $1,475 \times 10^{-5}$

L/(mol.min.g). Conforme citado anteriormente, até onde se tem conhecimento, não existem informações da reação estudada ou de reações similares, como a reação entre um éter glicólico e éster glicólico. Os valores obtidos de k_R foram comparados com quatro outras referências, duas delas para reações de esterificação e outras duas reações de transesterificação. Nas quatro referências utilizadas para comparação, as reações estudadas foram consideradas como de 2^a ordem.

CÂMARA e ARANDA (2011) calcularam as constantes cinéticas das reações diretas de esterificação entre etanol anidro e ácidos graxos (esteárico, palmítico e láurico) para a obtenção de biodiesel. As reações foram catalisadas com óxido de nióbio (concentração equivalente a 20% da massa de ácido utilizada) e conduzidas na temperatura de 150 e 200 °C. As constantes k_R obtidas apresentaram valores entre 2,9×10⁻³ e 1,74×10⁻² L/mol.min.

TEO e SAHA (2004) obtiveram a constante k_R para a reação de esterificação entre ácido acético e álcool isopentílico, catalisada com resina Purolite CT-175. O catalisador foi utilizado em concentração mássica de 2,5 a 10 % do total da massa de reagentes. Os valores obtidos para k_R , no intervalo de temperatura de 333 a 363 K, foi de 1,02×10⁻² e 4,14×10⁻² L/mol.min

Comparando-se os resultados de k_R deste estudo com os resultados obtidos por CÂMARA e ARANDA (2011) e TEO e SAHA (2004), observa-se que para a reação de transesterificação estudada os valores das constantes cinéticas da reação direta são significantemente menores. A comparação mostra que a reação de transesetrificação proposta é consideravelmente mais lenta em relação às reações de esterificação, mesmo quando o ácido empregado na esterificação tem cadeia carbônica longa, como são os ácidos esteárico, palmítico e láurico que têm 18, 16 e 12 carbonos, respectivamente.

A reação de transesterificação entre o acetato de metila e n-butanol foi estudada por BOZEK-WINKLER e GMEHLING (2006) e XU et al (2009). BOZEK-WINKLER e GMEHLING (2006) conduziram os ensaios de reação em temperaturas entre 313,15 e 333,15 K, utilizando como catalisador a resina Amberlyst 15 na concentração de 8 a 18 % em massa. Os valores de k_R obtidos por BOZEK-WINKLER e GMEHLING (2006) ficaram entre $3,60\times10^{-4}$ e $9,23\times10^{-4}$ L/mol.min.g. XU et al (2009) estudaram a reação no intervalo de temperatura de 328,15 e 343,15 K, utilizando a resina NKC-9, em concentração mássica de 5 a 20 % do total da massa de acetato de metila. Os valores por eles obtidos foram de $7,80\times10^{-5}$ e $1,86\times10^{-4}$ L/mol.min.g.

Compararando-se os resultados de k_R deste trabalho com os valores obtidos por BOZEK-WINKLER e GMEHLING (2006) e XU et al (2009), observa-se que os valores obtidos neste estudo são mais baixos. Isto mostra que os resultados de k_R da reação estudada, mesmo quando comparados com uma reação de transesterificação, mostram-se mais baixos em quase uma ordem de grandeza. Apesar das duas reações comparadas serem reações de transesterificação, os reagentes da reação avaliada neste estudo são compostos multifuncionais, ao contrário dos reagentes acetato de metila e n-Butanol, objetos de estudo de BOZEK-WINKLER e GMEHLING (2006) e XU et al (2009).

A Tabela 27 resume a comparação das constantes cinéticas obtidas neste estudo com outras referências.

Reação	Catálise	Temperatura	k _R	Referência
Esterificação: Ácidos graxos + Etanol	Óxido de nióbio	150 a 200°C	2,9×10 ⁻³ a 1,74×10 ⁻² L/mol.min	CÂMARA e ARANDA (2011)
Esterificação: Ácido acético + Isopentanol	Purolite CT- 175	333 a 363 K	1,02×10 ⁻² a 4,14×10 ⁻² L/mol.min	TEO e SAHA (2004)
Transesterificação: Acetato de metila + n-Butanol	Amberlyst 15	313.15 a 333.15 K	3,60×10 ⁻⁴ e 9,23×10 ⁻⁴ L/mol.min.g	BOZEK-WINKLER e GMEHLING (2006)
Transesterificação: Acetato de metila + n-Butanol	NKC-9	328,15 a 343,15 K	7,80×10 ⁻⁵ e 1,86×10 ⁻⁴ L/mol.min.g	XU et al (2009)
Transesterificação: AEEMEG + EBMEG	Óxido de nióbio	110 a 130°C	3,675×10 ⁻⁵ e 1,475×10 ⁻⁵ L/mol.min.g	Este trabalho

Tabela 27 - Quadro-resumo	do comparativo er	ntre os valores	de kR obt	tidos neste tr	abalho e c	outras
referências						

A Tabela 28 mostra os resultados de K_a e de k_R , k_{-R} calculados a partir de K_a .

Ensaio	Т	Ka	k _R , L/(g.mol.min)	k _{-R} , L/(g.mol.min)	F
9/10	130	1,168	4,072E-05	3,486E-05	0,002
11	125	1,081	3,370E-05	3,117E-05	0,006
12	120	0,973	3,269E-05	3,358E-05	0,014
13	115	0,736	2,376E-05	3,227E-05	0,016
14	110	0,522	1,628E-05	3,122E-05	0,010

Tabela 28 – Resultados de K_a , k_R , k_{-R} e F

Os coeficientes de atividade de cada componente da mistura reacional (γ_i) foram calculados a partir dos parâmetros binários do modelo de atividade NRTL dos componentes da mistura reacional.

As raízes da equação
$$\left[\left(\gamma_{A} \gamma_{B} - \frac{\gamma_{C} \gamma_{D}}{K_{a}} \right) \cdot X_{A}^{2} - \left(\gamma_{A} \gamma_{B} \right) \cdot \left(M + 1 \right) \cdot X_{A} + \left(\gamma_{A} \gamma_{B} \right) \cdot M \right] = 0 \text{ foram}$$

calculadas para cada resultado analítico, uma vez que os coeficientes de atividade dependem composição da mistura. Os coeficientes de atividade dos componentes da mistura quaternária foram calculados com os parâmetros binários estimados neste trabalho (ver item 5.2), utilizando-se o software de simulação de processos ASPEN PLUS[®]. Os valores dos coeficientes de atividades dos componentes das misturas reacionais dos ensaios 9 a 14 estão no Anexo 4.

Conforme observado por PÖPKEN, GÖTZE e GMEHLING (2000), o emprego das atividades dos componentes em substituição às concentrações molares na modelagem da reação permite um melhor ajuste do modelo aos dados experimentais. Ainda que pequena, a diferença entre o valor da função F (equação 60) é menor para o modelo em função das atividades (equação 57) conforme mostrado nas Tabelas 25 e 28.

