

## SÍNTESE DE ACETATO DE AMILA VIA CATÁLISE HOMOGÊNEA

Giovana Gonçalves Dusi<sup>1</sup>, Vitor Renan da Silva<sup>2</sup>, Fabiane Hamerski<sup>3</sup>

1 - Universidade Federal do Paraná – PPGEAL, ggdusi@ufpr.br

2 - Universidade Federal do Paraná – PPGEAL

3 - Universidade Federal do Paraná – PPGEQ

### Introdução

Os ésteres são compostos químicos orgânicos amplamente presentes na natureza, e de grande relevância para a indústria química. Ésteres de baixa massa molar são constituintes principais nos aromas de flores e frutos, e podem ser encontrados também em gorduras animais e em fosfolípidios [1]. Na indústria química os ésteres são sintetizados via reação de esterificação de Fisher, na qual através do aquecimento de um álcool e um ácido carboxílico na presença de um catalisador ácido mineral forte, é gerado o éster de interesse e água como subproduto [2, 3]. O objetivo deste trabalho foi avaliar a cinética da reação de esterificação entre o ácido acético e n-pentanol, catalisada por ácido sulfúrico, para síntese do acetado de amila.

### Material e Métodos

As reações de esterificação entre o ácido acético (99,8% P.A., Neon) e o n-pentanol (≥99% P.A., Sigma-Aldrich), ocorreram mediante catálise homogênea empregando ácido sulfúrico (95-99% P.A., Vetec) como catalisador, em sistema isotérmico. As reações foram realizadas em células reacionais encamisadas (volume máximo de 45 mL), utilizando-se um banho ultra termostático (Quimis) para controle da temperatura e agitadores magnéticos para realizar a agitação. Os dois reagentes foram adicionados ao reator (proporção molar n-pentanol: ácido acético 3:1), e após a mistura atingir a temperatura determinada, adicionou-se o ácido sulfúrico (10% em massa em relação a quantidade de ácido acético) para início da reação. As amostras foram retiradas em intervalos de tempo regulares e analisadas quanto à concentração de ácido acético, assim que foram coletadas, seguiram para pesagem e imediatamente adicionou-se água para interromper o processo reacional. A reação foi realizada até obtenção da conversão de equilíbrio. A concentração de ácido acético foi determinada por titulação das amostras da mistura reacional com solução padrão de NaOH, 0,1 M, utilizando fenolftaleína como indicador.

### Resultados e Discussão

A reação de esterificação via catálise homogênea foi estudada para uma proporção molar 3:1 pentanol: ácido acético e nas temperaturas de 50, 60 e 70 °C. Os resultados experimentais para a conversão do ácido acético em diferentes temperaturas estão mostrados na Fig 2. O aumento da temperatura ocasionou um aumento na taxa de conversão do ácido acético e também uma redução significativa no tempo requerido para o alcance do equilíbrio. Observa-se que o comportamento cinético cresce rapidamente nas primeiras 5 horas de reação, e a medida que a reação se estende, tendo a formação dos produtos, diminui a disponibilidade de reagentes e com isso a velocidade de reação diminuiu.

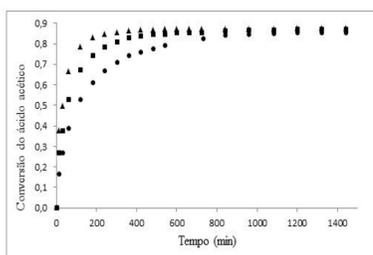


Figura 2 - Efeito da temperatura na cinética da reação. ● 50 °C; ■ 60 °C; ▲ 70 °C.

