I ENCONTRO DE PESQUISA & DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO DA UFPR

22 a 23 de novembro de 2018 l Setor de Tecnologia l Curitiba - PR

SÍNTESE QUÍMICA DE ÁCIDO MÁLICO COM O CATALISADOR MONTMORILONITA K10

ANNELORIE MATTAR KNESEBECK[1]; RONALD WBEIMAR PACHECO ORTIZ[2]; EVERTON FERNANDO ZANOELO[1]
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ - PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

1 – Universidade Federal do Paraná – UFPR; 2 – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ
** Autor correspondente: annemattar@gmail.com*

INTRODUÇÃO

O ácido málico (M, $C_4H_6O_5$) se apresenta na forma de dois isômeros (*d* e *l*), sendo apenas o ácido *l*-málico encontrado na natureza. Sua maior aplicação se encontra na indústria de alimentos e bebidas[2]. É amplamente utilizado como acidulante, possuindo propriedades semelhantes às dos ácidos cítrico e tartárico[6]. A produção de M se dá através de duas rotas principais: bioquímica e química. A primeira utiliza a enzima fumarase e é enantiosseletiva, originando apenas o isômero *l*[4]. Já a rota química produz a mistura racêmica, que pode ser empregada na maioria das aplicações, inclusive na indústria de alimentos e bebidas[2]. Ela consiste na hidratação do ácido fumárico (F) a altas pressões e temperaturas (R1), usualmente catalisada por ácidos fortes[3]. A desvantagem da síntese química é a ocorrência da reação secundária de isomerização de F gerando o subproduto indesejável ácido maleico (Mx, R2). Entretanto, por apresentar menor custo e maior rendimento, essa é a rota mais utilizada para produção de M em larga escala[7]. Os estudos existentes na literatura até o momento tratam da catálise homogênea da reação de hidratação de F, o que justifica a importância de se estudar o uso de um catalisador sólido na síntese química de M.

$$C_4H_4O_4(F) + H_2O \rightleftarrows C_4H_6O_5(M) \quad \text{(R1)}$$

$$C_4H_4O_4(F) \rightleftarrows C_4H_4O_4(Mx) \quad \text{(R2)}$$

OBJETIVOS

Os objetivos principais deste trabalho são avaliar a eficácia de um catalisador sólido com características ácidas (Montmorilonita K10) no sistema e desenvolver um modelo cinético que represente o sistema não-catalítico, ajustando os parâmetros cinéticos e de equilíbrio correspondentes.

MATERIAIS E MÉTODOS

As reações foram feitas em um reator batelada (Parr Instrument Company, modelo 4848) com capacidade de 50 mL, controle de temperatura e de velocidade de agitação. Foram feitas reações com e sem catalisador em quatro temperaturas diferentes (448, 463, 478 e 493 K), sendo cada curva cinética composta por seis pontos experimentais (0 a 600 min). A análise dos resultados foi feita por análise cromatográfica (Waters, modelo *Acquity* UPLC *H-Class*). O modelo cinético das reações não-catalíticas é descrito pelas equações 1 a 3. Cada constante de velocidade k_i é descrita pela Equação de Arrhenius (equação 4) e as constantes de equilíbrio K_i pela Equação de Van't Hoff integrada e simplificada (equação 5)[1]. O ajuste do modelo foi feito utilizando o função *fmincon* do Matlab®, sendo a função objetivo minimizada descrita pela soma do quadrado dos erros.

$$\begin{cases} \dfrac{dC_F}{dt} = -k'_1 C_F + \dfrac{k'_1}{K_1} C_M - k_2 C_F + \dfrac{k_2}{K_2} C_{Mx} & (1) \\ \dfrac{dC_M}{dt} = k'_1 C_F - \dfrac{k'_1}{K_1} C_M & (2) \\ \dfrac{dC_{Mx}}{dt} = k_2 C_F - \dfrac{k_2}{K_2} C_{Mx} & (3) \end{cases}$$

$$\begin{cases} k_i = k_{i,0} exp\left(-Ea_i / RT\right) & (4) \\ K_i = K_{i,298} exp\left[\dfrac{-\Delta H^O_{i,298}}{R}\left(\dfrac{1}{T} - \dfrac{1}{298}\right)\right] & (5) \end{cases}$$