As Tabelas 29 a 33 mostram os resultados de X_{cal} calculados pela equação 57 e os resultados de X_m para comparação:
Ensaio	Tempo, min	Xm	X _{cal}
9	0	0,168	0,168
9	31	0,329	0,312
9	60	0,429	0,415
9	106	0,541	0,538
9	165	0,642	0,646
9	271	0,740	0,757
10	360	0,804	0,804
9	481	0,822	0,838
10	721	0,870	0,859
10	1081	0,881	0,864
10	1441	0,892	0,864

Tabela 29 - Resultados X_{cal} (equação 57) e X_m para ensaios 9 e 10

Tabela 30 - Resultados X_{cal} (equação 57) e X_m para ensaio 11

Tempo, min	X _m	X _{cal}
0	0,000	0,000
40	0,234	0,190
74	0,341	0,313
107	0,420	0,408
211	0,588	0,609
253	0,636	0,659
371	0,734	0,754
1453	0,901	0,857

Tabela 31 - Resultados X_{cal} (equação 57) e X_m para ensaio 12

Tempo, min	X _m	X _{cal}
0	0,000	0,000
30	0,226	0,144
60	0,309	0,259
90	0,378	0,353
181	0,529	0,552
241	0,598	0,635
361	0,693	0,737
1440	0,861	0,844

Tabela 32 - Resultados X_{cal} (equação 57) e X_m para ensaio 13

Tempo, min	X _m	X _{cal}
0	0,000	0,000
30	0,184	0,109
61	0,263	0,202
90	0,321	0,278
184	0,446	0,463
240	0,507	0,539
360	0,601	0,651
1440	0,837	0,811

Tempo, min	X _m	X _{cal}
0	0,000	0,000
34	0,143	0,087
64	0,199	0,154
94	0,250	0,214
182	0,354	0,357
243	0,414	0,433
360	0,499	0,542
1440	0,803	0,761

Tabela 33 - Resultados X_{cal} (equação 57) e X_m para ensaio 14

5.1.4 - Estimativa da variação de entalpia de reação

A variação da entalpia de reação no estado padrão (Δ H°) foi calculada de duas formas, a partir de K_C e K_a. Aplicando a equação de Van't Hoff e considerando suas simplificações, estimou-se a variação da entalpia de reação no estado padrão (Δ H°). O gráfico da Figura 22 mostra o logaritmo natural da constante de equilíbrio ln (K_C) em função do inverso da temperatura absoluta multiplicado por 1000 (1000/T). Aos pontos do gráfico, utilizando-se o Microsoft Excel[®] 2003, ajustou-se a função de uma reta. Os dados do gráfico da Figura 22 estão indicados na Tabela 34.

Tabela 34 – Correlação da temperatura de reação (T) com a constante de equilíbrio de reação Dados dos gráficos da Figura 22 e 23

Ensaio	T (°C)	T (K)	1000/T	Kc	ln(K _c)	Ka	In(K _a)
9/10	130	403,15	2,480	1,075	0,072	1,168	0,156
11	125	398,15	2,512	0,987	-0,013	1,081	0,078
12	120	393,15	2,544	0,891	-0,115	0,973	-0,027
13	115	388,15	2,576	0,677	-0,390	0,736	-0,306
14	110	383,15	2,610	0,485	-0,724	0,522	-0,651



Figura 22 – In (K_c) em função de 1000/T, gráfico para estimativa de Δ H°

$$\ln(K) = -6,1092 \times \left(\frac{1000}{T}\right) + 15,31 \quad (61)$$

A reta ajustada ao conjunto aos dados do gráfico da Figura 22 (equação 61) tem coeficiente de ajuste (R^2) de 0,9286. A variação da entalpia de reação no estado padrão (ΔH°) calculada a partir da equação 61 é de 50795 J/mol.

Construiu-se gráfico análogo ao da Figura 22, considerando-se K_a, conforme Tabela 34 e Figura 23.



Figura 23 – In (K_a) em função de 1000/T, gráfico para estimativa de Δ H°

$$\ln(K) = -6,1966 \times \left(\frac{1000}{T}\right) + 15,616(62)$$

A reta ajustada ao conjunto aos dados do gráfico da Figura 23 (equação 62) tem coeficiente de ajuste de 0,9233. A entalpia de reação no estado padrão (Δ H°) calculada a partir da equação 62 é de 51521 J/mol.

A entalpia de reação no estado padrão (Δ H°) estimada a partir de K_C e de K_a apresentam valores próximos.

5.1.5 - Estimativa da energia de ativação e fator pré-exponencial

A energia de ativação e o fator pré-exponencial da equação de Arrhenius para a reação direta foram estimados a partir das constantes cinéticas k_R , obtidas para as diversas temperaturas, conforme item 5.1.3. Aplicando-se a equação de Arrhenius (equação 27) para a temperatura de reação T₁ e T₂, tem-se:

$$\mathbf{k}_{1} = \mathbf{k}_{0} \exp\left(\frac{-\mathbf{E}_{A}}{\mathbf{R}\mathbf{T}_{1}}\right), \ \mathbf{k}_{2} = \mathbf{k}_{0} \exp\left(\frac{-\mathbf{E}_{A}}{\mathbf{R}\mathbf{T}_{2}}\right)$$
(27)

Combinando-se as duas expressões anteriores, obtém-se a correlação entre as constantes cinéticas e a temperatura de reação:

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_A}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$
(63)

A equação 63 é uma reta, cujo coeficiente angular é E_A/R . Os gráficos das Figura 24 e 25 mostram os resultados obtidos de $ln(k_R)$ em função do inverso da temperatura multiplicado por 1000 (1000/T). Utilizando-se o Microsoft Excel ® 2003, ajustou-se a função de uma reta aos pontos do gráfico. Conforme mostrado no item 5.1.3, a constante k_R pode ser calculada pela equação 56 ou pela equação 57. Os gráficos das Figuras 24 e 25 referem-se aos valores de k_R calculados pelas equações 56 e 57, respectivamente.

Os dados dos gráficos das Figuras 24 e 25 estão indicados na Tabela 35:

Fnsaio	T (°C)	T (K)	1000/T	Equaç	ão 56	Equação 57			
LIISalo	1(0)	1 (13)	1000/1	k _R	ln(k _R)	k _R	ln(k _R)		
9/10	130	403,15	2,480	3,714×10⁻⁵	-10,201	4,072×10 ⁻⁵	-10,109		
11	125	398,15	2,512	3,071×10 ⁻⁵	-10,391	3,370×10 ⁻⁵	-10,298		
12	120	393,15	2,544	2,955×10⁻⁵	-10,429	3,269×10 ⁻⁵	-10,329		
13	115	388,15	2,576	2,161×10⁻⁵	-10,742	2,376×10 ⁻⁵	-10,647		
14	110	383,15	2,610	1,498×10⁻⁵	-11,108	1,628×10 ⁻⁵	-11,025		

Tabela 35 – Correlação da temperatura de reação (T) com a constante cinética k_R, calculada conforme equações 56 e 57 – Dados dos gráficos da Figura 24 e 25



Figura 24 – In (k_R) em função de 1000/T, k_R calculada pela equação 56

$$\ln(k_{R}) = -6,7173 \times \left(\frac{1000}{T}\right) + 6,517 (64)$$

A reta ajustada ao conjunto dos dados do gráfico da Figura 24 (equação 64) tem coeficiente de ajuste de 0,9313. A energia de ativação calculada a partir da equação 64 é de 55851 J/mol. Substituindo-se o valor da energia de ativação (E_A) na equação de Arrhenius (equação 27), obtém-se o valor do fator pré-exponencial ou fator de freqüência (k_0). O resultado obtido para o fator pré-exponencial foi de 666 L/(g·mol·min).



Figura 25 – In (k_R) em função de 1000/T, k_R calculada pela equação 57

$$\ln(k_{R}) = -6,769 \times \left(\frac{1000}{T}\right) + 6,7413(65)$$

A reta ajustada ao conjunto aos dados do gráfico da Figura 25 (equação 65) tem coeficiente de ajuste de 0,9243. A energia de ativação calculada a partir da equação 65 é de 56281 J/mol. Substituindo-se o valor da energia de ativação (E_A) na equação de Arrhenius (equação 27), obtém-se o valor do fator pré-exponencial ou fator de freqüência (k_0). O resultado obtido para o fator pré-exponencial foi de 847 L/(g·mol·min).