### Modelo Cinético

Para realizar a modelagem, adotou-se um modelo cinético elementar de segunda ordem. A expressão da taxa para reação homogênea pode ser expressa pela Eq. 1[4].

$$-r_A = -C_{A0} \frac{dX_A}{dt} = k_1 C_{A0}^2 \left( (1 - X_A)(\theta - X_A) - \frac{X_A^2}{K_{eq}} \right) \quad (1)$$

### Referências

1. M. Jonh, Química Orgânica, Editora Cengage, Rio de Janeiro, 2005, v. 2.
2. F. Ricardo; Y. Setsuo, Química Orgânica, Editora Moderna Ltda., São Paulo, 1973, v. 4.
3. S. Graham; B. F. Craig, Química Orgânica, Editora LTC, Rio de Janeiro, 2001, v. 2.
4. L. Octave, Engenharia das Reações Químicas, Editora Edgard Blucher, São Paulo, 2000

Onde  $C_{A0}$  é a concentração inicial de ácido acético,  $X_A$  é a conversão de ácido acético,  $k_1$  é a constante cinética direta da reação,  $\theta$  é razão entre as quantidades iniciais de pentanol e ácido acético, neste caso, o valor é 3 e  $K_{eq}$  é a constante de equilíbrio. O método matemático de Runge-Kutta de 2° ordem foi utilizado para a solução da Eq. 3, conforme a estimativa paramétrica. Os erros entre os valores preditos e os valores experimentais foram calculados através da Média Percentual Absoluta do Erro (MAPE-Mean Absolute Percentage Error), Eq. 2. Com o objetivo de minimizar as diferenças entre os valores calculados através dos modelos e os valores experimentais, o método GRG não linear foi utilizado.

$$MAPE = \sqrt{\frac{\sum \left( \frac{X_{exp} - X_{mod}}{X_{exp}} \right)^2}{n - 1}} \times 100 \quad (2)$$

Onde  $X_{exp}$  e  $X_{mod}$  são, respectivamente, os valores experimentais e os obtidos através do modelo para a conversão do ácido acético e  $n$  é o grau de liberdade experimental. A Fig. 3 apresenta a comparação dos valores experimentais da conversão do ácido acético com os valores preditos através do modelo cinético. O modelo cinético elementar de segunda ordem apresentou uma adequada predição dos dados experimentais, e se ajustou melhor aos dados experimentais em tempos maiores de reação. Os resultados para a Média Percentual Absoluta do Erro foram de 0,14%, 0,10% e 0,06% para as temperaturas de 50, 60 e 70 °C, respectivamente, ou seja, o modelo se ajustou melhor aos dados experimentais dos ensaios realizados em maiores temperaturas.

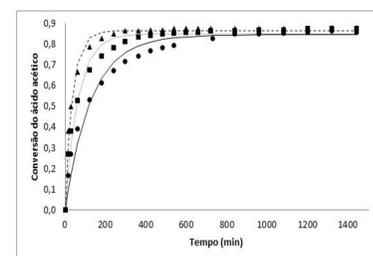


Figura 3 – Comparação dos resultados experimentais com os resultados obtidos através dos modelos cinéticos para conversão do ácido acético em diferentes temperaturas. ● 50 °C; ■ 60 °C; ▲ 70 °C; — 50 °C; ..... 60 °C; ----- 70 °C (símbolos representam os dados experimentais e linhas representam os resultados obtidos através dos modelos).

As constantes cinéticas foram obtidas através da modelagem matemática e através delas, calculou-se a constante de equilíbrio através da Eq. 3.

$$K_{EQ} = \frac{X_{EQ}^2}{(1 - X_{EQ}) \cdot (\theta - X_{EQ})} \quad (3)$$

Onde  $X_{EQ}$  é a conversão no equilíbrio.

Os valores obtidos para as constantes de equilíbrio foram de 2,11, 2,22 e 2,57 para as temperaturas de 50, 60 e 70 °C, respectivamente. Como os valores são maiores que 1, significa que o equilíbrio está deslocado para o sentido que favorece a formação dos produtos éster e água.

### Conclusão

A reação de esterificação entre o pentanol e o ácido acético foi conduzida em um reator em batelada, agitado e encamisado, com ácido sulfúrico como catalisador. Os resultados experimentais mostram que o aumento da temperatura, aumenta também a taxa da reação. Os dados experimentais são expressos por uma equação de taxa de reação reversível de segunda ordem. O modelo matemático estudado se ajusta aos dados experimentais de forma precisa.