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na figura 1 estão representados os valores de conversão de F medidos experimentalmente representando a reação não-catalítica e a catalisada pela K10. A figura 2 apresenta as concentrações de F e M do sistema não-catalítico medidas experimentalmente e o modelo cinético obtido. Foram reportadas apenas a menor e maior temperatura avaliadas, pois todas as curvas seguiram a mesma tendência. Os parâmetros encontrados foram: $k_{1,0}$=9,99 $M^{-1}s^{-1}$; Ea_1/R=6225 K; $k_{2,0}$=0,106 s^{-1}; Ea_2/R=4997 K; $K_{1,298}$=45,53; $\Delta H_{1,298}/R$=-2644 K; $K_{2,298}$=0,005; $\Delta H_{2,298}/R$=25575 K.

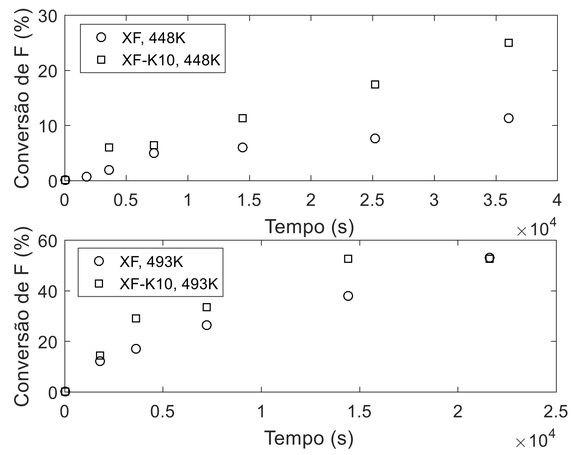

Figura 1. (a) Conversão catalítica e não-catalítica de F em 448 K; **(b)** Conversão catalítica e não-catalítica de F em 493 K.

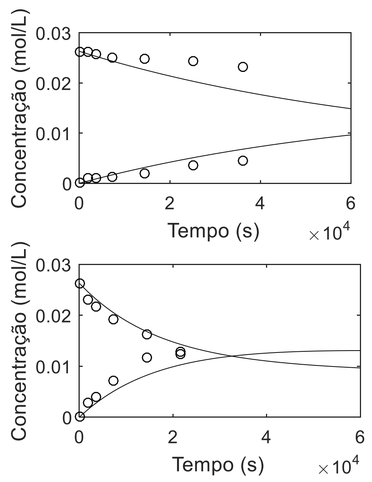

Figura 2. (a) Perfil de concentração de F e M em 448 K; **(b)** Perfil de concentração de F e M em 493 K.
Legenda: o - Valores experimentais; ▬ modelo.

CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos é possível concluir que a Montmorilonita K10 apresentou atividade catalítica no sistema, visto que para todas as temperaturas a conversão de F foi maior quando comparada às reações não-catalíticas. Portanto, é justificado o interesse em continuar a se estudar esse catalisador como alternativa para a síntese química de M. Quanto ao modelo cinético, ele representou de forma satisfatória os pontos experimentais, sendo o menor valor de R^2 obtido 0,9222 para o gráfico de concentração de F a 463 K.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 4 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.
2. GOLDBERG, I.; ROKEM, J. S.; PINES, O. Organic acids: old metabolites, new themes. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 81, p. 1601–1611, 2007.
3. MATTAR KNESEBECK, A.; ORTIZ, R. W. P.; CARDOZO-FILHO, L.; ZANOELO, E. F. Isomerization and hydration of fumaric acid under catalytic and noncatalytic conditions. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis,** https://doi.org/10.1007/s11144-018-1458-1, 2018.
4. ORTIZ, R. W. P.; BENICÁ,C.; CARDOZO-FILHO, L.; ZANOELO, E. F. High-Pressure Acid-Catalyzed Isomerization and Hydration of Fumaric Acid in a Homogeneous Nonisothermal Batch Reactor. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 14, p. 3873–3879, 2017.
5. TREMILIOSI, G. C. **Estudo Comparativo de Catalisadores Ácidos para a Produção de Biodiesel**. 2009. Universidade de São Paulo - USP, 2009.
6. Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 7th. ed. Wiley-VCH, 2011.
7. ZHENG, L. **Preparation process of malic acid**, CN1560016A, 2006.

Promoção: **Organização:** **Apoio Institucional:**