A energia de ativação (E_A) estimada a partir da constante cinética (k_R) calculada pela equação 56 ou pela equação 57 apresenta valores próximos. O fator préexponencial (k_0) estimado a partir da constante cinética (k_R) calculada pela equação 56 ou pela equação 57 apresenta valores de mesma ordem de grandeza.

5.2 - Resultados dos ensaios para estimativa dos coeficientes de atividade

As equações, referências e parâmetros utilizados para o cálculo da pressão de vapor dos componentes estão indicados na Tabela 5. A Tabela 36 mostra o ponto de ebulição medido à pressão atmosférica (T_e), conforme descrito no item 4.2.3, e a temperatura de ebulição calculada ($T_{e,cal}$) a partir das equações da Tabela 5 (item 3.7.1):

Componente	T _e , [◦] C	T _{e,cal} , °C	P, kPa
	406,9	405,6	93,3
EEMEG	407,8	405,7	93,6
	406,2	405,6	93,3
	428,3	427,1	93,7
AEEMEG	428,6	426,9	93,3
	427,8	426,9	93,3
	441,3	441,8	93,9
EBMEG	442,1	441,9	94,1
	441,5	441,7	93,6
	463,3	461,4	93,6
AEBMEG	463,0	461,5	93,7
	464,2	461,5	93,9

Tabela 36 – Pontos de ebulição dos componentes puros. Valores medidos (Te) e calculados (Te,cal) pelas equações da Tabela (5)

Para a estimativa dos parâmetros do modelo NRTL, realizaram-se os seguintes passos:

 a) Cálculo da pressão de vapor de cada componente na temperatura de ebulição da mistura.

b) Cálculo da pressão parcial de cada componente e pressão total, considerando-se a fase vapor ideal:

$$\mathsf{P}_1 = \gamma_1 \cdot \mathsf{X}_1 \cdot \mathsf{P}_1^{\vee} \qquad (66)$$

$$\mathsf{P}_2 = \gamma_2 \cdot \mathsf{X}_2 \cdot \mathsf{P}_2^{\vee} \qquad (67)$$

c) Consideram-se iguais a 1 os valores iniciais dos parâmetros $\Delta g_{12} \in \Delta g_{21}$ do modelo NRTL (equações 68 a 71). Para todos os casos, considerou-se o parâmetro α do modelo igual a 0,3 (PRAUSNITZ; LICHTENTALER; AZEVEDO, 1999). Aplicando-se o método dos mínimos quadrados e com auxílio do suplemento SOLVER do Microsoft Excel[®], variaram-se os valores dos parâmetros $\Delta g_{12} \in \Delta g_{21}$ minimizando-se a somatória dos quadrados (função F, equação 72), conforme recomendação de GMEHLING e ONKEN (1991)

$$\ln \gamma_{1} = \mathbf{x}_{2}^{2} \left[\tau_{21} \left(\frac{\mathbf{G}_{21}}{\mathbf{x}_{1} + \mathbf{x}_{2} \mathbf{G}_{21}} \right)^{2} + \frac{\tau_{12} \mathbf{G}_{12}}{\left(\mathbf{x}_{2} + \mathbf{x}_{1} \mathbf{G}_{12}\right)^{2}} \right]$$
(68)

$$\ln \gamma_{2} = \mathbf{x}_{1}^{2} \left[\tau_{12} \left(\frac{\mathbf{G}_{12}}{\mathbf{x}_{2} + \mathbf{x}_{1} \mathbf{G}_{12}} \right)^{2} + \frac{\tau_{21} \mathbf{G}_{21}}{\left(\mathbf{x}_{1} + \mathbf{x}_{2} \mathbf{G}_{21}\right)^{2}} \right]$$
(69)

$$G_{12} = exp(-\alpha_{12}\tau_{12})$$
 (75), $G_{21} = exp(-\alpha_{12}\tau_{21})$ (70)

$$\tau_{12} = \frac{\Delta g_{12}}{RT} (77), \ \tau_{21} = \frac{\Delta g_{21}}{RT} (71)$$

$$\mathsf{F} = \sum_{i=1}^{\mathsf{N}} \left(\mathsf{P} - \mathsf{P}_{\mathsf{cal}} \right)^2 \qquad (72)$$

Os parâmetros $\Delta g_{12} \in \Delta g_{21}$ do modelo NRTL obtidos para cada sistema binário estão indicados na Tabela 37:

Tabela 37 - Parâmetros do modelo de atividade NRTL para cada sistema binário

Componente 1	Componente 2	∆g ₁₂ , J/mol	∆g₂₁, J/mol
EEMEG	AEEMEG	-2104,3	3301,5
EEMEG	EBMEG	2335,6	-2445,9
EEMEG	AEBMEG	1885,8	-1938,3
AEEMEG	EBMEG	-2960,7	4579,9
AEEMEG	AEBMEG	1548,0	-1693,3
EBMEG	AEBMEG	3871,5	-2525,3

* Em todos os casos, α = 0,3

As Tabelas 38 a 43 mostram as variáveis medidas para cada ensaio (temperatura de bolha, fração molar e pressão atmosférica), as variáveis calculadas (resultados) pressão parcial dos componentes, pressão total calculada, coeficiente de atividade (γ) e temperatura de bolha da mistura predita pelo modelo NRTL.

Ensaio	Variáveis medidas				Variáveis calculadas					
LIISalu	X 1	T _b , K	P, kPa	γ1	γ2	P₁, kPa	P ₂ , kPa	P _{cal} , kPa	T _{cal} , K	
1	0,15	422,0	93,6	1,14	1,01	26,5	69,2	95,6	421,2	
2	0,28	417,6	93,6	1,08	1,02	41,0	52,2	93,2	417,7	
3	0,37	415,4	93,6	1,05	1,03	48,4	43,7	92,1	415,8	
4	0,47	413,0	93,6	1,03	1,05	56,9	34,4	91,2	413,8	
5	0,63	411,4	93,3	1,01	1,07	70,9	23,5	94,4	411,0	
6	0,74	409,6	93,3	1,00	1,09	78,0	16,1	94,0	409,4	
7	0,82	408,9	93,3	1,00	1,10	85,0	10,7	95,7	408,1	
8	0,91	407,6	93,3	1,00	1,11	90,7	5,0	95,7	406,8	

Tabela 38. Sistema EEMEG + AEEMEG: Variáveis observadas para obtenção dos parâmetros do modelo NRTL e variáveis calculadas

Tabela 39. Sistema EEMEG + EBMEG: Variáveis observadas para obtenção dos parâmetros do modelo NRTL e variáveis calculadas

Ensaio	Varia	áveis me	didas	Variáveis calculadas						
	X 1	T _b , K	P, kPa	γ1	γ2	P₁, kPa	P₂, kPa	P _{cal} , kPa	T _{cal} , K	
1	0,11	437,3	93,8	0,89	1,00	22,3	73,5	95,8	436,1	
2	0,21	432,4	93,8	0,90	0,99	38,1	56,5	94,5	431,7	
3	0,25	428,9	93,8	0,91	0,99	42,7	47,7	90,5	429,7	
4	0,34	426,4	93,5	0,93	0,98	54,7	38,7	93,4	426,1	
5	0,35	424,7	92,1	0,93	0,98	53,2	36,4	89,5	425,8	
6	0,41	422,8	92,1	0,94	0,98	59,4	31,0	90,4	423,6	
7	0,48	420,6	92,1	0,95	0,97	67,4	24,9	92,2	420,7	
8	0,59	417,9	92,1	0,97	0,95	77,0	17,8	94,8	417,1	
9	0,74	412,9	92,1	0,98	0,91	84,7	9,3	94,0	412,4	
10	0,83	411,2	92,1	0,99	0,88	90,8	5,7	96,5	409,9	
11	0,88	409,8	93,3	1,00	0,86	93,5	3,5	97,0	408,3	

Tabela 40. Sistema EEMEG + AEBMEG: Variáveis observadas para obtenção dos parâmetros do modelo NRTL e variáveis calculadas

Ensaio	Variáveis medidas			Variáveis calculadas					
LIISalu	X 1	T _b , K	P, kPa	γ1	γ2	P₁, kPa	P₂, kPa	P _{cal} , kPa	T _{cal} , K
1	0,11	450,2	93,7	0,93	1,00	35,1	59,7	94,7	449,7
2	0,18	445,2	93,7	0,94	1,00	48,0	47,6	95,6	444,4
3	0,25	437,7	93,6	0,95	0,99	56,8	34,2	91,0	438,6
4	0,35	431,3	93,7	0,96	0,99	65,7	24,3	90,0	432,6
5	0,47	426,3	93,7	0,97	0,98	78,7	16,6	95,3	425,7
6	0,57	420,7	93,6	0,98	0,97	82,4	11,0	93,4	420,7
7	0,65	417,5	93,6	0,99	0,96	86,0	7,9	93,9	417,4
8	0,74	414,9	93,6	0,99	0,94	91,3	5,3	96,6	413,8
9	0,85	412,2	93,6	1,00	0,92	96,8	2,7	99,5	410,2
10	0,96	409,4	93,6	1,00	0,90	100,6	0,7	101,3	406,8

	40 11100				ladao				
Ensaio	Varia	áveis me	didas			Variáve	is calcula	das	
LIISalu	X 1	T _b , K	P, kPa	γ1	γ2	P₁, kPa	P₂, kPa	P _{cal} , kPa	T _{cal} , K
1	0,10	440,2	93,8	1,14	1,00	15,7	80,7	96,4	439,2
2	0,20	437,4	94,2	1,08	1,01	27,2	66,8	94,1	437,3
3	0,30	435,4	94,2	1,04	1,03	37,0	55,9	92,9	435,7
4	0,36	434,4	94,2	1,03	1,03	41,9	50,4	92,3	434,9
5	0,40	434,6	93,6	1,02	1,04	47,3	47,2	94,5	434,3
6	0,48	433,2	93,6	1,01	1,05	53,1	40,2	93,3	433,4
7	0,54	432,1	93,8	1,00	1,05	58,7	34,0	92,7	432,5
8	0,66	431,1	93,8	1,00	1,06	69,3	24,5	93,8	431,1
9	0,77	430,7	93,8	1,00	1,06	79,1	16,9	96,0	429,9
10	0,88	429,4	93,8	1,00	1,05	88,2	8,0	96,2	428,5

Tabela 41. Sistema AEEMEG + EBMEG: Variáveis observadas para obtenção dos parâmetros do modelo NRTL e variáveis calculadas

Tabela 42. Sistema AEEMEG + AEBMEG: Variáveis observadas para obtenção dos parâmetros do modelo NRTL e variáveis calculadas

Ensaio	Varia	áveis me	didas			Variáve	is calcula	das	
LIISalu	X 1	T _b , K	P, kPa	γ1	γ2	P₁, kPa	P₂, kPa	P _{cal} , kPa	T _{cal} , K
1	0,12	457,0	93,9	0,93	1,00	21,9	72,8	94,7	456,5
2	0,23	453,0	93,9	0,95	1,00	39,8	56,3	96,1	452,0
3	0,26	451,2	93,6	0,95	0,99	43,6	51,1	94,7	450,7
4	0,33	448,2	93,6	0,96	0,99	51,0	42,4	93,5	448,2
5	0,37	445,8	93,6	0,96	0,99	54,7	36,8	91,5	446,5
6	0,45	442,6	93,3	0,97	0,98	61,4	29,1	90,6	443,7
7	0,51	440,4	93,3	0,97	0,98	66,7	23,9	90,7	441,5
8	0,58	439,0	93,3	0,98	0,97	73,2	19,6	92,8	439,2
9	0,66	437,3	93,3	0,99	0,96	81,0	14,7	95,6	436,4
10	0,75	435,0	93,3	0,99	0,94	87,0	9,8	96,9	433,7
11	0,88	431,6	93,3	1,00	0,92	93,6	4,0	97,7	430,0

Tabela 43. Sistema EBMEG + AEBMEG: Variáveis observadas para obtenção dos parâmetros do modelo NRTL e variáveis calculadas

Ensaio	Varia	áveis me	didas			Variáve	is calcula	das	
LIISalu	X 1	T _b , K	P, kPa	γ1	γ2	P₁, kPa	P ₂ , kPa	P _{cal} , kPa	T _{cal} , K
1	0,12	458,9	93,9	1,09	1,00	18,9	76,9	95,8	458,1
2	0,23	455,4	93,9	1,08	1,00	33,9	60,5	94,4	455,1
3	0,36	452,2	93,9	1,07	1,01	47,8	46,1	93,9	452,1
4	0,44	450,1	93,9	1,06	1,01	54,5	38,3	92,7	450,5
5	0,52	448,0	93,9	1,05	1,02	60,9	30,8	91,6	448,8
6	0,53	448,8	93,9	1,05	1,02	63,0	31,1	94,1	448,7
7	0,58	448,0	93,9	1,04	1,03	66,6	27,5	94,2	447,8
8	0,62	447,5	93,9	1,03	1,04	70,6	24,4	95,0	447,0
9	0,69	446,6	93,9	1,02	1,06	75,9	19,7	95,6	445,9
10	0,79	445,0	93,9	1,01	1,09	82,4	12,9	95,4	444,4
11	0,89	443,4	93,9	1,00	1,14	87,8	6,8	94,6	443,1

As Figuras 26 a 31 mostram os diagramas xy para cada sistema estudado e a comparação entre a temperatura predita pelo modelo NRTL e observada. Para a estimativa da temperatura predita, considerou-se a pressão média (P_m) dos ensaios realizados para cada mistura binária e desvio padrão (s), conforme mostrado nas Figuras 26 a 31, exceto para o sistema EBMEG + AEBMEG, em que realizou-se uma única medida da pressão atmosférica.

Para o sistema binário EBMEG + AEBMEG, compararam-se os resultados deste trabalho e os resultados obtidos por WILDING, GILES e WILSON (1996), conforme Figura 32.

WILDING, GILES e WILSON (1996) realizaram ensaios isotérmicos e a equação de Wilson para obter os coeficientes de atividade (WILSON, 1964). Para temperatura de 443,2 K e fração molar de EBMEG na fase líquida $x_1 = 0,9085$, WILDING, GILES e WILSON (1996) obtiveram os coeficientes de atividade $\gamma_1 = 1,001$ e $\gamma_2 = 1,117$. Neste estudo, para a temperatura de 443,4 K e fração molar de EBMEG na fase líquida $x_1 = 0,89$, foram obtidos os coeficientes de atividade $\gamma_1 = 1,00$ e $\gamma_2 = 1,114$, valores muito próximos aos obtidos por WILDING, GILES e WILSON (1996), que utilizaram uma metodologia mais precisa.

Os coeficientes de fugacidade (ϕ) na fase vapor obtidos por WILDING, GILES e WILSON (1996) para o sistema binário EBMEG/AEBMEG estão entre 0,95 e 0,98, o que mostra que o comportamento da fase de vapor está muito perto da idealidade. Este resultado reforça a hipótese adotada neste trabalho da idealidade da fase vapor, não só para o sistema binário EBMEG/AEBMEG, mas também para outros sistemas, devido à similaridade dos grupos funcionais das moléculas.



Figura 26 – Sistema EEMEG (1) + AEEMEG (2), para P_m = 93,5 kPa e desvio padrão s = 0,2 kPa. a) Diagrama xy b) Temperaturas observadas e calculadas pelo modelo NRTL.



Figura 27 – Sistema EEMEG (1) + EBMEG (2), para P_m = 92,8 kPa e desvio padrão s = 0,8 kPa. a) Diagrama xy b) Temperaturas observadas e calculadas pelo modelo NRTL.



Figura 28 – Sistema EEMEG (1) + AEBMEG (2), para P_m = 93,7 kPa e desvio padrão s = 0,1 kPa. a) Diagrama xy b) Temperaturas observadas e calculadas pelo modelo NRTL.



Figura 29 – Sistema AEEMEG (1) + EBMEG (2), para P_m = 93,9 kPa e desvio padrão s = 0,2 kPa. a) Diagrama xy b) Temperaturas observadas e calculadas pelo modelo NRTL.



Figura 30 – Sistema AEEMEG (1) + AEBMEG (2), para P_m = 93,5 kPa e desvio padrão s = 0,2 kPa. a) Diagrama xy b) Temperaturas observadas e calculadas pelo modelo NRTL.



Figura 31 – Sistema AEEMEG (1) + EBMEG (2), para P = 93,9 kPa a) Diagrama xy b) Temperaturas observadas e calculadas pelo modelo NRTL.



Figura 32 – Temperatura de bolha do sistema EBMEG + AEBMEG: ° dados experimentais deste trabalho; ____ Modelo NRTL com as constantes estimadas neste trabalho; ____ Modelo de Wilson proposto por WILDING, GILES e WILSON (1996) – P = 93,9 kPa

5.3 – Tratamento do catalisador

A Tabela 44 indica o resultado da distribuição de partículas após calcinação e classificação do óxido de nióbio. Conforme descrito no item 4.2.5, utilizou-se para os experimentos a fração do catalisador que passou pela peneira de 100 mesh, ou seja, partículas com diâmetros inferiores a 0,152 mm. A distribuição de granulometria foi verificada utilizando-se algumas peneiras da série Tyler, conforme mostrado na Tabela 44. De cada 100 g de óxido de nióbio calcinado e não-classificado, utilizou-se 66,8 g para realização dos ensaios de reação.

Peneira (tyler) - Mesh	Diâmetro do furo, mm	% (massa) retida na peneira
32	0,500	13,8
35	0,422	2,5
48	0,297	5,4
60	0,251	3,9
80	0,178	5,0
100	0,152	2,7
115	0,125	10,2
150	0,104	4,0
200	0,075	9,3
325	0,044	18,5
< 325	-	24,8

Tabela 44 - Distribuição de partículas do catalisador após calcinação e equivalência mesh/mm

6 – CONCLUSÕES

Este estudo mostra que é possível a obtenção do acetato de butilglicol a partir da reação de transesterificação entre acetato de etilglicol e butilglicol.

Os ensaios exploratórios, estruturados a partir de um planejamento experimental, permitiram identificar a forte influência da razão molar inicial de reagentes na velocidade de reação, além das influências também significativas da temperatura e % de catalisador. A influência da razão molar pode ser explicada pelo mecanismo de reação descrito do item 5.1.2.

As constantes de equilíbrio de reação obtidas para as temperaturas de 110 a 130°C são próximas do valor unitário, estando de acordo com o que a literatura relata para reações reversíveis de 2° ordem. O modelo pseudo-homogêneo ajustou-se bem aos resultados de conversão.

As velocidades de reação no intervalo de temperatura estudado (110 a 130°C) são mais baixas em relação a outras reações de transesterificação e reações de esterificação para obtenção de acetatos, conforme mencionado na literatura.

As análises cromatográficas dos ensaios 9 a 14 indicaram pequena formação de subprodutos de reação, pois ao fim de 24 horas de reação pelo menos 97,8 % dos componentes da mistura analisada eram reagentes ou produtos da reação estudada. Este resultado reforça a alta seletividade do óxido de nióbio como catalisador, apesar do seu alto potencial ácido.

A partir da medição do ponto de bolha de misturas binárias, obteve-se uma estimativa dos parâmetros de modelo NRTL. Os coeficientes de atividade calculados do modelo NRTL permitem concluir que os seis pares do sistema reacional apresentam pequenos desvios da idealidade.

Considerando-se as motivações e os objetivos deste estudo, conclui-se que os resultados são, de modo geral, positivos para um possível prosseguimento na avaliação desta nova rota de produção do acetato de butilglicol. Vale salientar que a

o modelo pelo qual a reação proposta foi estudada e avaliada, bem como as motivações deste estudo, são válidos para produção de outros ésteres glicólicos. A baixa formação de subprodutos de reação e os pequenos desvios de idealidade da solução do meio reacional são pontos positivos que incentivam a continuidade deste estudo.

7 – CONTINUIDADE DO TRABALHO

Considerando-se os objetivos e a motivação deste trabalho, são sugeridos os seguintes estudos futuros:

- a) Realização de novos ensaios com diferentes concentrações iniciais de reagentes, temperaturas e % de catalisador para a obtenção do modelo pseudo-homogêneo nestas condições. Com os modelos cinéticos para outras razões molares iniciais, será possível uma avaliação mais precisa do efeito das concentrações iniciais na velocidade de reação.
- b) Avaliação da velocidade de reação em meio reacional em ebulição, visandose aumentar a velocidade de reação.
- c) Avaliação de uso de outros catalisadores (resinas, zeólitas, etc.) para aumento de velocidade da reação estudada.
- d) Estudar os fenômenos de adsorção dos reagentes e produtos no catalisador. Este estudo permitirá a montagem de modelos mais complexos em relação ao modelo pseudo-homogêneo, como o modelo de Langmuir-Hinshelwood e poderá elucidar as relações entre velocidade de reação e concentração inicial de reagentes.
- e) Avaliação do tempo de vida útil do catalisador.
- f) Estudo de viabilidade/alternativas para o suporte do óxido de nióbio como catalisador em recheios estruturados ou randômicos.
- g) Ensaios em regime contínuo em leitos de destilação reativa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-REHIM, M. A.; DOS SANTOS, A. C. B.; CAMORIM, V. L. L.; FARO JR, A. C. **Acid-base reactions on alumina-supported niobia.** Applied catalysis A: general, v.305, p. 211-218, 2006

ANTOSIK, M.; FRAS, Z.; MALANOWISK, S. Vapor-Liquid Equilibrium in 2-Ethoxyethanol + Methanol at 313,15 to 333,15 K. J. Chem. Eng. Data v.44 (3) p. 368–372, 1999.

ARANDA, D. A. G., GONÇALVES, J. A.; PERES, J. S.; RAMOS, A. L. D.; MELO JR, C. A. R.; ANTUNES, O. A. C.; FURTADO, N. C.; TAFT C. A. **The use of acids, niobium oxide, and zeolite catalysts for esterification reactions.** Journal of Physical Organic Chemistry, v.22 p.709–716, 2009

ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY. Jude T Ruszkay. **Process for preparation of a glycol ether ester.** US, 5.202.463, 13/Abril/1993

ATLANTIC RICHFIELD COMPANY. Vijai P. Gupta. Stripping of unreacted glycol ethers and acids from an esterification reaction mixture. US 4.544.453, 01/Outubro/1985

BASF SE. **Technical Leaflet – Petrochemicals. Butyl Glycol Acetate**. 2008, disponivel em http://petrochemicals.basf.com/portal/streamer?fid=217163; Acesso em 22/ago/2010

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics For Experimenters Design, Innovation, And Discovery.** New York: John Wiley & Sons, 2005

BOZEK-WINKLER, E.; GMEHLING, J. **Transesterification of Methyl Acetate and n-Butanol catalyzed by Amberlyst 15.** Ind. Eng. Chem. Res. v. 45, p. 6648-6654, 2006

BP CHEMICALS LIMITED. Phillipe Lalanne-Magne; Bruno Grenouiller; Daniel Brun-Buisson. **Continuous process for producing esters** US, 6.323.362, 27/Novembro/2001

BRAGA, V. S. ; BARROS, I. C. L. ; GARCIA, F. A. C. ; DIAS, S. C. L. ; DIAS, J. A. Esterification of acid acetic with alcohols using supported niobium pentoxide on silica-alumina catalysts. Catalysis Today. v. 135-138, p. 106-112, 2008

BRANDÃO, R. F.; QUIRINO, V. M. M.; TAVARES, A. P.; PERES, A. C.; GUINHOS, F.; RUBIM, J. C.; SUARTEZ, P. A. Z. Synthesis, Characterization and use of Nb₂O₅ based Catalysts in Producing Biofuels by Transesterification, Esterification and Pyrolysis. Journal of the Brazilian Chemical Society, v.5, p. 954-966, 2009

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Am. Chem. Soc. v.60, p.309-319, 1938

CÂMARA, L. D. T; ARANDA, D. A. G. **Reaction kinetic study of biodiesel production from fatty acids esterification with ethanol.** Industrial & Engineering Chemistry Research. v.50, p. 2544-2547, 2011

CHEN, Z. ; IIZUKA, T.; TANABE, K. Niobic acid as an efficient catalyst for vapor phase esterification of ethyl alchol with acetic acid. Chemistry Letters, (1984) p. 1085-1088, 1984

CHIAVONE-FILHO, O.; PROUST, P.; RASMUSSEN, P. Vapor-Liquid Equilibria for Glycol Ether + Water Systems. Journal of Chemical Engineering Data, v.38, p. 128-131, 1993

DAVIES, B.; JEFFREYS, G. V. The continuous trans-esterification of ethyl alcohol and butyl acetate in a sieve plate column. Part II: Batch reaction kinetics studies. Trans. Instn. Chem. Engrs. v. 51, p. 271-274, 1973

DE SAIRRE, M. I.; BRONZE-UHLE, E. S.; DONATE, P. M. Niobium (V) oxide: a new and efficient catalyst for the transesterification of β -keto esters. Tetrahedron Letters, v. 46, p. 2705-2708, 2005

DESIGN INSTITUTE FOR PHISYCAL PROPERTIES – DIPPR, http://dippr.byu.edu/# Acesso em 09/out/2010.

EASTMAN CHEMICAL COMPANY http://www.eastman.com/Products/Pages/ProductHome.aspx?Product=71001079&lis t=Chemicals, Acesso em 18/09/2011

EASTMAN KODAK COMPANY. Sam H. Johnson Jr ; Howard N. Wright Jr. **Process For Manufacture Of Glycol Ether Acetates.** US, 3.700.726 24, 24/Outubro/1972 FOGLER, H. S. Elements of chemical reaction engineering. Prentice Hall, 3° edição, 1999

GANGADWALA, J.; MANKAR, S.; MAHAJANI, S.; KIENLE, A.; STEIN, E. Esterification of acid acetic with butanol in the presence of ion-exchange resins as catalysts. Ind. Eng. Chem. Res. v. 42, p. 2146-2155, 2003

GMEHLING, J.; ONKEN, U. **Vapor-Liquid equilibrium data collection.** Frankfurt/Main : Dechema; Port Washington, New York, v.1, 1991

HOUGEN, O. A.; WATSON, K. M. Solid Catalysts ans Reaction Rates – General **Principles.** Industrial and Engineering Chemistry. v. 35, p. 529-541, 1943

JOHNSON JR, S. H., WRIGHT JR, H. N. Process For Manufacture Of Glycol Ether Acetates. United States Patent, 3.700.726 24, Outubro/1972

KUDCHADKER, A. P.; AMBROSE, D., TSONOPOULOS, C., Vapor liquid critical properties of elements and compounds. **7.** Oxygen compounds other than alkanols and cycloalkanols. J. Chem. Eng. Data. v.46, p. 457-479, 2001

KUSANO, K. Densities, refractive indexes, and normal boiling points of 1,2-Disubstituted ethylene glycol derivatives. Journal of Chemical Engineering Data, v.23, p. 141-143, 1978

LEE, M.; SU, C.; LIN, H. Vapor pressures of morpholine, diethyl methylmalonate, and five glycol ethers at temperatures up to 473,15 K. Journal of Chemical Engineering Data, v.50, p. 1535-1538, 2005

LEE, M.; WU, H.; LIN, H. Kinetics of catalytic esterification os acetic acid and amyl alcohol over Dowex. Ind. Eng. Chem. Res. v. 39, p. 4094-4099, 2000

LEVENSPIEL, O. Chemical Reaction Engineering. John Wiley & Sons Inc., 1962

MASEL, R. I. **Principles of adsorption and reaction on solid surfaces**. John Wiley and Sons, 1996

OXITENO S/A INDÚSTRIA E COMÉRCIO - Artigo técnico. Disponível em: http://www.oxiteno.com.br/aplicacoes/mercados/doc/documento.asp?artigotecnico=2 9&segmento=0500&idioma=PO&r=.pdf / Acesso em 19/05/2011 PÖPKEN, T.; GÖTZE, L.; GMEHLING, J. Reaction Kinetics and Chemical equilibrium of homogeneously and heterogeneously catalyzed acetic acid esterification with methanol and methyl acetate hydrolysis. Ind. Eng. Chem. Res. v. 39, p. 2601-2611, 2000

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. Molecular Thermodynamics of fluid phase equilibria. Prentice-Hall, 3° edição, 1999

RACKETT, H. **Equation of sate for satured liquids.** Journal of Chemical and Engineering Data, v. 15, p. 514-517, 1970

REDLICH, O.; KISTER, A. T. Algebraic representation of thermodynamic properties and classification of solutions. Industrial and Engineering Chemistry, v.40 p.345-348, 1948

REGUERA, F. M.; ARAUJO, L. R. R.; PICARDO, M. C.; BELLO, F. O.; SCOFIELD, C. F.; PASTURA, N. M. R.; GONZALEZ, W. A. **The Use of Niobium Based Catalysts for Liquid Fuel Production.** Materials research, v.7 p. 343-348, 2004

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The properties of gases & liquids.** McGraw-Hill Book Company, 4°edição, 1986

REINHARD, M.; DREFAHL, A. **Estimating physicochemical properties of organic compounds.** Jonh Wiley & Sons Inc., 1998

RUBIO, M. A.; GONZÁLEZ, J. A.; FUENTE, I. G.; COBOS, J. C. . Thermodynamic Properties of n-Alkoxyethanols + Organic Solvent Mixtures. IX. Liquid-Liquid Equilibria of Systems Containing 2-Methoxyethanol or 2-Ethoxyethanol and Selected n-Alkanes. J. Chem. Eng. Data v.43, p.811-814, 1998

SAHA, B.; STREAT, M. Transesterification of cyclohexyl acrylate with n-butanol and 2-ethylhexanol: acid treated clay, ion exchange resins and tatrabutyl titanate as catalysts. Reactive and functional polymers. v. 40, p. 13-27, 1999

SALVAGNINI, W. M. [comunicação pessoal], 2011

SINGH, A.; HIWALE, R.; MAHAJANI, S. M.; GUDI, R. D. ; GANGADWALA, J.; KIENLE, A. **Production of butyl acetate by catalytic distillation. Theoretical and experimental studies.** Industrial & Engineering Chemical Research. V. 44, p. 3042-3052, 2005

SHAH, M. J.; DAVIDSON, B. Kinetic models for consecutive heterogeneous reactions. Industrial and Engineering Chemistry. V. 57, p. 18 - 23, 1965

SHAMSHUDDIM, S. Z. M.; NAGARAJU, N. Liquid phase transesterification of methyl salicylate and phenol over solid acids: Kinetic studies. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. v. 273, p. 55-63, 2007

SMITH. J. M.; VAN NESS, H. C., ABBOTT, M. M. Introduction to chemical engineering thermodynamics. McGraw Hill, 6° edição, 2001

STEINIGEWEG, S.; GMEHLING, J. **Transesterification process by combination of reactive distillation and pervaporation.** Chemical Engineering and Processing. v. 43, p. 447-456, 2004

STEELE, W. V.; CHIRICO, R. D.; KNIPMEYER, S. E.; NGUYEN, A. Vapor Pressure of Acetophenone, (±)-1,2-Butanediol, (±)-1,3-Butanediol, Diethylene Glycol Monopropyl Ether, 1,3-Dimethyladamantane, 2-Ethoxyethyl Acetate, Ethyl Octyl Sulfide, and Pentyl Acetate. Journal of Chemical Engineering Data v. 41, p.1255-1268, 1996

STOYE, D.; FREITAG, W. **Paints, Coatings and Solvents.** Wiley-VCH, 2° edição, 1998

SUNDMACHER, K.; KIENLE, A. Reactive Distillation. Status and Future Directions. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2002

TEO, H. T. R.; SAHA, B. Heterogeneous catalysed esterification of acetic acid with isoamyl alcohol: kinetic studies. Journal of catalysis. V. 228, p. 174-182, 2004

TANABE, K. **Niobic acid as an unusual acidic solid material.** Materials Chemistry and Physics., v. 17, p. 217-225, 1987

TANABE, K. **Catalytic application of niobium compounds**. Catalysis Today, v.78 p.65-77, 2003

TANABE, K.; Catalytic applications of niobium compounds.

www.cbmm.com.br/portug/sources/techlib/science_techno/table_content/sub_3/imag es/pdfs/019.pdf Acesso em: 06/set/2010

TANABE, K.; OKAZAKI, S. Various reactions catalyzed by niobium compounds and materials. Applied Catalysis A: General. V. 133, p. 191-218, 1995

THE DOW CHEMICAL COMPANY. **Product Safety Assessment Ethylene Glycol Butyl Ether Acetate**. 2007, disponivel em: <http://www.dow.com/PublishedLiterature/dh_00c8/0901b803800c88fc.pdf?filepath= productsafety/pdfs/noreg/233-00340.pdf&fromPage=GetDoc>; Acesso em 22/ago/2010

UNION CARBIDE CHEMICALS & PLASTICS TECHNOLOGY CORPORATION. Anthony J. Papa; Brian T. Keen. **Esterification process.** US 5.618.973, 8/Abril/1997

VENKATESULU, D.; VENKATESU, M. V. PRABHAKARA RAO, M. V. Excess enthalpies of ethyl acetate and butyl acetate with 2-alkoxyethanols at 298,15 K. Fluid Phase Equilibria. v.136, p.249–255,1997

VETERE, A. **The Riedel equation.** Industrial & Engineering Chemistry Research. v.30, p. 2487 - 2492

VICENTINI, V. P. Informação [mensagem pessoal] mensagem recebida por giorgia.cortinovis@oxiteno.com em 16 de ago.2011

XU, B.; ZHANG, W. ZHANG, X. ZHOU, C. **Kinetic study of transesterification of Methyl Acetate with n-butanol catatyzed by NKC-9.** International Journal of Chemical Kinetics. v. 41(2), p.101-106, 2009

WILDING, W. V.; GILES, N. F.; WILSON, L. C. **Phase Equilibrium Measurements** on Nine Binary Mixtures. J. Chem. Eng. Data 1996, 41, 1239-1251

WILSON, G. M. Vapour-Liquid Equilibrium. XI. A New expression for the excess free energy of mixing. J. Am. Chem. Soc. 1964, 86, 127-130

ZIOLEK, M. **Niobium-containing catalysts – the state of art.** Catalysis today, v.78, p. 46-74, 2003

Resultados analíticos dos ensaios preliminares:

Tabela 45 – Resultados cromatografia – 1º Ensaio preliminar

t (min)	Concentração, % m					
. (1111)	EEMEG	AEEMEG	EBMEG	AEBMEG		
0	0,00	52,79	47,21	0,00		
45	0,43	52,06	46,37	0,78		
75	0,65	51,11	46,85	1,29		
105	0,94	50,75	46,40	1,82		

Tabela 46 –	Resultados	cromatografia -	– 2°	Ensaio	preliminar
-------------	------------	-----------------	------	--------	------------

t (min)		Concentra	ição, % m	
(iiiii)	EEMEG	AEEMEG	EBMEG	AEBMEG
0	0,00	47,21	52,79	0,00
30	2,13	49,74	44,56	3,53
90	3,23	44,65	44,52	7,57
120	6,40	43,60	38,50	11,47

Tabela 47 –	Resultados	cromatografia	– 3°	Ensaio	preliminar

t (min)		Concentração, % m					
t (iiiii)	EEMEG	AEEMEG	EBMEG	AEBMEG			
0	0,00	27,13	72,87	0,00			
30	1,06	25,04	72,24	1,62			
60	1,60	24,13	71,56	2,68			
90	2,16	23,35	70,67	3,80			
120	3,34	21,89	68,89	5,85			

Resultados analíticos dos ensaios 1 a 8 - Ensaios exploratórios:

Tabela 48 - Resultados cromatografia - Ensaio exploratório nº 1

t (min)	Concentração, % m					
(iiiii)	AEEMEG	EBMEG	EEMEG	AEBMEG		
0	81,69	18,10	0,09	0,11		
46	81,65	18,12	0,13	0,11		
90	81,61	17,96	0,21	0,22		
150	81,46	18,05	0,25	0,24		
301	81,38	17,93	0,36	0,33		

Tabela 49 - Resultados cromatografia - Ensaio exploratório nº 2

t (min)	Concentração, % m						
	AEEMEG	EBMEG	EEMEG	AEBMEG			
0	81,82	17,37	0,51	0,30			
47	81,14	17,38	0,90	0,58			
91	80,92	17,08	1,20	0,80			
150	80,38	16,93	1,53	1,17			
300	79,49	16,36	2,16	1,99			

Tabela 50 - Resultados cromatografia - Ensaio exploratório nº 3

t (min)		Concentra	ação, % m	
	AEEMEG	EBMEG	EEMEG	AEBMEG
0	78,37	0,08	0,15	78,37
45	78,23	0,03	0,05	78,23
90	78,53	0,04	0,05	78,53
300	78,11	0,12	0,18	78,11

Tabela 51 - Resultados cromatografia - Ensaio exploratório nº 4

t (min)		Concentra	ação, % m	
(iiiii)	AEEMEG	EBMEG	EEMEG	AEBMEG
0	21,6	78,1	0,1	0,2
92	21,7	78,1	0,1	0,1
301	21,1	78,3	0,3	0,3

t (min)	Concentração, % m				
t (iiiii)	AEEMEG	EBMEG	EEMEG	AEBMEG	
0	21,70	78,18	0,04	0,07	
45	21,92	77,91	0,08	0,08	
92	21,73	78,02	0,12	0,12	
154	21,61	78,07	0,17	0,15	
304	21,61	78,07	0,17	0,15	

Tabela 52 - Resultados cromatografia - Ensaio exploratório nº 5

Tabela 53 - Resultados cromatografia - Ensaio exploratório nº 6

t (min)	Concentração, % m				
(iiiii)	AEEMEG	EBMEG	EEMEG	AEBMEG	
0	21,01	78,59	0,21	0,19	
46	21,12	77,83	0,52	0,53	
93	20,65	77,89	0,67	0,79	
154	20,27	77,75	0,84	1,14	
301	20,04	76,75	1,32	1,89	

Tabela 54 - Resultados cromatografia - Ensaio exploratório nº 7

t (min)	Concentração, % m			
t (iiiii)	AEEMEG	EBMEG	EEMEG	AEBMEG
0	81,1	17,1	1,0	0,8
48	78,4	14,8	3,0	3,8
156	77,4	13,9	3,6	5,1
306	75,5	12,0	5,0	7,5

Tabela 55 - Resultados cromatografia - Ensaio exploratório nº 8

t (min)	Concentração, % m				
	AEEMEG	EBMEG	EEMEG	AEBMEG	
0	81,35	17,84	0,47	0,33	
45	81,07	17,42	0,83	0,68	
89	80,84	17,07	1,07	1,01	
150	80,58	16,67	1,37	1,38	
301	79,98	15,84	1,94	2,23	

Resultados analíticos dos ensaios 9 a 14:

_

Tabela 50 – Resultados ciomatograna – Ensalo II - 9						
t (min)		Concentração, % m				
. ()	AEEMEG	EBMEG	EEMEG	AEBMEG		
0	84,31	10,66	2,41	1,97		
31	81,55	8,81	3,85	5,09		
60	80,04	7,50	4,86	6,79		
106	78,38	6,06	5,81	9,01		
165	76,53	4,76	6,68	10,90		
271	75,29	3,51	7,51	12,90		
481	74,15	3,09	8,25	13,94		

Tabela 56 – Resultados cromatografia – Ensaio nº 9

10	D
	1(

t (min)	Concentração, % m				
(iiiii)	AEEMEG	EBMEG	EEMEG	AEBMEG	
360	74,15	3,09	8,25	13,94	
721	73,08	2,23	8,63	15,42	
1081	72,86	2,05	8,67	15,70	
1441	72,61	1,94	8,82	15,81	

Tabela	Tabela 58 – Resultados cromatografia – Ensaio nº 11				
t (min)		Concentra	ação, % m		
	AEEMEG	EBMEG	EEMEG	AEBMEG	
40	82,52	10,62	3,71	2,17	
74	80,54	9,52	4,86	3,93	
107	79,30	8,62	5,66	5,28	
211	76,61	6,52	7,01	8,61	
253	76,00	5,88	7,62	9,24	
371	74,50	4,69	8,45	11,11	
1453	72,19	2,13	9,36	14,96	

t (min)	Concentração, % m				
t (iiiii)	AEEMEG	EBMEG	EEMEG	AEBMEG	
30	82,60	11,26	3,92	1,72	
60	79,74	10,25	4,79	3,01	
90	79,08	9,49	5,58	4,11	
181	76,76	7,64	7,02	6,83	
241	75,99	6,57	7,65	8,07	
361	74,69	5,13	8,39	10,00	
1440	72,96	2,15	8,67	14,88	

Tabela	ou – Resultat	uos cromato	yialia – Elis	
t (min)		Concentra	ação, % m	
(iiiii)	AEEMEG	EBMEG	EEMEG	AEBMEG
30	82,98	11,21	3,21	1,33
61	81,34	10,55	4,21	2,43
90	80,37	9,96	4,87	3,34
184	78,27	8,53	6,02	5,63
240	77,33	7,70	6,59	6,74
360	76,14	6,42	7,48	8,45
1440	73,14	2,68	8,63	14,16

Tabela 60 – Resultados cromatografia – Ensaio nº 13

Tabela 61 – Resultados cromatografia – Ensaio nº 14

t (min)		Concentra	ação, % m	
(inin)	AEEMEG	EBMEG	EEMEG	AEBMEG
34	84,23	11,42	2,41	1,17
64	82,95	11,07	3,12	1,95
94	82,05	10,60	3,76	2,69
182	80,45	9,41	4,86	4,44
243	79,51	8,74	5,46	5,50
360	78,23	7,62	6,29	7,04
1440	73,70	3,47	8,49	13,48

Coeficientes de atividades calculados pelo simulador ASPEN para os ensaios 9 a 14, conforme composições das Tabelas 62 a 67:

t (min)	C	Coeficiente d	e atividade -	γ
(iiiii)	AEEMEG	EBMEG	EEMEG	AEBMEG
0	1,007	0,983	0,963	0,886
31	1,009	0,952	0,993	0,888
60	1,011	0,928	1,006	0,889
106	1,012	0,908	1,023	0,888
165	1,012	0,889	1,036	0,886
271	1,012	0,873	1,048	0,884
481	1,011	0,862	1,058	0,883

Tabela 62 - Coeficientes de atividades dos componentes da mistura reacional - Ensaio nº 9

Tabela 63 - Coeficientes de atividades dos componentes da mistura reacional - Ensaio nº 10

t (min)	Coeficiente de atividade - y			
. ()	AEEMEG	EBMEG	EEMEG	AEBMEG
360	1,012	0,861	1,050	0,883
721	1,012	0,854	1,057	0,883
1081	1,011	0,853	1,059	0,882
1441	1,012	0,850	1,060	0,882

Tabela 64 - Coeficientes de atividades dos componentes da mistura reacional - Ensaio nº 11

t (min)	Coeficiente de atividade - γ			
	AEEMEG	EBMEG	EEMEG	AEBMEG
40	1,011	0,952	0,961	0,884
74	1,013	0,927	0,976	0,885
107	1,014	0,911	0,988	0,885
211	1,015	0,883	1,012	0,885
253	1,015	0,870	1,020	0,882
371	1,015	0,854	1,032	0,881
1453	1,013	0,834	1,056	0,877

t (min)		Coeficiente d	nte de atividade - γ		
(iiiii)	AEEMEG	EBMEG	EEMEG	AEBMEG	
30	1,012	0,945	0,948	0,882	
60	1,014	0,925	0,961	0,883	
90	1,015	0,909	0,973	0,883	
181	1,017	0,879	0,996	0,882	
241	1,017	0,865	1,010	0,880	
361	1,016	0,848	1,026	0,878	
1440	1,012	0,837	1,056	0,876	

Tabela 65 - Coeficientes de atividades dos componentes da mistura reacional - Ensaio nº 12

Tabela 66 - Coeficientes de atividades dos componentes da mistura reacional - Ensaio nº 13

t (min)	Coeficiente de atividade - y			
(iiiii)	AEEMEG	EBMEG	EEMEG	AEBMEG
30	1,010	0,953	0,942	0,879
61	1,013	0,932	0,953	0,880
90	1,014	0,917	0,963	0,880
184	1,016	0,893	0,982	0,881
240	1,016	0,880	0,993	0,881
360	1,016	0,861	1,009	0,879
1440	1,013	0,833	1,049	0,875

Tabela 67 - Coeficientes de atividades dos componentes da mistura reacional - Ensaio nº 14

t (min)	Coeficiente de atividade - γ			
t (iiiii)	AEEMEG	EBMEG	EEMEG	AEBMEG
34	1,007	0,967	0,933	0,876
64	1,010	0,951	0,939	0,878
94	1,011	0,936	0,948	0,879
182	1,013	0,911	0,966	0,879
243	1,014	0,898	0,976	0,880
360	1,015	0,880	0,991	0,879
1440	1,014	0,832	1,037	0,875



Exemplos de cromatogramas da mistura reacional:

