



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

Monique Juna Lopes Leite

**SÍNTESE DE PROPIONATO DE BENZILA VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA  
ASSISTIDA POR PERVAPORAÇÃO**

Florianópolis

2022

Monique Juna Lopes Leite

**SÍNTESE DE PROPIONATO DE BENZILA VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA  
ASSISTIDA POR PERVAPORAÇÃO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de  
Santa Catarina para a obtenção do título de Doutor em  
Engenharia de Alimentos

Orientador: Prof. Dr. Marco Di Luccio

Coorientador: Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de  
Araújo

Florianópolis

2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Leite, Monique Juna Lopes  
SÍNTESE DE PROPIONATO DE BENZILA VIA CATÁLISE  
HETEROGÊNEA ASSISTIDA POR PERVAPORAÇÃO / Monique Juna  
Lopes Leite ; orientador, Marco Di Luccio, coorientador,  
Pedro Henrique Hermes de Araújo, 2022.  
100 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia de Alimentos, Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. Engenharia de Alimentos. 2. Pervaporação. 3.  
Esterificação. 4. Propionato de benzila. 5. K10. I. Di  
Luccio, Marco. II. Araújo, Pedro Henrique Hermes de. III.  
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós  
Graduação em Engenharia de Alimentos. IV. Título.

Monique Juna Lopes Leite

**SÍNTESE DE PROPIONATO DE BENZILA VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA  
ASSISTIDA POR PERVAPORAÇÃO**

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Rogério Marcos Dallago Dr.

Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – Campi Erechim

Alessandra Cristina Meneses, Dr.(a)

Transfertech

Prof.(a) Débora de Oliveira Dr.(a)

Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de doutora em Engenharia de Alimentos

---

Profª. Dra. Jaciane Lutz Ienczak

Subcoordenação do Programa de Pós-Graduação  
em Engenharia de Alimentos

---

Prof. Marco Di Luccio, Dr.

Orientador

Florianópolis, 2022.

Dedico este trabalho aos meus pais, Mônica e Cloves, as minhas irmãs, Uly e Maria Clara, e in-memoriam minha vó, Margarida, por todo amor, dedicação e incentivo

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, pela proteção e força, por me encorajar nos momentos em que tudo parecia impossível e colocar pessoas tão especiais no meu caminho.

À toda a minha família, em especial, aos meus pais, Mônica e Cloves, e as minhas irmãs Ully e Maria Clara por todo amor, paciência e incentivo.

Ao Prof. Marco Di Luccio, pela orientação, paciência, ensinamentos e incentivo, principalmente paciência. Obrigada por sempre ver uma luz ao fim do túnel mesmo tudo desabando. Ao Prof. Pedro Araújo, pela coorientação, dedicação e incentivo.

Aos membros da banca examinadora, por aceitarem o convite para contribuírem valiosamente com este trabalho.

Aos amigos do LABSEM, obrigada pela companhia, conversas e ensinamentos compartilhados. Pelo apoio nas horas difíceis, pelo carinho e o ombro amigo para chorar.

Aos laboratórios parceiros, LCP, LATESC, LASIPO, LCME, LABMAT e Central de Análise, em especial, ao técnico Leandro Nandi por todo o ensinamento, dedicação, amizade, paciência e disponibilidade.

A todos que torceram, oraram e contribuíram para que este trabalho se tornasse realidade. Meu muito obrigada!

“Nem tudo é fácil na vida. Mas, com certeza nada é impossível. Precisamos acreditar, ter fé e lutar para que não apenas sonhemos, mas também tornemos todos esses desejos em realidade”

Cecília Meirelles

## RESUMO

Visando apresentar uma alternativa aos processos convencionais de síntese de ésteres, este trabalho teve como objetivo a obtenção de propionato de benzila, importante precursor de aromas para diversas aplicações, via emprego de catalisador ambientalmente amigável montmorilonita K10 (MMT) modificada com  $\text{Cu}^{2+}$  e comparação dos resultados com resina de troca iônica comercial, Amberlyst-15. Além disso, a integração da pervaporação usando membrana de PVA também foi estudada como alternativa para aumento da conversão em éster. A MMT modificada não se mostrou como um catalisador promissor na síntese do propionato de benzila, nas condições reacionais utilizadas por esse trabalho, devido às baixas conversões obtidas. Entretanto, mais estudos são requeridos a fim de maximizar a troca de cátions entre a argila e o metal. Amberlyst-15 promoveu uma conversão de 91% em 24 h, com razão molar entre ácido e álcool de 1:3 a 70 °C, sendo assim, escolhida para testes acoplando o sistema de pervaporação ao reator. Uma membrana seletiva de PVA reticulada com glutaraldeído foi sintetizada e utilizada na pervaporação em reações de esterificação para síntese do propionato de benzila. A integração de processos foi responsável pelo aumento em 316% da conversão de ácido propiônico, atingindo-se uma conversão de 98% em 8 h foi encontrada, comparando com sistema sem pervaporação. A integração da pervaporação ao reator se apresentou versátil e com grande potencial para a síntese de propionato de benzila

**Palavras-chaves:** Processos com membranas. Pervaporação. Aroma. Éster.

## ABSTRACT

As an alternative to conventional ester synthesis processes, this work aimed to obtain benzyl propionate, an important precursor of aromas for various applications, using an environmentally friendly catalyst montmorillonite K10 (MMT) modified with  $\text{Cu}^{2+}$  and comparison of the results with commercial ion exchange resin, Amberlyst-15. In addition, the integration of pervaporation using PVA membrane was also studied as an alternative to increase the ester conversion. The modified MMT did not show to be a promising catalyst for the synthesis of benzyl propionate, in the reaction conditions used in this study due to the low conversions obtained. However, further studies are required in order to maximize the cation exchange between clay and metal. Amberlyst-15 promoted a conversion of 91% in 24 h, with a molar ratio between acid and alcohol of 1:3 at 70 °C, thus being chosen for tests coupling the pervaporation system to the reactor. A selective membrane of PVA cross-linked with glutaraldehyde was synthesized and used in pervaporation in esterification reactions for the synthesis of benzyl propionate. Process integration was responsible for a 316% increase in propionic acid conversion, reaching a conversion of 98% in 8 h, compared to a system without pervaporation. The integration of pervaporation to the reactor proved to be versatile and with great potential for the synthesis of benzyl propionate.

**Keywords:** Membrane process. Pervaporation. Aroma. Ester

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Estrutura molecular da montmorilonita (a) arranjo tetraédrico; (b) arranjo octaédrico.....	24
Figura 2.2. Estrutura da esmectita do tipo 2:1, apresentando duas camadas de silicato de alumínio com cátions trocáveis entre as lamelas.....	25
Figura 2.3. Estrutura química do monômero utilizado (ácido estireno sulfônico) para conferir atividade catalítica a resina comercial Amberlyst 15. ....	29
Figura 2.4 Esquema ilustrativo do processo de pervaporação na desidratação de solvente orgânico. ....	31
Figura 3.1. Curva de calibração do padrão externo propionato de benzila. ....	61
Figura 3.2 Difratoograma de Raio-X de amostra não-tratada e tratada com soluções de acetato de cobre, sob agitação magnética a 80 °C por 8 h.....	64
Figura 3.3. Isotermas de adsorção-dessorção para argila não tratada e tratada com diferentes concentrações de solução de cobre.....	65
Figura 3.4 Gráfico de pareto para síntese de propionato de benzila, obtido a partir de um delineamento composto central 2 <sup>3</sup> , utilizando Amberlyst-15 como catalisador.....	67
Figura 3.5 Efeito da concentração de MMT modificada com cobre [% massa, massa total de argila e razão molar ácido:álcool na conversão de ácido propiônico, reações realizadas sob agitação magnética a 70 °C por 24 h. (a) reações catalisadas por MMT modificada com cobre e (b) reação catalisada com Amberlyst-15. ....	68
Figura 3.6 Superfície de resposta para a síntese de propionato de benzila relacionada à temperatura (T °C) e quantidade de catalisador (razão mássica catalisador/ácido) .....	71
Figura 3.7. Cinética da conversão de propionato de benzila utilizando Amberlyst-15 (70 °C, 15,85% em massa de catalisador e razão molar de 1:3) .....	72
Figura 4.1 Diagrama esquemático do aparato experimental .....	81
Figura 4.2 Curva de calibração do padrão externo propionato de benzila. ....	83
Figura 4.3 Curva de calibração da solução de álcool benzílico.....	84
Figura 4.4. Imagens de MEV da membrana suporte de PES e da membrana PVA/GA/PES, (a) seção superior da membrana suporte de PES, (b) seção superior da membrana PVA/GA/PES, (c) seção transversal da membrana suporte de PES e (d) seção transversal da membrana PVA/GA/PES. ....	85

Figura 4.5. Influência da temperatura da alimentação no fluxo de água através na membrana de PVA/GA/PES. ....	86
Figura 4.6. Fluxo de permeado total da solução de ácido propiônico (90%) a 25 °C, com membrana de PVA/GA/PES.....	87
Figura 4.7 Comparação da conversão em propionato de benzila obtida com e sem o uso da membrana e PVA/GA/PES, 70 °C. ....	89
Figura 4.8. Espectro de massas do propionato de benzila sintetizado em reator integrado com sistema PV.....	91
Figura 6.1. Cromatograma referente ao propionato de benzila obtido por razão molar 1:3 (ácido:álcool), concentração de catalisador 15,86% (mcatalisador:mácido) a 70 °C por 7 horas com sistema de pervaporação acoplado ao reator. ....	98
Figura 6.2. Aparato experimental utilizado no processo de pervaporação.....	99
Figura 6.3. Esquema representativo da síntese da membrana de PVA reticulada com glutaraldeído e suportada com membrana comercial de PES.....	100

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Vantagens e desvantagens das principais rotas de síntese empregadas para a síntese de ésteres.....	24
Tabela 2.2 Reações de esterificação e transesterificação que utilizam argila K10 em e seu desempenho obtido, realizadas em reator batelada.....	28
Tabela 2.3 Reações de esterificação que utilizam Amberlyst como catalisador e o desempenho obtido, realizadas em reator batelada.....	31
Tabela 2.4 Materiais poliméricos e catalisadores comumente empregados na síntese de membranas catalíticas para pervaporação e desempenho obtido.....	37
Tabela 2.5 Materiais inorgânicos e catalisadores comumente incorporados em membranas de pervaporação e desempenho obtido em reação de esterificação.....	41
Tabela 3.1 Propriedades físico-químicas da Amberlyst-15.....	58
Tabela 3.2 Níveis codificados e reais das variáveis independentes utilizadas no DCC.....	62
Tabela 3.3 Níveis codificados e reais das variáveis independentes utilizadas no DCCR. ....	62
Tabela 3.4. Composição elementar (%) da argila tratada com solução de cobre e argila não tratada. ....	63
Tabela 3.5. ANOVA – análise de variância para os dados obtidos para conversão de ácido propiônico em função da razão molar ácido/álcool e concentração de catalisador.....	70
Tabela 4.2: Comparação dos estudos de produção de éster empregando reator integrado a sistema de pervaporação e membrana de PVA. ....	90

## SUMÁRIO

<b>DIAGRAMA CONCEITUAL DO ESTUDO</b> .....	15
<b>CAPÍTULO 1</b> .....	17
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	17
<b>1.1 Objetivos gerais</b> .....	19
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	21
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	21
2.1 Esterificação e ésteres de aroma .....	21
2.2 Rotas de síntese .....	22
2.3 Argila .....	24
2.6 Resina de troca iônica (Amberlyst) .....	28
2.3 Pervaporação .....	31
2.4 Material de membranas comumente empregados em processos de esterificação. ....	34
2.5 Métodos de síntese de membranas de pervaporação. ....	40
2.5.1 Métodos de síntese de membranas de pervaporação. ....	40
2.6 Considerações a respeito do estado da arte. ....	41
<b>2.7. REFERÊNCIAS</b> .....	43
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	57
<b>3. UTILIZAÇÃO DE MONTMORILONITA MODIFICADA COM <math>\text{Cu}^{2+}</math> PARA SÍNTESE DE PROPIONATO DE BENZILA: UM ESTUDO DE CASO</b> .....	57
<b>3.1. Material e métodos</b> .....	58
3.1.1 Materiais .....	58
3.1.2 Modificação da montmorilonita K10 com cobre.....	59
3.1.3 Caracterização da argila modificada com solução de acetato de cobre.....	59
3.1.3.1 Identificação das fases cristalinas.....	59
3.1.3.2 Área superficial específica e tamanho de poros .....	59
3.1.3.3 Composição elementar superficial.....	60
3.2.4 Esterificação do propionato de benzila com a montmorilonita K10 modificada .....	60
3.2.4 Determinação da conversão da reação.....	61

3.2.5 Análises estatísticas .....	61
<b>3.3. Resultados e discussão.....</b>	<b>63</b>
3.3.1 Caracterização da argila modificada com solução de cobre.....	63
<b>3.4. Conclusões parciais .....</b>	<b>73</b>
<b>3.5. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>74</b>
<b>CAPÍTULO 4.....</b>	<b>77</b>
<b>4. INTENSIFICAÇÃO DO PROCESSO DE ESTERIFICAÇÃO PARA PRODUÇÃO DE PROPIONATO DE BENZILA UTILIZANDO PERVAPORAÇÃO COM MEMBRANA DE PVA .....</b>	<b>78</b>
<b>4.2. Material e métodos .....</b>	<b>79</b>
4.1 Materiais .....	79
4.2.1 Produção da membrana de PVA.....	79
4.2.2 Morfologia da membrana de pervaporação .....	79
4.2.3 Esterificação via reator integrado à unidade de pervaporação. ....	80
4.2.4 Reação de esterificação direta sem pervaporação .....	82
4.2.5 Determinação da conversão em éster .....	82
4.2.6 Identificação do propionato de benzila produzido .....	84
<b>4.4. Conclusões parciais .....</b>	<b>91</b>
<b>4.5. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>93</b>
<b>CAPÍTULO 5.....</b>	<b>96</b>
<b>5.CONCLUSÕES.....</b>	<b>97</b>
<b>APÊNDICE A – IDENTIFICAÇÃO DO PROPIONATO DE BENZILA POR CROMATOGRAFIA GASOSA.....</b>	<b>97</b>
<b>APÊNDICE B – PLANTA DE BANCADA DE PERVAPORAÇÃO UTILIZADA DURANTE OS EXPERIMENTOS.....</b>	<b>99</b>
<b>APÊNDICE C –ETAPAS REPRESENTATIVAS PARA A SÍNTESE DA MEMBRANA.....</b>	<b>100</b>

## DIAGRAMA CONCEITUAL DO ESTUDO

### Síntese de propionato de benzila via catálise heterogênea assistida por pervaporação

#### Por quê?

- Esterificação é limitada pelo equilíbrio, e a água formada como produto, durante a reação, interfere negativamente na conversão
- A maioria dos trabalhos envolvendo processos de esterificação estão focados no emprego de catalisador como ácidos homogêneos, que pode provocar corrosão de equipamentos e tubulações, ou ainda, a aplicação de catalisadores sólidos como óxidos de metais alcalinos-terrosos ou metais de transição suportados. Esses por sua vez, requerem a utilização de altas temperaturas de processo, o que pode dificultar o processo de esterificação e a retirada de água simultaneamente, caso os reagentes sejam muito voláteis na temperatura reacional
- A integração da pervaporação ao reator é uma via alternativa de síntese orgânica em meio reacional ameno com altas conversões, pois a água formada é rapidamente removida
- Estudos sobre a síntese de outros ésteres utilizando sistemas integrados à pervaporação, mostraram ser possível obter altas conversões em condições amenas.

#### O que está sendo feito?

- Existem muitos trabalhos sobre a aplicação de catalisadores convencionais para a síntese de ésteres, que necessitam de etapa extra de purificação, temperaturas elevadas ou rota de síntese dispendiosa.
- Existem diversos trabalhos de pervaporação voltados apenas desidratação de solventes orgânicos
- Há poucos trabalhos na literatura sobre síntese de ésteres empregando MMT modificada com cobre, assim como na síntese de propionato de benzila
- Até onde se sabe, não existe nenhum trabalho que empregue membrana de pervaporação de PVA na síntese de propionato de benzila

**Métodos:**

- Modificação da MMT por meio de troca de cátions e validação dos dados com base nos dados disponíveis na literatura
- Síntese e caracterização de uma membrana de pervaporação, seletiva à água
- Esterificação do ácido propiônico e álcool benzílico para obtenção de propionato de benzila em diferentes condições de processo em reator batelada com catalisador livre e reator integrado à pervaporação.

**Hipótese da pesquisa:**

- É possível modificar a MMT por meio de troca de cátions com o  $\text{Cu}^{2+}$  e obter altas conversões de ácido propiônico na síntese de propionato de benzila?
- A MMT modificada tem o mesmo rendimento de um catalisador convencional?
- É possível obter altas conversões na esterificação de ácido propiônico integrando o sistema à pervaporação ao reator?

**Respostas:**

- Determinação das características físico-químicas da MMT modificada
- Obtenção da conversão em propionato de benzila utilizando MMT modificada e catalisador convencional, resina de troca iônica
- Obtenção das melhores condições operacionais para síntese do éster

## CAPÍTULO 1

### 1 INTRODUÇÃO

Ésteres são amplamente empregados na indústria química, farmacêutica, cosmética e alimentícia, como agentes flavorizantes, emulsificantes, lubrificantes e aditivos (TODERO *et al.*, 2015). O mercado de fragrância e aromas foi avaliado em 2015 em \$26 bilhões com projeção de crescimento para \$37 bilhões em 2026 (BBC, 2016; DATA, 2019).

Ésteres aromáticos são compostos que possuem anel aromático em sua estrutura e que podem ser obtidos via rota de síntese química ou por extração natural de frutas ou flores (SÁ *et al.*, 2017). A extração natural não é uma técnica muito empregada devido as desvantagens apresentadas, tais como, baixo rendimento e o alto custo de processo. Por outro lado, a rota química é amplamente empregada e diversos catalisadores são utilizados (BADGUJAR; PAI; BHANAGE, 2016; BEN AKACHA; GARGOURI, 2015).

Catalisadores homogêneos como ácidos fortes, são tradicionalmente empregados em reações de esterificação, devido ao baixo custo e alto rendimento obtido nas reações. Entretanto, a corrosão de equipamentos e tubulações e necessidade de etapas extras de purificação são algumas desvantagens apresentadas com o uso desses catalisadores (CHANDANE, VISHAL S.; RATHOD; WASEWAR, 2017; KHUDSANGE; WASEWAR, 2017). Catalisadores heterogêneos por sua vez, podem evitar as desvantagens apresentadas acima, embora condições mais severas sejam necessárias, como o uso de alta temperatura ou maior tempo reacional (CANNILLA *et al.*, 2018; HASANOĞLU *et al.*, 2009; KHAJAVI; JANSEN; KAPTEIJN, 2010; KORKMAZ *et al.*, 2009). O uso de biocatalisadores tem sido frequentemente relatado na literatura, devido ao uso de condição reacional amena, baixa temperatura reacional, com alta conversão de ácido carboxílico. No entanto, essa rota ainda apresenta alguns gargalos como a sensibilidade das enzimas à mudança na concentração de reagentes e o alto custo para aquisição do biocatalisador (BAJAJ *et al.*, 2010).

Pesquisas recentes têm explorado o uso de catalisadores heterogêneos ambientalmente amigáveis com sítios catalíticos mais ativos. Dentre esses catalisadores, as argilas minerais têm se destacado (DA SILVA JUNIOR *et al.*, 2020; DEVARAJ NAIK; UDAYAKUMAR, 2021; KANDA, LUIS RICARDO SHIGUEYUKI *et al.*, 2017b; SANTOS *et al.*, 2016). Na síntese orgânica, a montmorilonita (MMT) K10 é frequentemente utilizada como catalisador. Por ser um ácido de Brønsted heterogêneo, pode catalisar reações como esterificação, transesterificação e acetilação. Além disso, a atividade catalítica da MMT pode ser melhorada pela ativação ácida, que envolve o tratamento com ácidos inorgânicos, ou pela troca de cátions (KARGE; WEITKAMP, 1998; SANTOS *et al.*, 2016; VARMA, 2002). Na troca de cátions a

modificação ocorre pela intercalação com contra-íons metálicos em sua estrutura lamelar. Isso é possível devido às características intrínsecas da MMT como alta capacidade de troca de cátions (CENTI; PERATHONER, 2008; LAMBERT; PONCELET, 1997).

Na produção de ésteres, novas rotas de síntese têm sido relatadas com sucesso, tais como, o emprego de catalisadores sólidos funcionalizados, enzimas suportadas, esterificação assistida por microondas ou em condições supercríticas, tais como, o emprego de catalisadores sólidos funcionalizados, enzimas suportadas, esterificação assistida por microondas ou em condições supercríticas (SIRSAM; HANSORA; USMANI, 2016; SOLTANI *et al.*, 2017). Dentre essas, o emprego da pervaporação foi abordado na literatura para promover o deslocamento do equilíbrio no sentido de formação do éster. A utilização de pervaporação na síntese de ésteres representa uma alternativa promissora em processos de esterificação, devido às suas diversas vantagens sobre processos convencionais já estabelecidos. Essas vantagens incluem a possibilidade de remoção simultânea da água gerada e menor geração de resíduos devido à menor necessidade de excesso de álcool para deslocar o equilíbrio (SHI *et al.*, 2016; UNLU; HILMIOGLU, 2016; ZHANG, WEIDONG; QING; CHEN; *et al.*, 2014; ZHANG, WEIDONG; QING; REN; *et al.*, 2014).

Para síntese de ésteres em reator integrado ao sistema de pervaporação é possível encontrar duas configurações na literatura, reator e módulo de membrana de separação em unidades distintas e membrana de pervaporação e reator na mesma unidade. A primeira configuração é comumente utilizada na literatura, já a segunda configuração é uma abordagem mais recente que nos oferece um *design* mais compacto. Entretanto, a produção e a aplicação da membrana apresentam alguns gargalos para aplicação em larga escala. Na literatura, essa primeira configuração também é chamada de Reator de Membrana Inerte (RMI).

Membranas de pervaporação hidrofílicas compostas por PVA têm sido aplicadas com sucesso em reações de esterificação. O poli(álcool vinílico) (PVA) é um polímero semicristalino, seletivo às moléculas de água e de fácil formação de filme (DONG, Y. Q. *et al.*, 2006). Contudo, a alta capacidade de sofrer inchamento em meio aquoso exige que o PVA sofra modificações químicas, como reticulação ou formação de blendas poliméricas afim de aumentar a resistência química e/ou mecânica na produção de membranas (DONG, Y. Q. *et al.*, 2006; GHOBADI *et al.*, 2017). A reticulação com compostos bifuncionais, como glutaraldeído, ou via radicais livres utilizando peróxidos orgânicos, é um método amplamente utilizado e conhecido na literatura (SUN *et al.*, 2022; ZHANG, LI *et al.*, 2019).

Com base no exposto acima, essa proposta de tese tem como objetivo explorar a aplicação de MMT modificada com cobre e Amberlys-15 para a síntese de propionato de

benzila. Além disso, propõem-se a produção de membrana PVA reticulada com glutaraldeído e suportada com membrana comercial de PES, para aplicação nas reações de esterificação de álcool benzílico e ácido propiônico com o catalisador que apresentar melhor conversão de ácido propiônico, propostos anteriormente.

A escolha pelo éster propionato de benzila, se deu por se tratar de um éster aromático comumente empregado pela indústria química, farmacêutica e de alimentos. Este éster é encontrado naturalmente na composição de algumas frutas e flores e muito aplicado na produção de fragrâncias para cosméticos, produtos de higiene pessoal e como flavorizantes na indústria de alimentos (SÁ *et al.*, 2018). Na literatura há poucos estudos que investigam a síntese do propionato de benzila (CHANDANE, VISHAL SURESH *et al.*, 2017; DE MENESES *et al.*, 2019; SÁ *et al.*, 2018).

Dos trabalhos citados, observa-se conversão abaixo de 50% quando se utiliza baixa relação molar entre os reagentes. Por esse motivo, o uso de sistema de pervaporação acoplado ao reator surge como uma alternativa, uma vez que a alta seletividade da membrana na remoção de água favorece o deslocamento do equilíbrio com pequenas reações molares entre os reagentes. Até o momento, não há nenhum trabalho que descreva a produção desse éster empregando sistema de pervaporação acoplado ao reator de esterificação.

## 1.1 Objetivos gerais

Este trabalho teve como objetivo avaliar a síntese do éster propionato de benzila por catálise heterogênea e sua integração com o processo de pervaporação durante a reação.

Para tanto, os objetivos específicos são:

1. Modificar a argila montmorilonita K10 pela troca dos cátions com  $\text{Cu}^{2+}$  a partir da técnica de substituição de cátions trocáveis;
2. Caracterizar a argila modificada
3. Avaliar a eficiência dos catalisadores sólidos, Amberlyst 15 e a montmorilonita K10 modificada com  $\text{Cu}^{2+}$ , na síntese do propionato de benzila, por meio da conversão do ácido propiônico com diferentes proporções de álcool:ácido;
4. Produzir membrana de PVA reticulada com glutaraldeído e suportada com membrana comercial de PES (polietersulfona). Avaliação de fluxo permeado e seletividade da membrana de pervaporação seletiva
5. Avaliar a eficiência da síntese de propionato de benzila em reator integrado a uma unidade de pervaporação para a remoção de água formada no meio reacional.

Este trabalho foi dividido em 5 capítulos. Um panorama geral retratando a situação atual sobre esterificação e catalisadores utilizados para síntese de ésteres está descrito no capítulo 1. O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica sobre esterificação, uso de resina de troca iônica, Amberlyst-15, e montmorilonita como catalisador para síntese de ésteres. Além disso, uso de membrana de pervaporação para promover o deslocamento do equilíbrio no sentido de produção de éster também é apresentado.

O capítulo 3 descreve a preparação, caracterização e avaliação da eficiência da montmorilonita modificada com  $\text{Cu}^{2+}$  como catalisador, bem como, a comparação da eficiência na conversão de ácido propiônico com a Amberlyst-15. O capítulo 4 apresenta a produção e caracterização da membrana de PVA, e sua aplicação na produção de propionato de benzila. Por fim, as conclusões gerais são apresentadas no capítulo 5.

## CAPÍTULO 2

### 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo irá apresentar uma breve revisão sobre os relatos disponíveis na literatura pertinentes a esse trabalho. Primeiramente, são apresentados aspectos importantes sobre síntese de ésteres, métodos e catalisadores tradicionais e emergentes utilizados para esterificação. Uso e conceitos importantes sobre o uso da pervaporação para produção de ésteres também são discutidos. Por fim, o atual estado da arte sobre uso de membrana de pervaporação para esterificação é apresentado.

#### 2.1 Esterificação e ésteres de aroma

A esterificação é uma clássica reação química de equilíbrio pela qual uma molécula de ácido carboxílico reage com uma de álcool, produzindo éster e água (SOLTANI et al., 2017). A síntese de ésteres é uma prática comum da indústria química, alimentícia, farmacêutica e cosmética. Na indústria de alimentos, muitos ésteres são utilizados como agentes flavorizantes devido a seu odor agradável e frutado. Na indústria química e cosmética podem ser usados como solventes seletivos, devido à presença da estrutura  $\pi$ -elétrons aromático polarizável próximo ao grupo éster dipolar, em conjunto com seu caráter hidrofóbico e aprótico (APARICIO et al., 2007).

O mercado de fragrância e aromas foi avaliado em 2015 em \$26 bilhões com projeção de crescimento para \$37 bilhões em 2026. Espera-se ainda, uma taxa de crescimento anual composta (CARG) entre 2016 e 2021 de 6,1% e 3,6% para ésteres florais e frutados, respectivamente (BBC, 2016; DATA, 2019). Segundo dados da Ecommercebrasil, os setores de higiene pessoal, cosméticos e perfumaria apresentaram um faturamento anual em 2016 de R\$ 101,7 bilhões, o que representou 2% do PIB brasileiro, colocando o Brasil na terceira colocação mundial do setor de consumo de produtos de beleza. Ainda de acordo com a Ecommercebrasil, o setor de perfumaria em 2016 movimentou R\$ 15,9 bilhões no país (ECOMMERCEBRASIL, 2016).

Os principais grupos de ésteres aromáticos utilizados pela indústria pertencem ao grupo crezil, anizil, eugenil, fenetil, benzoate e ésteres de cinamato (SÁ et al., 2017). Dentre o grupo de ésteres aromáticos pertencente ao subgrupo de benzil encontra-se o propionato de benzila. O propionato de benzila apresenta odor frutado e é encontrado naturalmente na composição do melão e de ameixa (espécie *Prunus*) (API et al., 2016), caracterizado como composto seguro pela legislação europeia e pela *Food and Drug Administration* (FDA) (FDA, 2019). Este éster pode conferir sabor e odor característico de amêndoa, coco, maçã, uva, cereja, morango e ameixa, quando aplicado como flavorizante em alimentos ou cosméticos (SÁ et al.,

2017). Apesar da ampla aplicação industrial, atualmente existem apenas três relatos na literatura sobre a síntese do propionato de benzila (CHANDANE, VISHAL SURESH *et al.*, 2017; DE MENESES *et al.*, 2019; SÁ *et al.*, 2018).

## 2.2 Rotas de síntese

Os ésteres podem ser obtidos via síntese química, biológica ou por isolamento de compostos naturais. Para síntese de ésteres via rota química, catalisadores homogêneos (BO *et al.*, 2018; LI, YUEWEN *et al.*, 2019) e heterogêneos (ALISMAEEL *et al.*, 2018; LE; NISHIMURA; EBITANI, 2019; PRINSEN; LUQUE; GONZÁLEZ-ARELLANO, 2018) foram utilizados com sucesso ao longo dos anos. Na rota de síntese biológica, as lipases, são geralmente utilizadas (CEA *et al.*, 2019; TAMAYO *et al.*, 2012). Em menores proporções, a obtenção por isolamento de compostos de origem natural é utilizada (JIN *et al.*, 2012; KHUDSANGE; WASEWAR, 2017; SÁ *et al.*, 2017).

Os catalisadores químicos homogêneos comumente empregados em processos de esterificação são ácidos, tais como, HCl, HI, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ácido fosfórico e ácido *p*-tolueno fosfórico. O uso destes catalisadores, geralmente, está associado a reações de baixo custo e obtenção de conversões maiores a 90%. Entretanto, esses ácidos são agressivos e apresentam como limitação a possibilidade de corrosão de equipamentos e tubulações, não reciclabilidade e necessidade de etapa extra de purificação (CHANDANE, VISHAL S.; RATHOD; WASEWAR, 2017; KHUDSANGE; WASEWAR, 2017).

Por sua vez, catalisadores heterogêneos como sílica acidificada (MBARAKA *et al.*, 2003; YANG *et al.*, 2013), zircônia sulfonada (PATEL; BRAHMKHATRI; SINGH, 2013; RATTANAPHRA *et al.*, 2011) e resinas de troca iônica (CANNILLA *et al.*, 2018; HASANOĞLU *et al.*, 2009; KHAJAVI; JANSEN; KAPTEIJN, 2010; KORKMAZ *et al.*, 2009) foram empregados em processos de síntese orgânica com sucesso. No entanto, apresentam como desvantagem uma menor atividade catalítica, quando comparado aos catalisadores homogêneos, exigindo o emprego de condições reacionais mais severas, tais como temperaturas operacionais maiores a 80 °C (STURT; VIEIRA; MOURA, 2019). Isso ocorre devido à complexidade de processos na superfície do catalisador que incluem etapas de adsorção e dessorção (LILJA *et al.*, 2002).

Estudos recentes têm se dedicado ao desenvolvimento de catalisadores heterogêneos que apresentem bom desempenho e que provenham de matéria-prima barata, com o objetivo de redução de custo do processo e obtenção de alta performance na síntese orgânica (AGARWAL *et al.*, 2012). Nesse campo, destaca-se o emprego de argilas minerais, como a montmorilonita (MMT) (DA SILVA JUNIOR *et al.*, 2020; DEVARAJ NAIK; UDAYAKUMAR, 2021;

KANDA, LUIS RICARDO SHIGUEYUKI *et al.*, 2017a). A montmorilonita se comporta como um ácido de Lewis e Brønsted, o que permite que ela funcione como catalisador ácido sólido eficiente e com excelente seletividade em reações de síntese orgânica (RAVINDRA REDDY; NAGENDRAPPA; JAI PRAKASH, 2007). Até onde se sabe, não existe nenhum relato na literatura sobre o emprego de montmorilonita na síntese de propionato de benzila.

As rotas biológicas surgiram como alternativa às rotas químicas, devido à alta especificidade das enzimas e condições reacionais amenas (DE MENESES *et al.*, 2018; ZARE; GOLMAKANI; NIAKOUSARI, 2019). No entanto, essa rota ainda apresenta alguns gargalos para aplicação industrial, relacionados ao alto custo para aquisição de enzima, sensibilidade da enzima à alta concentração de álcool e possibilidade de desnaturação com a variação de pH do meio reacional (BAJAJ *et al.*, 2010).

O emprego de rota emergente utilizando processo integrado ao processo com membrana chamado pervaporação tem sido aplicada para obtenção de ésteres. O uso de membrana de pervaporação tem como objetivo remover a água gerada como subproduto da reação, favorecendo o deslocamento do equilíbrio para geração de produto. O emprego de membrana de PVA, PVA/alginato de sódio, PVA/PES e quitosana para produção de éster tem sido relatado na literatura, levando a conversões de ácido orgânico maiores que 90% e baixa relação molar entre ácido e álcool ( $\leq 1:3$ ). A Tabela 2.1 traz de forma simplificada as principais vantagens e desvantagens das diferentes rotas de síntese empregadas na esterificação.

Tabela 2.6 Vantagens e desvantagens das principais rotas de síntese empregadas para a síntese de ésteres.

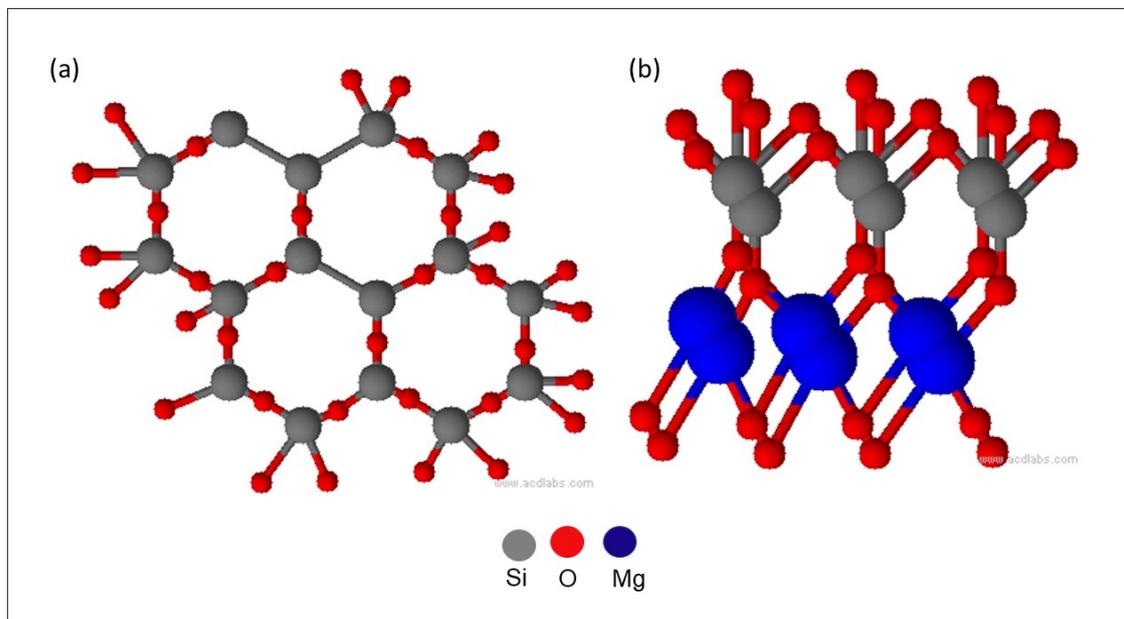
<b>Rota</b>	<b>Vantagem</b>	<b>Desvantagem</b>
Catalisador homogêneo	- Baixo custo - Alta conversão	- Corrosão de equipamentos e tubulações - Etapa extra de purificação
Catalisador heterogêneo	- Fácil separação do meio reacional - Reuso e reciclabilidade	- Emprego de condições reacionais mais severas
Biocatalisador	- Alta especificidade - Condição reacional amena	- Alto custo - Sensibilidade a conc. de reagentes e pH reacional
Processo integrado com pervaporação	- Reuso - Alta conversão de ácido orgânico	- Polarização de concentração, fouling - Alto custo

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

### 2.3 Argila

Argilas são amplamente encontradas na natureza, geralmente, constituídas essencialmente por argilominerais, com alta área específica e capacidade de troca iônica entre 3 – 150 meq/100 g de argila. Quando umedecida possui característica elástica e quando seca dura e quebradiça. Possuem estrutura geralmente cristalina e são formadas por camadas de silicato hidratado de alumínio e ferro com tamanho de partículas que podem variar de 1 a 150  $\mu\text{m}$ . Os arranjos comumente encontrados para estas argilas são os tetraédricos ou octaédricos. O arranjo tetraédrico consiste em folhas contínuas de sílica tetraédrica em que cada vértice está ligado a uma estrutura octaédrica em camadas adjacentes,  $\text{Si}^{4+}$  é o cátion dominante podendo ser substituído por  $\text{Al}^{3+}$ , com maior frequência e em menor frequência por  $\text{Fe}^{3+}$ . (Figura 2.1 (a)). A estrutura octaédrica, por sua vez, apresenta compartilhamento de borda, sendo que no centro geralmente se encontram átomos de  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  e nos vértices estão presentes  $\text{OH}^-$  ou  $\text{O}^{2-}$  (Figura 2.5 (b)) (VARMA, 2002).

Figura 2.1. Estrutura molecular da montmorilonita (a) arranjo tetraédrico; (b) arranjo octaédrica.



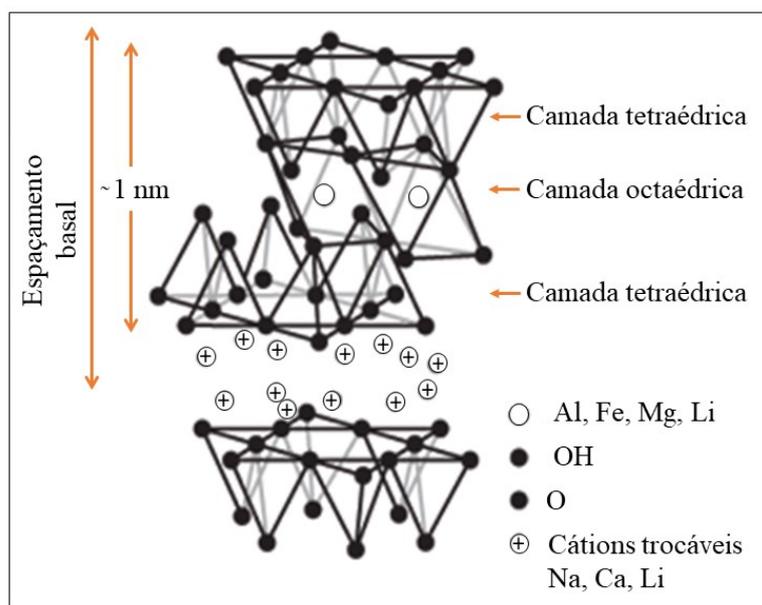
Fonte: Adaptado de Zatta (2013).

As argilas podem ainda apresentar diferentes famílias, tais como, 1:1, 2:1 e 2:1:1, esta classificação se baseia nos diferentes arranjos existentes entre as folhas tetraédricas e octaédricas. Por exemplo, na família 1:1 as folhas tetraédricas e octaédricas estão alternadas, na família 2:1 um sanduíche é formado entre uma folha octaédrica e duas folhas tetraédricas já

na família 2:1:1, três camadas se alternam com uma camada de brucita<sup>1</sup>. Como representantes das famílias 1:1, 2:1 e 2:1:1, há o grupo das caulinitas, montmorilonita e clorito, respectivamente (VARMA, 2002).

A superfície das folhas das argilas apresenta carga negativa que é neutralizada pelos átomos que ocupam os espaços lamelares, por exemplo,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ . Esses cátions presentes nos espaços lamelares podem facilmente ser substituídos por outros cátions ou moléculas, possibilitando uma ampla gama de alteração das propriedades dessas argilas (NAGENDRAPPA, 2011). Por exemplo, nas argilas montmorilonita, o alumínio compensa a carga, e nas saponitas o magnésio compensa a carga. A Figura 2.2 ilustra como ocorre essa substituição. (LAMBERT; PONCELET, 1997).

Figura 2.2. Estrutura da esmectita do tipo 2:1, apresentando duas camadas de silicato de alumínio com cátions trocáveis entre as lamelas.



Fonte: Adaptado de Ghadiri; Chrzanowski; Rohanizadeh (2015)

Algumas técnicas foram desenvolvidas ao longo dos anos com o objetivo de regular a composição e propriedades destes argilominerais, favorecendo o ajuste da área específica, dimensão das partículas de argila, espaçamento basal e atividade catalítica, pela introdução de sítios ativos (CENTI; PERATHONER, 2008). A troca de cátions é utilizada para aumentar a força do sítio ativo da argila e aumentar a força ácida, levando à maior atividade catalítica. A escolha do cátion funciona como um ajuste fino do catalisador. Esta substituição causa

<sup>1</sup> Brucita - mineral formado por hidróxido de magnésio.

mudanças no desempenho de argilas, como o aumento de taxas reacionais e maior seletividade quando aplicada em reações de sínteses orgânicas (NAGENDRAPPA, 2011).

O inchamento também é uma característica que acomete a maioria dos argilominerais. Quando em contato com água, as argilas podem sofrer processo de delaminação devido à entrada de água entre as folhas, acarretando a solvatação dos cátions. A facilidade de inchamento pode variar de acordo com a estrutura da argila e os cátions presentes entre as folhas. Por exemplo, na família 1:1, as moléculas de água formam forte ligação com grupamentos hidróxido presentes nas folhas hidrofílicas octaédricas. A família 2:1 pode apresentar variações do processo de inchamento de acordo com a solvatação dos cátions e cargas existentes entre as folhas (VARMA, 2002).

Apesar de as argilas apresentarem grandes vantagens, como citado anteriormente, o tamanho do espaçamento basal não é permanente, mesmo após o inchamento. (KARGE; WEITKAMP, 1998; VARMA, 2002), o que pode limitar seu uso em processos de catálise. Dentre as argilas mais utilizadas para reações de esterificação pode-se citar a montmorilonita.

A montmorilonita (MMT) pertence ao grupo das esmectitas com estrutura 2:1, espaço entre folhas que podem variar de 10 a 15 Å e composição química  $(Al_{3.33}Mg_{0.67})Si_8O_{20}(OH)_4.M^{+1}_{0.67}$  (KANDA, LUÍS RICARDO SHIGUEYUKI, 2018; VARMA, 2002; WALLIS *et al.*, 2007). Dependendo do seu local de origem, a montmorilonita pode apresentar diferentes quantidades de íons de sódio e cálcio. Essas concentrações interferem nas propriedades de sorção. Por exemplo, argilas que apresentam maiores quantidades de sódio (MMT-Na) hidratam-se mais rapidamente quando comparadas àquelas com maiores concentrações de cálcio (MMT-Ca). E essa facilidade de sorção favorece a esfoliação da argila com água ou outros materiais, aumentando a sua área específica (JAYRAJSINH *et al.*, 2017). A montmorilonita apresenta ainda, alta capacidade de troca iônica, boa propriedade de inchamento e de baixo custo (BAHMANPOUR *et al.*, 2018; DHARNE; BOKADE, 2011; SILVA, SÓNIA M.; PEIXOTO; FREIRE, 2020).

Frequentemente utilizada como catalisador ácido de Brønsted, a montmorilonita possui cátions polarizados disponíveis para troca. A força dos sítios ativos da argila pode variar de acordo com os cátions presentes entre suas folhas estruturais ( $H_3O^+ > Al^{3+} > Ca^{2+} > Na^+$ ) (KANDA, LUÍS RICARDO SHIGUEYUKI, 2018). A montmorilonita em sua configuração comercial K10 tem atraído muita atenção ao ser utilizada como catalisador para reações de síntese orgânica. O seu tratamento *in natura* com ácidos fortes a altas temperaturas resulta na substituição de seus cátions trocáveis por hidroxônio ( $H_3O^+$ ) e aumento dos espaços interlamelares (KUMAR; DHAKSHINAMOORTHY; PITCHUMANI, 2014). Na Tabela 2.2

são apresentadas as reações de esterificação que utilizaram MMT, K10, como catalisador, assim como condições reacionais e conversões obtidas.

Altas conversões são obtidas por todos os trabalhos apresentados. Entretanto, a maioria utilizou temperatura superior a 130 °C, com exceção do estudo de Almadani *et al.*, (2018) que utilizou 80 °C. Isso pode ser explicado devido à complexidade de processos na superfície do catalisador como etapas de absorção e dessorção, quando se utiliza catalisador heterogêneo. Outro fator pode estar relacionado à utilização de ácidos carboxílicos de cadeia longa, denominados de ácidos graxos, pela maioria das pesquisas apresentadas. Ácidos carboxílicos de cadeia longa podem apresentar taxas reacionais menores, quando comparados a ácidos carboxílicos de cadeia mais curta.

Tabela 2.7 Reações de esterificação e transesterificação que utilizam argila K10 em e seu desempenho obtido, realizadas em reator batelada.

Reagente	Temp. (°C)	Tratamento da K10	Tempo (h)	[ácido:álcool] razão molar	Conversão (%)	Ref.
Ácido levulínico e etanol	180	-	2	1:6	91	Da Silva Junior et al., (2020)
Óleo de cozinha* e metanol	134	troca iônica com ferro	6	1:11,77	93	Yahya; Muhammad Wahab; Harun, (2020)
Ácido esteárico e metanol	80	troca iônica com cobre	1	1:4,4	87	Almadani et al., (2018)
Ácido láurico, esteárico, oleico e etanol	160	-	5	1:12	95	Kanda, Luis Ricardo Shigueyuki et al., (2017)
Óleo de cozinha* e metanol	150	troca iônica com bário	5	1:12	83	Olutoye et al., (2016)

\* autores não especificaram o óleo de cozinha utilizado

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Para a síntese de ésteres, sólidos que possuem sítios ácidos de Lewis estão entre os mais testados. Isso acontece pois o processo de lixiviação da espécie catalítica durante a doação de prótons ocorre em maior proporção em catalisadores sólidos com maiores quantidade de sítios ativos de Bronsted (ALVES, 2011). Ravindra Reddy, Nagendrappa, Jai Prakash, (2007), demonstraram que a troca de íons da argila com cátions divalentes como o  $\text{Cu}^{2+}$ , por exemplo, apresentaram maior predominância de sítios catalíticos de Lewis. Até o presente momento, não foi reportada na literatura a esterificação de ácido propiônico e álcool benzílico empregando K10 modificada com  $\text{Cu}^{2+}$  como catalisador.

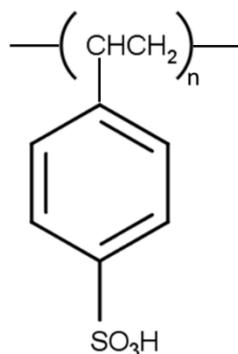
Assim como as argilas, resinas comerciais de troca iônica vêm sendo utilizadas como catalisador heterogêneo para síntese orgânica. A utilização destas resinas para síntese de ésteres, por muitas vezes, é acompanhada de alta conversão e temperaturas reacionais inferiores a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Dentro dessas resinas comerciais, destaca-se a Amberlyst-15. Na seção a seguir, serão apresentadas as características dessa resina e sua aplicação na síntese de ésteres.

## 2.6 Resina de troca iônica (Amberlyst)

A Amberlyst consiste de uma estrutura reticulada de estireno e divinilbenzeno apresentando sítios ativos distribuídos uniformemente por toda a partícula. Em maiores concentrações de divinilbenzeno, essas resinas apresentam menor elasticidade e maior resistência a oxidação, devido aos altos valores de crosslinking (PAL; SARKAR; KHASNOBIS, 2012).

A Amberlyst é uma resina usada como catalisador na síntese orgânica devido à alta concentração de grupamento sulfônicos formando sítios ativos de ácido Brønsted na sua superfície (CABALLERO; GUERRERO-AMAYA; BALDOVINO-MEDRANO, 2019; PARK; KIM; LEE, 2010). Diversos estudos envolvendo a aplicação da Amberlyst para produção de ésteres são encontrados na literatura (CHANDANE et al., 2017; DELGADO et al., 2010; FIGUEIREDO; SALIM; BORGES, 2008; OKON; SHEHU; GOBINA, 2018).

Figura 2.3. Estrutura química do monômero utilizado (ácido estireno sulfônico) para conferir atividade catalítica a resina comercial Amberlyst 15.



Fonte: Pal; Sarkar; Khasnobis (2012).

Os aspectos morfológicos dessa resina dependem do grau de reticulação, do tipo e da quantidade de diluentes utilizados durante sua síntese. Sua atividade catalítica está vinculada ao processo de difusão dos reagentes nos sítios ativos da resina. Essa acessibilidade depende, sobretudo, do processo de solvatação da resina no solvente utilizado durante a síntese orgânica, da porosidade e da área superficial da resina (SIRIL; CROSS; BROWN, 2008; TESSER *et al.*, 2010).

Todavia, resinas de troca iônica como a Amberlyst-15 apresentam baixa estabilidade térmica a temperatura superior a 150 °C. Outras resinas ácidas tais como Amberlyst-36 e 70 apesar de apresentarem maior força ácida e maior resistência térmica exibem volume de poro 3 vezes e 100 vezes menor, respectivamente, quando comparadas à Amberlyst-15, (SIRIL; CROSS; BROWN, 2008) o que pode diminuir a sua atividade catalítica, sendo esse efeito mais pronunciado quando se utiliza ácidos graxos de cadeia longa. O aumento da força ácida e da resistência térmica dessas resinas são ocasionados pela substituição de grupos adicionais nos grupos fenil, presentes na estrutura da resina. Por exemplo, a Amberlyst-70 apresenta grupos halogenados na espinha dorsal da sua estrutura química, permitindo o seu uso em temperaturas de 190 °C. Entretanto, apresenta uma baixa área superficial e baixo volume de poros, quando comparada às outras resinas do mesmo grupo da Amberlyst (SIRIL; CROSS; BROWN, 2008). Na Tabela 2.3 são apresentadas as reações de esterificação que empregaram Amberlyst como catalisador e obtiveram alta conversão de ácido.

Tabela 2.8 Reações de esterificação que utilizam Amberlyst como catalisador e o desempenho obtido, realizadas em reator batelada

Reagentes	Resina	Temperatura (°C)	Tempo (h)	[ácido:álcool] razão molar	Conversão (%)	Ref.
etanol e ácido oleico	Amberlyst- 15	110	0,25	1:9	87	Melfi <i>et al.</i> , (2020)
etanol e ácido levulínico	Amberlyst- 15	90	25	1:5	91	Russo <i>et al.</i> , (2020)
metanol e ácido oleico	Amberlyst- 15	85	1,6	1:12	~98	Pan <i>et al.</i> , (2016)
álcool n-amílico e ácido acético	Amberlyst- 36	70	~8	1:1,9	40	Akbay; Altiokka, (2011)
ácido succínico, ácido acético e etanol	Amberlyst- 70	80	3	1:7,5	~98	Orjuela <i>et al.</i> , (2012)

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

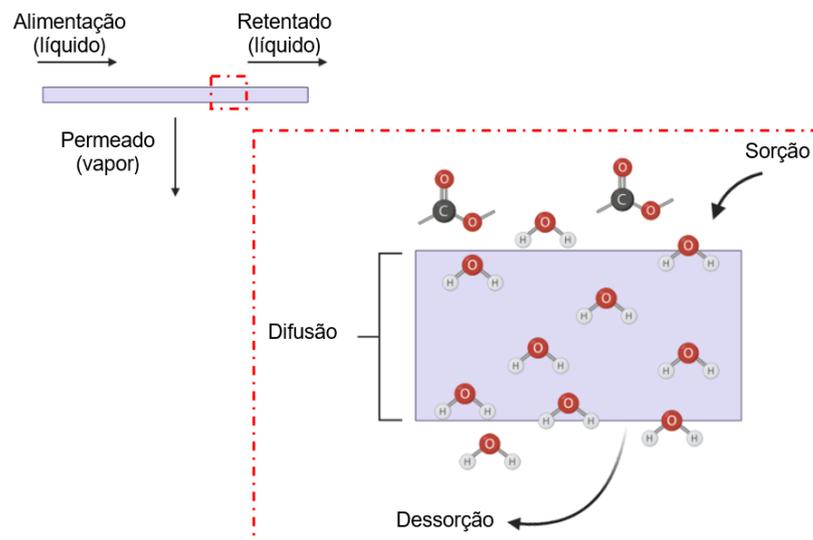
Conversões maiores que 80 % foram obtidas pela maioria dos trabalhos apresentados na Tabela 2.3. A menor conversão observada por Akbay e Altiokka (2011) pode ser devido a utilização da Amberlyst-36 como catalisador, tamanho da cadeia polimérica dos substratos ou ainda a pequena razão molar entre os reagentes. Em relação ao catalisador, essa diferença pode estar relacionada ao menor volume de poros apresentado pela Amberlyst-36, quando comparada a Amberlyst-15, o que pode diminuir a sua atividade catalítica devido as restrições difusionais intrapartícula e limitações a transferência de massa. Por outro lado, no estudo de Orjuela *et al.*, (2012) uma conversão de 98 % foi obtida utilizando Amberlyst-70, que apresenta volume de poros ainda menor que a Amberlyst 36. Isso pode ser explicado pelo excesso de

álcool utilizado durante o experimento, o que pode ter favorecido o deslocamento da reação no sentido direto.

### 2.3 Pervaporação

A pervaporação é uma técnica que tem como característica separar misturas baseando-se na diferença de difusividade e solubilidade dos componentes presentes no líquido na alimentação (KHALID *et al.*, 2019). Quando uma mistura de líquidos entra em contato com a superfície da membrana, o componente que apresenta maior afinidade é absorvido e se difunde através da membrana, sendo dessorvido na outra interface (permeado) na forma de vapor. Essa mudança de fase pode ter como força motriz a diferença de pressão parcial do componente permeante entre os lados da membrana, que pode ser obtida pela diminuição da pressão do lado do permeado ou por meio do escoamento de um gás de arraste inerte nesse compartimento. A baixa pressão é o método mais utilizado, por não necessitar de etapa extra de concentração do soluto permeado a partir do corrente de gás inerte (CASTRO-MUÑOZ, 2019; FINDRIK *et al.*, 2012; KHALID *et al.*, 2019). Na Figura 2.4 está representado um esquema ilustrativo do processo de pervaporação para desidratação de solvente.

Figura 2.4 Esquema ilustrativo do processo de pervaporação na desidratação de solvente orgânico.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

A etapa de sorção é caracterizada como etapa inicial, na qual a mistura é aquecida até atingir pressão de vapor saturado de um dos componentes. O componente que apresenta maior afinidade com a superfície da membrana é absorvido preferencialmente. A segunda etapa é

constituída pela difusão do componente através da membrana e por fim, o composto é dessorvido e coletado no lado do permeado (SILVESTRE *et al.*, 2019).

O desempenho da pervaporação é comumente avaliado por 2 parâmetros, a produtividade, representada pelo parâmetro fluxo permeado, e a eficiência de separação, representada pela seletividade. O fluxo permeado (Equação 1) (total,  $J$ , ou do componente  $i$ ,  $J_i$ ) é caracterizado pela razão entre a massa total ou do componente que se permeia a membrana ( $\Delta m$ ), a área da membrana ( $A$ ) e tempo de operação ( $\Delta t$ ).

$$J = \frac{\Delta m}{A_m \Delta t} \quad (1)$$

A seletividade é determinada pela relação entre as frações mássicas do permeado ( $y_1/y_2$ ) e da solução de entrada ( $x_1/x_2$ ) (Equação 2).

$$\alpha = \frac{y_1/y_2}{x_1/x_2} \quad (2)$$

Para mistura em que  $\alpha$  é igual a 1 não ocorre a separação da mistura. Por outro lado, quando  $\alpha$  tende a infinito a membrana aproxima-se do “perfeitamente” semipermeável. Pode-se observar ainda, que a seletividade independe das unidades de concentração mássica da mistura na entrada (FENG; HUANG, 1997).

A pervaporação tem sido aplicada com sucesso em processos de separação de misturas azeotrópicas, processos de separação de produtos termolábeis e separação de misturas de compostos em baixa concentração no líquido de entrada (DAVEY; LEAK; PATTERSON, 2016). As principais aplicações da pervaporação incluem desidratação de solventes orgânicos (LIU, QUAN *et al.*, 2019; TANG *et al.*, 2019; ZHANG, WEI; XU; YU; *et al.*, 2014), separação de misturas orgânicas (DONG, YONGQUAN *et al.*, 2015; MOULIK *et al.*, 2018) e, mais recentemente, em reações limitadas pelo equilíbrio, tais como esterificação, em substituição a peneiras moleculares (HAN *et al.*, 2018; NIGIZ, F.U., 2018; ZHU *et al.*, 2016). As peneiras moleculares são zeólitas que apresentam canais e cavidades interconectadas com diâmetro de poros variando de 0,3 nm a 0,9 nm. Esta estrutura confere à peneira molecular baixa densidade, alto grau de hidratação e alto volume livre, conferindo-lhe alta seletividade geométrica atuando como um excelente dessecador. No entanto, o alto custo de aquisição de peneira molecular ainda é um gargalo para sua aplicação na síntese orgânica (VILLA *et al.*, 2020), além da necessidade de reativação térmica para seu reuso no processo.

A aplicação da pervaporação em reações de esterificação foi proposta inicialmente por Kita e colaboradores (1988), ao esterificarem ácido oleico e ácido acético com etanol, utilizando ácido *p*-toluenosulfônico como catalisador e membrana de pervaporação. Desde então, o desenvolvimento de membranas de pervaporação em termos de material, aplicações e otimização das condições operacionais relacionadas à aplicação da pervaporação na desidratação dos meios de reação vêm evoluindo (KHUDSANGE; WASEWAR, 2017; NIGIZ, F.U., 2018; SHUIT; TAN, 2019).

Considerando o número de publicações, de acordo com base de dados Scopus<sup>2</sup>, 23% das aplicações de pervaporação ocorreram em processos de desidratação de solventes. Desses 23%, 25% estudaram reações de esterificação nos últimos 5 anos. Em relação aos materiais mais aplicados para a síntese dessas membranas, observa-se que o uso de polímeros ou blendas poliméricas representam mais da metade dos artigos publicados, com 56%; seguido de material híbrido, orgânico e inorgânico, e inorgânico com 32% e 12%, respectivamente. A prevalência na aplicação de polímeros ou blendas poliméricas para síntese de membranas de pervaporação pode estar relacionada à facilidade na formação de filmes, flexibilidade, facilidade para pós-modificação, oferecendo mais espaço para personalizar a membrana, e o baixo custo, quando comparado aos materiais cerâmicos (JYOTHI *et al.*, 2019). Entretanto, membranas puramente poliméricas apresentam alguns inconvenientes de operação, tais como baixa resistência térmica e mecânica (ZULFIKAR *et al.*, 2007) e facilidade de inchamento em soluções aquosas, o que pode levar à diminuição da seletividade (NIGIZ, FILIZ UGUR; DOGAN; HILMIOGLU, 2012; PENKOVA *et al.*, 2016).

Os materiais inorgânicos ou cerâmicos, por sua vez, apresentam maior estabilidade térmica e mecânica, e são mais resistentes à variação de pressão. Entretanto, sua aplicação na síntese dessas membranas por muitas vezes está relacionada à baixa seletividade, devido à presença de mesoporos, além de apresentarem dificuldade para formação de filmes, difícil manuseio e característica quebradiça (DAVEY; LEAK; PATTERSON, 2016; VAN GEMERT; PETRUS CUPERUS, 1995).

Uma pesquisa de patentes foi realizada usando o *SciFinder*, que permite a procura de patentes depositadas em todo mundo. Uma análise geral foi realizada utilizando as palavras-chaves: *pervaporation AND esterification*. Um total de 82 documentos de patentes emitidas

---

<sup>2</sup> Palavras-chaves: *pervaporation*; *pervaporation AND esterification*; *pervaporation AND dehydration polymeric membrane AND pervaporation AND esterification*; *ceramic membrane AND pervaporation AND esterification*. Pesquisa realizada em 01 dezembro de 2021.

entre 1985 e 2021 foi obtido. Dessas 82 patentes, 10 foram publicadas nos últimos 2 anos. Entre os países analisados, a China lidera com 42 % o número de patentes publicadas referentes à síntese e aplicação de membranas pervaporação, seguida dos Estados Unidos com 25%.

Até o momento foram feitos grandes avanços na produção de membranas de pervaporação para síntese orgânica, incluindo o campo de materiais e métodos de fabricação. Isso é fácil de observar, ao se analisar o crescimento no número de publicações e patentes concebidas sobre o assunto nos últimos anos. Os trabalhos apontam que a escolha do material e o método de síntese são fatores decisivos para produção de membranas eficientes para remoção de água, ou seja, membranas com alta seletividade, fluxo e que proporcionam maiores conversões (MANSHAD; MOHD NAWAWI, 2016; ONG et al., 2016; LIU; JIN, 2021). Mais detalhes serão fornecidos nos próximos tópicos.

#### 2.4 Material de membranas comumente empregados em processos de esterificação.

Polímeros hidrofílicos são amplamente utilizados na síntese de membranas de pervaporação. Polímeros no estado vítreo ou elastoméricos podem ser utilizados. A escolha por materiais no estado elastomérico na temperatura de operação leva à produção de membranas com alta permeabilidade, porém, com baixa seletividade. O inverso é observado para materiais com comportamento vítreo (BÖDDEKER, 1990; NIJHUIS; MULDER; SMOLDERS, 1993). Uma prática muito comum é a utilização de blendas poliméricas. Por meio dessa técnica é possível sintetizar materiais com características desejáveis, ou seja, materiais com boa formação de filme, flexíveis e com boa resistência química e mecânica. A Tabela 2.4 apresenta os polímeros comumente utilizados na literatura utilizados na produção de membranas de pervaporação aplicadas na síntese de ésteres, assim como o desempenho obtido por algumas pesquisas nos últimos a

Tabela 2.9 Materiais poliméricos e catalisadores comumente empregados na síntese de membranas catalíticas para pervaporação e desempenho obtido.

Membrana	Substratos	Catalisador	[ácido:álcool] Razão molar	Temperatura °C	Tempo (h)	Conversão (%)	Ref.
PVA/ PES	Ácido láctico/ isobutanol	Amberlyst-15	1:1	80	6	84	Chandane, Vishal S.; Rathod; Wasewar, (2020)
PVA/PES	Ácido caproico/ isobutanol	Amberlyst-15	1:5	90	5	95	Chandane, Vishal S.; Rathod; Wasewar, (2019)
PVA/óxido de grafeno	Ácido acético/ etanol	Amberlyst-15	1:2	70	15	90	Yu, Joseph Che-chin <i>et al.</i> , (2017)
PVA/PES	Ácido butílico/ n-propanol	ácido <i>p</i> -tolueno sulfônico	1:7,7	80	7	94	Khudsange; Wasewar, (2017)

PVA/PES	Ácido propiônico/ isobutanol	Cenosfera <sup>3</sup>	1:3,5	80	6	90	Chandane, Vishal S.; Rathod; Wasewar, (2017)
PVA/PES	Ácido propiônico/ isobutanol	ácido <i>p</i> -tolueno sulfônico	1:2	70	8	90	Chandane, Vishal S.; Rathod; Wasewar, (2016)
Quitosana/ TEOS <sup>4</sup>	Ácido láctico/ etanol	Amberlyst-15	1:3	80	9	80	MA <i>et al.</i> , (2009)

Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

<sup>3</sup> Material residual composto por SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (>70%)

<sup>4</sup> Tetraetoxissilano

A escolha de quitosana para síntese de membranas está relacionada à presença de hidroxilas e aminas, que fazem com que o material seja facilmente modificado por reticulação, copolimerização por enxerto e blendas. A interação da quitosana com poliânions também tem sido investigada (ACHARI *et al.*, 2019; KONONOVA *et al.*, 2018; MOULIK *et al.*, 2018). A quitosana é derivada da quitina e pode se apresentar como parcialmente ou completamente desacetilada e pode formar complexos não covalentes com poliânions (KONONOVA *et al.*, 2018). A natureza policatiônica pode ser explorada para a formação de ligações policação-poliânion que são utilizadas para conferir melhores propriedades mecânicas ao material de síntese (SHAO; HUANG, 2007). No entanto, após a adição de polieletrólitos à solução polimérica, o seu manuseio é dificultado, devido à característica natural de reticulação iônica desses polieletrólitos. (ZHAO *et al.*, 2011).

As características de hidrofiliidade, resistência térmica, alto potencial antiincrustante, acompanhadas de alta permeabilidade à água, tornam o PVA um polímero atraente para a síntese de membranas de pervaporação. No entanto, a alta capacidade de sofrer inchamento em meio aquoso exige que o PVA sofra modificações química, seja por reticulação ou formação de blendas poliméricas, para que esse inchamento seja minimizado. Durante processo de reticulação alguns grupos OH são consumidos, tornando o material mais hidrofóbico, é desejável que o material forme uma rede que apresente resistência mecânica sem perder a característica hidrofílica (BOLTO *et al.*, 2009).

Diversos agentes reticulantes foram utilizados ao longo dos anos para promover a reticulação do PVA, tais como glutaraldeído (YU, JIE; LEE; HONG, 2002), ácido maleico (FIGUEIREDO; SALIM; BORGES, 2008), formaldeído (DURMAZ-HILMIOGLU *et al.*, 2001) e ácido cítrico (SHAMELI; AMERI, 2017). Sendo o glutaraldeído o mais utilizado, devido ao baixo custo, condição reacional amena e obtenção de membranas mecanicamente resistentes e com alta seletividade (BOLTO *et al.*, 2009).

Já as membranas de pervaporação sintetizadas com material inorgânico ou cerâmico, apresentam menor representatividade na aplicação de síntese de membranas de pervaporação para síntese de ésteres. Isso pode estar relacionado a algumas limitações, tais como, à natureza das trocas iônicas dessas membranas. Por exemplo, elas são mais suscetíveis a sais e soluções ácidas e básicas. Outro fator é que elas podem ser menos seletivas quando comparadas às membranas poliméricas. A maior parte desse tipo de membrana apresenta defeitos e mesoporos que levam a uma baixa seletividade, além da dificuldade na formação do filme, fragilidade mecânica e limitações operacionais durante processo de síntese (CHENG *et al.*, 2017; VAN GEMERT; PETRUS CUPERUS, 1995). A Tabela 2.5 apresenta trabalhos disponíveis na

literatura que utilizam membrana inorgânica para a síntese de ésteres que obtiveram alta conversão de ácido carboxílico.

A disponibilidade comercial de membranas cerâmicas de pervaporação ainda é limitada, sendo a zeólita do tipo NaA (Linda Tipo A) o material mais comum e destinado aos processos de desidratação de solventes. A escolha das zeólitas se baseia em sua estrutura microcristalina de alumínio-silicato, com tamanhos de poros bem definidos e distribuição uniforme (AMERI; MOHEB; ROODPEYMA, 2010; SAW *et al.*, 2019; VANE, 2019).

Outro material cerâmico também empregado é a hidróxi-sodalita. Esse material pode conferir alta resistência mecânica e alta seletividade às membranas. Isso ocorre porque sua estrutura é formada por grupos de gaiola de anéis de 6 carbonos e os espaços existentes entre os anéis permitem a passagem de moléculas pequenas, por exemplo a água, proporcionando uma alta seletividade para processos de pervaporação (KHAJAVI; JANSEN; KAPTEIJN, 2010). Khajavi e colaboradores (2010), utilizar membrana de hidróxi-sodalita na síntese de acetato de etila e Amberlyst-15 como catalisador a uma temperatura de 90 °C, observaram que quando o pH sofre uma diminuição brusca a estrutura externa da membrana é enfraquecida pela quebra de ligações existentes entre Si-O-Al. Nesse caso, é crucial que o catalisador seja suficientemente ativo para garantir alta conversão durante todo o processo de esterificação.

Além dos materiais que compõem a membrana, o método de síntese também pode interferir na eficiência de separação das membranas de pervaporação. Influenciando na maior ou menor resistência à transferência de massa, seletividade e fluxo. Nas seções a seguir, serão apresentados, de forma geral, os métodos de síntese e como eles podem interferir na síntese de ésteres.

Tabela 2.10 Materiais inorgânicos e catalisadores comumente incorporados em membranas de pervaporação e desempenho obtido em reação de esterificação.

Membrana	Substrato	Catalisador	[ácido:álcool] concentração molar	Temperatura °C	Tempo (h)	Conversão (%)	Ref.
zeolita	ác. oleico/etanol	Amberlyst-15	1:1	80	5	98	Cannilla <i>et al.</i> , (2018)
zeolita	ác. oleico/metanol	Amberlyst-15	1:1	80	5	96	Cannilla <i>et al.</i> , (2018)
zeolita NaA	ácido acético/ propanol	Resina de troca iônica	1:2	97	7	99	Li, Weixing <i>et al.</i> , (2013)
hidroxi sodalita	ác. acético/etanol	Amberlyst-15	1:1	90	10	98	Khajavi; Jansen; Kapteijn , (2010)

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

## 2.5 Métodos de síntese de membranas de pervaporação.

Vários métodos sobre produção de membranas de pervaporação estão disponíveis na literatura. As próximas seções discutem esses métodos de produção e trazem os aspectos mais relevantes sobre a aplicação dessas membranas na síntese de ésteres. Como a aplicação de membranas poliméricas representam mais da metade dos trabalhos disponíveis na literatura, com 56%, seguida das membranas híbridas, 32%, focamos nos métodos de síntese de membranas com esses materiais.

### 2.5.1 Métodos de síntese de membranas de pervaporação.

Solução *casting*, solução *coating* e polimerização interfacial são os métodos mais aplicados para a produção dessas membranas. Solução *casting* é um método amplamente empregado na síntese de membrana plana (WANG, LUCHEN *et al.*, 2020). Nesse método, primeiramente o polímero é dissolvido até formar uma solução, essa solução por sua vez, é espalhada sobre uma superfície plana, seguida da remoção do solvente por evaporação e/ou inversão de fase. Membranas multicamadas ou deposição da solução polimérica sobre uma superfície porosa podem ser preparados por esse método (ONG *et al.*, 2016).

A velocidade de remoção desse solvente influencia fortemente na obtenção de membrana densa, o que é desejável para membrana de pervaporação. É importante garantir que esse processo de remoção ocorra lentamente e completamente, quando se utiliza remoção por evaporação. Por outro lado, quando deseja-se produzir uma membrana multicamadas com apenas a camada superior densa, o processo de inversão de fase por imersão em um banho de não-solvente é preferível. Nesse caso, a escolha por solventes altamente voláteis na solução polimérica com uma etapa de evaporação antes da inversão de fase promove essa estrutura com camada superior densa (ONG *et al.*, 2016).

Para produção de membrana de matriz mista (MMM) as partículas são adicionadas à solução polimérica. A boa adesão de partículas sólidas à matriz polimérica é um campo desafiador na produção de MMM. Formação de vazios não seletivos, aglomerados e incompatibilidades entre cargas inorgânicas e matriz polimérica são algumas limitações que podem ser encontradas. Essas limitações podem levar a uma redução da resistência mecânica da membrana, bem como a um comprometimento no desempenho da permeabilidade e seletividade. Algumas técnicas durante a síntese são utilizadas como forma de minimizar essas desvantagens como recozimento térmico, adição de partículas ao solvente, polímero e partículas com a mesma polaridade e, síntese *in situ* da partícula dentro da estrutura do polímero

(BASTANI; ESMAEILI; ASADOLLAHI, 2013; DONG, GUANGXI; LI; CHEN, 2013; JIA; WU, 2016).

A solução *coating* é frequentemente aplicada para produção de membrana composta, depositando uma fina camada de solução polimérica em um suporte poroso. Essa técnica tem como objetivo reduzir a resistência à transferência de massa através da membrana, desse modo, apenas a camada superior age como camada seletiva e controla o processo de transferência de massa. Alguns fatores podem interferir na obtenção dessa membrana, com as características acima citadas, como, viscosidade da solução polimérica, espessura da camada seletiva, tamanho de poros e intrusão da solução polimérica na camada suporte. A intrusão dos poros pode levar a diminuição do fluxo. Algumas alternativas como suporte com poros bem definidos, solução polimérica mais viscosa e pré-tratamento da camada suporte com solvente de baixo ponto de fusão (imiscível com o solvente da solução polimérica) podem diminuir a intrusão da solução nos poros da camada suporte (ONG *et al.*, 2016; YAVE *et al.*, 2010). Uma camada seletiva mais fina também garante fluxos mais altos, devido a menor resistência à transferência de massa.

A polimerização interfacial é um método ainda pouco utilizado para a produção de membranas de pervaporação. Entretanto, muito utilizado para a produção de membranas de osmose reversa e nanofiltração. A polimerização envolve a reação entre monômeros a base de cloreto de acila e amina formando uma fina camada contínua de poliamida na interface de dois líquidos miscíveis. Essa técnica permite a formação de uma fina camada de topo o que possibilita um alto fluxo, além da possibilidade de melhoramento das propriedades mecânicas da membrana, devido a liberdade de escolha dos polímeros de síntese (LA *et al.*, 2010; ONG *et al.*, 2016).

## 2.6 Considerações a respeito do estado da arte.

Os estudos mostram resultados promissores e o potencial uso de membrana de pervaporação na síntese de ésteres, assim como o emprego de catalisadores de baixo custo e ambientalmente amigáveis. A busca por rotas ou catalisadores alternativos para diminuir custos de reações de esterificação é desejável para aplicação industrial. Isso pode ser possível pela utilização de catalisadores sólidos eficientes de baixo custo, como argilas modificadas, por exemplo, ou pela utilização de vias alternativas, como a remoção de água da reação com o uso de membranas de pervaporação. A esterificação assistida por pervaporação pode favorecer o deslocamento do equilíbrio no sentido de formação de produto, pela remoção *in-situ* da água,

possibilitando alta conversão com pequena relação molar entre os reagentes. Além disso, essa menor relação molar entre os reagentes propicia reações com baixa geração de resíduos.

A aplicação de montmorilonita modificada com  $\text{Cu}^{2+}$  para a síntese de propionato de benzila não foi discutida na literatura, embora tenha sido apresentada com sucesso por Almadani *et al.* (2018) na síntese de estearato de metila. A aplicação de catalisadores sólidos precisa ser investigada a fim de determinar a melhor condição de síntese para evitar lixiviação de sítios catalíticos, bem como a condição reacional na esterificação que promova maior conversão do ácido carboxílico.

Até onde se sabe, não existe nenhum relato na literatura sobre o uso de pervaporação na síntese de propionato de benzila. Contudo, membranas de pervaporação já foram aplicadas com sucesso na síntese de outros ésteres (CHANDANE, VISHAL S.; RATHOD; WASEWAR, 2017, 2020; KHUDSANGE; WASEWAR, 2017), levando a conversões maiores que 90% em condições reacionais amenas. Nas seções a seguir, é apresentada a aplicação de montmorilonita modificada com  $\text{Cu}^{2+}$  na esterificação do ácido propiônico com álcool benzílico, bem como, a comparação da conversão obtida com Amberlyst-15. A produção e a aplicação de pervaporação com membrana de PVA na síntese de propionato de benzila com o catalisador mais efetivo também é apresentada.

## 2.7. REFERÊNCIAS

ACHARI, D. *et al.* Polyelectrolyte complex membranes made of chitosan—PSSAMA for pervaporation separation of industrially important azeotropic mixtures. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1226086X19302618>.

AGARWAL, M. *et al.* Study of catalytic behavior of KOH as homogeneous and heterogeneous catalyst for biodiesel production. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [s. l.], v. 43, n. 1, p. 89–94, 2012. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1876107011000629>.

AKBAY, E. Ö.; ALTIOKKA, M. R. Kinetics of esterification of acetic acid with n-amyl alcohol in the presence of Amberlyst-36. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 396, n. 1–2, p. 14–19, 2011. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X11000184>.

ALISMAEEL, Z. T. *et al.* Biodiesel from batch and continuous oleic acid esterification using zeolite catalysts. **Fuel**, [s. l.], v. 234, n. February, p. 170–176, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.07.025>.

ALMADANI, E. A. *et al.* Cu<sup>2+</sup> montmorillonite K10 clay catalyst as a green catalyst for production of stearic acid methyl ester: Optimization using response surface methodology (RSM). **Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**, [s. l.], v. 13, n. 1, p. 187–195, 2018.

ALVES, M. B. Surface acidity study of Mn<sup>+</sup>-montmorillonite clay catalysts by FT-IR spectroscopy: Correlation with esterification activity. 2011. 77 f. - Universidade de Brasília - UNB, [s. l.], 2011. Disponível em: [https://repositorio.unb.br/bitstream/10482/9226/1/2011\\_MelquizedequeBentoAlves.pdf](https://repositorio.unb.br/bitstream/10482/9226/1/2011_MelquizedequeBentoAlves.pdf).

AMERI, E.; MOHEB, A.; ROODPEYMA, S. Vapor-permeation-aided esterification of isopropanol/propionic acid using NaA and PERVAP® 2201 membranes. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 162, n. 1, p. 355–363, 2010. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894710004444>.

APARICIO, S. *et al.* Properties and Structure of Aromatic Ester Solvents. **The Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], v. 111, n. 17, p. 4417–4431, 2007. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp068560t>.

API, A. M. *et al.* RIFM fragrance ingredient safety assessment, Benzyl propionate, CAS Registry Number 122-63-4. **Food and Chemical Toxicology**, [s. l.], v. 97, p. S38–S48, 2016. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0278691515301241>.

BADGUJAR, K. C.; PAI, P. A.; BHANAGE, B. M. Enhanced biocatalytic activity of

immobilized *Pseudomonas cepacia* lipase under sonicated condition. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, [s. l.], v. 39, n. 2, p. 211–221, 2016. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s00449-015-1505-5>.

BAHMANPOUR, A. M. *et al.* Selective synthesis of dimethyl ether on eco-friendly K10 montmorillonite clay. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 560, p. 165–170, 2018. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X18302278>.

BAJAJ, A. *et al.* Biodiesel production through lipase catalyzed transesterification: An overview. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, [s. l.], v. 62, n. 1, p. 9–14, 2010. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1381117709002525>.

BASTANI, D.; ESMAEILI, N.; ASADOLLAHI, M. Polymeric mixed matrix membranes containing zeolites as a filler for gas separation applications: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 19, n. 2, p. 375–393, 2013. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1226086X12003139>.

BBC, R. **Global markets for flavors and fragrances**. [S. l.: s. n.], 2016. Disponível em: <http://www.bccresearch.com/market-research/chemicals/flavors-fragrances-markets-report-chm034e.html>.

BEN AKACHA, N.; GARGOURI, M. Microbial and enzymatic technologies used for the production of natural aroma compounds: Synthesis, recovery modeling, and bioprocesses. **Food and Bioprocesses Processing**, [s. l.], v. 94, p. 675–706, 2015.

BO, S. *et al.* Fabrication of bilayer catalytic composite membrane PVA-SA/SPVA and application for ethyl acetate synthesis. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 563, n. May, p. 10–21, 2018.

BÖDDEKER, K. W. Terminology in pervaporation. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 51, n. 3, p. 259–272, 1990. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738800803506>.

BOLTO, B. *et al.* Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes. **Progress in Polymer Science**, [s. l.], v. 34, n. 9, p. 969–981, 2009. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670009000549>.

CABALLERO, K. V.; GUERRERO-AMAYA, H.; BALDOVINO-MEDRANO, V. G. Revisiting glycerol esterification with acetic acid over Amberlyst-35 via statistically designed experiments: Overcoming transport limitations. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 207, p. 91–104, 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009250919304981>.

CANNILLA, C. *et al.* Biofuels production by esterification of oleic acid with ethanol using a

membrane assisted reactor in vapour permeation configuration. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 566, n. May, p. 121–129, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.08.014>.

CASTRO-MUÑOZ, R. Pervaporation: The emerging technique for extracting aroma compounds from food systems. **Journal of Food Engineering**, [s. l.], v. 253, n. 1, p. 27–39, 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0260877419300597>.

CEA, M. *et al.* Enzymatic esterification of oleic acid by *Candida rugosa* lipase immobilized onto biochar. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 242, p. 171–177, 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301479719304700>.

CENTI, G.; PERATHONER, S. Catalysis by layered materials: A review. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 107, n. 1–2, p. 3–15, 2008. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181107001436>.

CHANDANE, V. S. *et al.* Process optimization and kinetic modeling for esterification of propionic acid with benzyl alcohol on ion-exchange resin catalyst. **Korean Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 34, n. 4, p. 987–996, 2017. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s11814-017-0006-4>.

CHANDANE, V. S.; RATHOD, A. P.; WASEWAR, K. L. Coupling of in-situ pervaporation for the enhanced esterification of propionic acid with isobutyl alcohol over cenosphere based catalyst. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, [s. l.], v. 119, n. May, p. 16–24, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2017.05.015>.

CHANDANE, V. S.; RATHOD, A. P.; WASEWAR, K. L. Enhancement of esterification conversion using pervaporation membrane reactor. **Resource-Efficient Technologies**, [s. l.], v. 2, p. S47–S52, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.reffit.2016.10.008>.

CHANDANE, V. S.; RATHOD, A. P.; WASEWAR, K. L. Pervaporation Combined Esterification of Caproic Acid with Isobutyl Alcohol - Comparative Study of Conventional, In-situ and Ex-situ Reactor. **Chemical Engineering & Technology**, [s. l.], v. 440010, n. 5, p. 1–10, 2019.

CHANDANE, V. S.; RATHOD, A. P.; WASEWAR, K. L. Pervaporation Reactor for Enhanced Esterification of Lactic Acid and Isobutyl Alcohol. **Chemical Engineering & Technology**, [s. l.], v. 43, n. 2, p. 282–288, 2020. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ceat.201900153>.

CHENG, X. *et al.* Hybrid membranes for pervaporation separations. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 541, n. May, p. 329–346, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2017.07.009>.

DA SILVA JUNIOR, V. A. *et al.* Effect of supercritical carbon dioxide over the esterification of levulinic acid with ethanol using montmorillonite K10 as catalyst. **Journal of CO2 Utilization**, [s. l.], v. 39, p. 101158, 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2212982019311990>.

DATA, R. and. Aroma Ingredients Market By Type of Fragrance (Floral, Fruity, Savory), By Chemical Compounds (Esters, Terpenes, Alcohols), By Type (Natural Ingredients, Synthetic Ingredients), By Applications (Cosmetics & Toiletries, Foods & Drinks), And Segment Forecas. [S. l.: s. n.], 2019.

DAVEY, C. J.; LEAK, D.; PATTERSON, D. A. Hybrid and mixed matrix membranes for separations from fermentations. **Membranes**, [s. l.], v. 6, n. 1, 2016.

DE MENESES, A. C. *et al.* Benzyl butyrate esterification mediated by immobilized lipases: Evaluation of batch and fed-batch reactors to overcome lipase-acid deactivation. **Process Biochemistry**, [s. l.], v. 78, n. December 2018, p. 50–57, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2018.12.029>.

DE MENESES, A. C. *et al.* Benzyl propionate synthesis by fed-batch esterification using commercial immobilized and lyophilized Cal B lipase. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, [s. l.], v. 42, n. 10, p. 1625–1634, 2019. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s00449-019-02159-w>.

DELGADO, P. *et al.* Ethyl lactate production via esterification of lactic acid with ethanol combined with pervaporation. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 165, n. 2, p. 693–700, 2010.

DEVARAJ NAIK, B.; UDAYAKUMAR, M. Optimization studies on esterification of waste cooking oil using sulfated montmorillonite clay acidic catalyst. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 46, p. 9855–9861, 2021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214785320390799>.

DHARNE, S.; BOKADE, V. V. Esterification of levulinic acid to n-butyl levulinate over heteropolyacid supported on acid-treated clay. **Journal of Natural Gas Chemistry**, [s. l.], v. 20, n. 1, p. 18–24, 2011. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1003995310601478>.

DONG, Y. *et al.* Pervaporation separation of benzene/cyclohexane through AAOM-ionic liquids/polyurethane membranes. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, [s. l.], v. 89, p. 62–69, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2015.01.006>.

DONG, Y. Q. *et al.* Preparation of poly(vinyl alcohol)-sodium alginate hollow-fiber composite

membranes and pervaporation dehydration characterization of aqueous alcohol mixtures.

**Desalination**, [s. l.], v. 193, n. 1–3, p. 202–210, 2006.

DONG, G.; LI, H.; CHEN, V. Challenges and opportunities for mixed-matrix membranes for gas separation. **Journal of Materials Chemistry A**, [s. l.], v. 1, n. 15, p. 4610, 2013. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ta00927k>.

DURMAZ-HILMIOGLU, N. *et al.* Acetic acid dehydration by pervaporation. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, [s. l.], v. 40, n. 3, p. 263–267, 2001.

Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0255270100001227>.

ECOMMERCEBRASIL. O mercado de perfumes no Brasil, quanto esse nicho movimentava?. [S. l.], 2016. Disponível em: <https://www.ecommercebrasil.com.br/noticias/o-mercado-de-perfumes-no-brasil-quanto-esse-nicho-movimentava/>. Acesso em: 24 set. 2019.

FDA. FDA (2019) Code of Federal Regulations, 21 CFR 172.515. [S. l.: s. n.], 2019. Disponível em: <https://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/cfrsearch.cfm?fr=172.515>. .

FENG, X.; HUANG, R. Y. M. Liquid Separation by Membrane Pervaporisation: A Review. **Ind. Eng. Chem. Res.**, [s. l.], v. 36, n. 4, p. 1048–1066, 1997.

FIGUEIREDO, K. C. de S.; SALIM, V. M. M.; BORGES, C. P. Synthesis and characterization of a catalytic membrane for pervaporation-assisted esterification reactors. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 133–135, n. 1–4, p. 809–814, 2008.

FINDRIK, Z. *et al.* Pervaporation-aided enzymatic esterifications in non-conventional media. **Process Biochemistry**, [s. l.], v. 47, n. 12, p. 1715–1722, 2012. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359511312003212>.

GHADIRI, M.; CHRZANOWSKI, W.; ROHANIZADEH, R. Biomedical applications of cationic clay minerals. **RSC Advances**, [s. l.], v. 5, n. 37, p. 29467–29481, 2015. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4RA16945J>.

GHOBADI, N. *et al.* Modified poly(vinyl alcohol)/chitosan blended membranes for isopropanol dehydration via pervaporation: Synthesis optimization and modeling by response surface methodology. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 134, n. 11, 2017. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.44587>.

HAN, S. *et al.* Development of stable and active PVA-PSSA/SA-PVA catalytic composite membrane for esterification enhancement. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 135, n. 30, p. 1–9, 2018.

HASANOĞLU, A. *et al.* **The esterification of acetic acid with ethanol in a pervaporation membrane reactor**. [S. l.: s. n.], 2009.

JAYRAJSINH, S. *et al.* Montmorillonite nanoclay as a multifaceted drug-delivery carrier: A

- review. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, [s. l.], v. 39, p. 200–209, 2017. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1773224717301004>.
- JIA, Z.; WU, G. Metal-organic frameworks based mixed matrix membranes for pervaporation. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 235, p. 151–159, 2016. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181116303353>.
- JIN, Z. *et al.* Production of flavor esters catalyzed by CALB-displaying *Pichia pastoris* whole-cells in a batch reactor. **Journal of Biotechnology**, [s. l.], v. 159, n. 1–2, p. 108–114, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jbiotec.2012.02.013>.
- JYOTHI, M. S. *et al.* Membranes for dehydration of alcohols via pervaporation. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 242, p. 415–429, 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301479719305006>.
- KANDA, L. R. S. **Estudo da esterificação catalisada por montmorilonita K10 e da transesterificação catalisada por glicerolato de zinco para obtenção de biodiesel a partir de óleos ácidos**. 2018. 128 f. - Universidade Federal do Paraná, [s. l.], 2018.
- KANDA, L. R. S. *et al.* Kinetics evaluation of the ethyl esterification of long chain fatty acids using commercial montmorillonite K10 as catalyst. **Fuel**, [s. l.], v. 193, p. 265–274, 2017a.
- KANDA, L. R. S. *et al.* Kinetics evaluation of the ethyl esterification of long chain fatty acids using commercial montmorillonite K10 as catalyst. **Fuel**, [s. l.], v. 193, p. 265–274, 2017b. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236116312923>.
- KARGE, H. G.; WEITKAMP, J. *Molecular Sieves Science and Technology*. In: 1. ed. Berlin: Springer, 1998. p. 265–286.
- KHAJAVI, S. of a sodalite membrane reactor in esterification-C. reaction and separation; JANSEN, J. C.; KAPTEIJN, F. Application of a sodalite membrane reactor in esterification - Coupling reaction and separation. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 156, n. 3–4, p. 132–139, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2010.02.042>.
- KHALID, A. *et al.* Membrane separation processes for dehydration of bioethanol from fermentation broths: Recent developments, challenges, and prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 105, n. 1, p. 427–443, 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032119300863>.
- KHUDSANGE, C. R.; WASEWAR, K. L. Process intensification of esterification reaction for the production of propyl butyrate by pervaporation. **Resource-Efficient Technologies**, [s. l.], v. 3, n. 1, p. 88–93, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.reffit.2016.12.012>.
- KITA, H. *et al.* Esterification of Carboxylic Acid with Ethanol Accompanied by Pervaporation. **Chemistry Letters**, [s. l.], v. 17, n. 12, p. 2025–2028, 1988. Disponível em:

<http://www.journal.csj.jp/doi/10.1246/cl.1988.2025>.

KONONOVA, S. V. *et al.* Pervaporation multilayer membranes based on a polyelectrolyte complex of  $\lambda$ -carrageenan and chitosan. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 181, n. October 2017, p. 86–92, 2018.

KORKMAZ, S. *et al.* Pervaporation membrane reactor study for the esterification of acetic acid and isobutanol using polydimethylsiloxane membrane. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 366, n. 1, p. 102–107, 2009.

KUMAR, B. S.; DHAKSHINAMOORTHY, A.; PITCHUMANI, K. K10 montmorillonite clays as environmentally benign catalysts for organic reactions. **Catal. Sci. Technol.**, [s. l.], v. 4, n. 8, p. 2378–2396, 2014. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4CY00112E>.

LA, Y.-H. *et al.* Novel thin film composite membrane containing ionizable hydrophobes: pH-dependent reverse osmosis behavior and improved chlorine resistance. **Journal of Materials Chemistry**, [s. l.], v. 20, n. 22, p. 4615, 2010. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b925270c>.

LAMBERT, J.-F.; PONCELET, G. Acidity in pillared clays: origin and catalytic manifestations. **Topics Catalysis**, [s. l.], p. 43–56, 1997.

LE, S. D.; NISHIMURA, S.; EBITANI, K. Direct esterification of succinic acid with phenol using zeolite beta catalyst. **Catalysis Communications**, [s. l.], v. 122, n. January, p. 20–23, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.01.006>.

LI, W. *et al.* Esterification of Acetic Acid and n-Propanol with Vapor Permeation Using NaA Zeolite Membrane. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 52, n. 19, p. 6336–6342, 2013. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie3031086>.

LI, Y. *et al.* Fabrication and modeling of catalytic membrane for removing water in esterification. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 579, n. February, p. 120–130, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.02.063>.

LILJA, J. *et al.* Esterification of different acids over heterogeneous and homogeneous catalysts and correlation with the Taft equation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s. l.], v. 182–183, p. 555–563, 2002. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1381116901004952>.

LIU, Q. *et al.* Mixed-matrix hollow fiber composite membranes comprising of PEBA and MOF for pervaporation separation of ethanol/water mixtures. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 214, p. 2–10, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586617336663>. Acesso em: 25 mar. 2019.

LIU, G.; JIN, W. Pervaporation membrane materials: Recent trends and perspectives. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 636, p. 119557, 2021.

MA, J. *et al.* Intensifying esterification reaction between lactic acid and ethanol by pervaporation dehydration using chitosan–TEOS hybrid membranes. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 155, n. 3, p. 800–809, 2009. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894709005609>.

MANSHAD, S.; MOHD NAWAWI, M. G. Membranes with Favorable Chemical Materials for Pervaporation Process: A Review. **Journal of Membrane Science & Technology**, [s. l.], v. 06, n. 04, 2016. Disponível em: <https://www.omicsonline.org/open-access/membranes-with-favorable-chemical-materials-for-pervaporation-process-areview-2155-9589-1000164.php?aid=83520>.

MBARAKA, I. K. *et al.* Organosulfonic acid-functionalized mesoporous silicas for the esterification of fatty acid. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 219, n. 2, p. 329–336, 2003.

MELFI, D. T. *et al.* Supercritical CO<sub>2</sub> as solvent for fatty acids esterification with ethanol catalyzed by Amberlyst-15. **The Journal of Supercritical Fluids**, [s. l.], v. 158, p. 104736, 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0896844619307387>.

MOULIK, S. *et al.* Chitosan-polytetrafluoroethylene composite membranes for separation of methanol and toluene by pervaporation. **Carbohydr Polym**, [s. l.], v. 193, n. March, p. 28–38, 2018. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/29773382>.

NAGENDRAPPA, G. Organic synthesis using clay and clay-supported catalysts. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 53, n. 2, p. 106–138, 2011. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S016913171000311X>.

NIGIZ, F. U. A comparative study on the synthesis of ethyl propionate in a pervaporation membrane reactor. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, [s. l.], v. 128, n. April, p. 173–179, 2018.

NIGIZ, F. U.; DOGAN, H.; HILMIOGLU, N. D. Pervaporation of ethanol/water mixtures using clinoptilolite and 4A filled sodium alginate membranes. **Desalination**, [s. l.], v. 300, p. 24–31, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2012.05.036>.

NIJHUIS, H. H.; MULDER, M. H. V.; SMOLDERS, C. A. Selection of elastomeric membranes for the removal of volatile organics from water. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 47, n. 12, p. 2227–2243, 1993. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.1993.070471217>.

OKON, E.; SHEHU, H.; GOBINA, E. Novel esterification reaction from biomass product by coupled acetate membrane and catalysts for ethyl lactate separation. **International Journal of**

**Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 43, n. 15, p. 7703–7712, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.230>.

OLUTOYE, M. A. *et al.* Synthesis of fatty acid methyl esters via the transesterification of waste cooking oil by methanol with a barium-modified montmorillonite K10 catalyst. **Renewable Energy**, [s. l.], v. 86, p. 392–398, 2016. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960148115302160>.

ONG, Y. K. *et al.* Recent membrane development for pervaporation processes. **Progress in Polymer Science**, [s. l.], v. 57, p. 1–31, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.02.003>.

ORJUELA, A. *et al.* Kinetics of mixed succinic acid/acetic acid esterification with Amberlyst 70 ion exchange resin as catalyst. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 188, p. 98–107, 2012. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894712001453>.

PAL, R.; SARKAR, T.; KHASNOBIS, S. Amberlyst-15 in organic synthesis. **Arkivoc**, [s. l.], v. 2012, n. 1, p. 570, 2012. Disponível em: <http://hdl.handle.net/2027/spo.5550190.0013.114>.

PAN, Y. *et al.* Enhanced esterification of oleic acid and methanol by deep eutectic solvent assisted Amberlyst heterogeneous catalyst. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 220, p. 543–548, 2016. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852416312512>.

PARK, J.-Y.; KIM, D.-K.; LEE, J.-S. Esterification of free fatty acids using water-tolerable Amberlyst as a heterogeneous catalyst. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 101, n. 1, p. S62–S65, 2010. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852409002934>.

PATEL, A.; BRAHMKHATRI, V.; SINGH, N. Biodiesel production by esterification of free fatty acid over sulfated zirconia. **Renewable Energy**, [s. l.], v. 51, p. 227–233, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2012.09.040>.

PENKOVA, A. V. *et al.* Improvement of pervaporation PVA membranes by the controlled incorporation of fullerene nanoparticles. **Materials and Design**, [s. l.], v. 96, p. 416–423, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.02.046>.

PRINSEN, P.; LUQUE, R.; GONZÁLEZ-ARELLANO, C. Zeolite catalyzed palmitic acid esterification. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 262, n. October 2017, p. 133–139, 2018.

RATTANAPHRA, D. *et al.* Kinetic of myristic acid esterification with methanol in the presence of triglycerides over sulfated zirconia. **Renewable Energy**, [s. l.], v. 36, n. 10, p. 2679–2686, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2011.02.018>.

RAVINDRA REDDY, C.; NAGENDRAPP, G.; JAI PRAKASH, B. S. Surface acidity study of Mn<sup>+</sup>-montmorillonite clay catalysts by FT-IR spectroscopy: Correlation with esterification

activity. **Catalysis Communications**, [s. l.], v. 8, n. 3, p. 241–246, 2007. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1566736706002287>.

RUSSO, V. *et al.* Intraparticle diffusion model to determine the intrinsic kinetics of ethyl levulinate synthesis promoted by Amberlyst-15. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 228, p. 115974, 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009250920305066>.

SÁ, A. G. A. *et al.* A review on enzymatic synthesis of aromatic esters used as flavor ingredients for food, cosmetics and pharmaceuticals industries. **Trends in Food Science and Technology**, [s. l.], v. 69, p. 95–105, 2017.

SÁ, A. G. A. *et al.* Biocatalysis of aromatic benzyl-propionate ester by different immobilized lipases. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, [s. l.], v. 41, n. 5, p. 585–591, 2018. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s00449-018-1893-4>.

SANTOS, P. R. S. dos *et al.* Kinetics of ethylic esterification of lauric acid on acid activated montmorillonite (STx1-b) as catalyst. **Fuel**, [s. l.], v. 181, p. 600–609, 2016. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236116303416>.

SAW, E. T. *et al.* Molecular sieve ceramic pervaporation membranes in solvent recovery: A comprehensive review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 7, n. 5, p. 103367, 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213343719304907>.

SHAMELI, A.; AMERI, E. Synthesis of cross-linked PVA membranes embedded with multi-wall carbon nanotubes and their application to esterification of acetic acid with methanol. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 309, p. 381–396, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.039>.

SHAO, P.; HUANG, R. Y. M. Polymeric membrane pervaporation. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 287, n. 2, p. 162–179, 2007. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738806007095>.

SHI, W. *et al.* Preparation and characterization of phosphotungstic acid/PVA nanofiber composite catalytic membranes via electrospinning for biodiesel production. **Fuel**, [s. l.], v. 180, p. 759–766, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.066>.

SHUIT, S. H.; TAN, S. H. Esterification of palm fatty acid distillate with methanol via single-step pervaporation membrane reactor: A novel biodiesel production method. **Energy Conversion and Management**, [s. l.], v. 201, p. 112110, 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890419311161>.

SILVA, S. M.; PEIXOTO, A. F.; FREIRE, C. Organosulfonic acid functionalized

- montmorillonites as solid catalysts for (trans) esterification of free fatty acids and (waste) oils. **Renewable Energy**, [s. l.], v. 146, p. 2416–2429, 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960148119312601>.
- SILVESTRE, W. P. *et al.* Pervaporation in the separation of essential oil components: A review. **Trends in Food Science & Technology**, [s. l.], v. 93, p. 42–52, 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924224419304212>.
- SIRIL, P. F.; CROSS, H. E.; BROWN, D. R. New polystyrene sulfonic acid resin catalysts with enhanced acidic and catalytic properties. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s. l.], v. 279, n. 1, p. 63–68, 2008. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1381116907005717>.
- SIRSAM, R.; HANSORA, D.; USMANI, G. A. A Mini-Review on Solid Acid Catalysts for Esterification Reactions. **Journal of The Institution of Engineers (India): Series E**, [s. l.], v. 97, n. 2, p. 167–181, 2016. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s40034-016-0078-4>.
- SOLTANI, S. *et al.* Recent progress in synthesis and surface functionalization of mesoporous acidic heterogeneous catalysts for esterification of free fatty acid feedstocks: A review. **Energy Conversion and Management**, [s. l.], v. 141, p. 183–205, 2017. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890416306203>.
- STURT, N. R. M.; VIEIRA, S. S.; MOURA, F. C. C. Catalytic activity of sulfated niobium oxide for oleic acid esterification. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 7, n. 1, p. 102866, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.102866>.
- SUN, H. *et al.* Asymmetric 5-sulfosalicylic acid-PVA catalytic pervaporation membranes for the process intensification in the synthesis of ethyl acetate. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 282, p. 120113, 2022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586621018189>.
- TAMAYO, J. J. *et al.* Esterification of benzoic acid and glycerol to  $\alpha$ -monobenzoate glycerol in solventless media using an industrial free *Candida antarctica* lipase B. **Process Biochemistry**, [s. l.], v. 47, n. 2, p. 243–250, 2012. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359511311003941>.
- TANG, W. *et al.* Ionic liquid modified graphene oxide-PEBA mixed matrix membrane for pervaporation of butanol aqueous solutions. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 581, n. 1, p. 93–104, 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738818332344>.
- TESSER, R. *et al.* Kinetics and modeling of fatty acids esterification on acid exchange resins.

**Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 157, n. 2–3, p. 539–550, 2010. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894710000094>.

TODERO, L. M. *et al.* Enzymatic synthesis of isoamyl butyrate catalyzed by immobilized lipase on poly-methacrylate particles: optimization, reusability and mass transfer studies.

**Bioprocess and Biosystems Engineering**, [s. l.], v. 38, n. 8, p. 1601–1613, 2015. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s00449-015-1402-y>.

UNLU, D.; HILMIOGLU, N. D. Pervaporation catalytic membrane reactor study for the production of ethyl acetate using Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O coated chitosan membrane. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, [s. l.], v. 91, n. 1, p. 122–130, 2016.

VAN GEMERT, R. W.; PETRUS CUPERUS, F. Newly developed ceramic membranes for dehydration and separation of organic mixtures by pervaporation. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 105, n. 3, p. 287–291, 1995. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/037673889500098W>.

VANE, L. M. Review: membrane materials for the removal of water from industrial solvents by pervaporation and vapor permeation. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, [s. l.], v. 94, n. 2, p. 343–365, 2019. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/jctb.5839>.

VARMA, R. S. Clay and clay-supported reagents in organic synthesis. **Tetrahedron**, [s. l.], v. 58, n. 7, p. 1235–1255, 2002. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040402001012169>.

VILLA, C. C. *et al.* Molecular sieves for food applications: A review. **Trends in Food Science & Technology**, [s. l.], v. 102, p. 102–122, 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092422442030488X>.

WALLIS, P. J. *et al.* Assessing and improving the catalytic activity of K-10 montmorillonite. **Green Chemistry**, [s. l.], v. 9, n. 9, p. 980, 2007. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b701504f>.

WANG, L. *et al.* Fabrication, Properties, Performances, and Separation Application of Polymeric Pervaporation Membranes: A Review. **Polymers**, [s. l.], v. 12, n. 7, p. 1466, 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/12/7/1466>.

YAHYA, S.; MUHAMAD WAHAB, S. K.; HARUN, F. W. Optimization of biodiesel production from waste cooking oil using Fe-Montmorillonite K10 by response surface methodology. **Renewable Energy**, [s. l.], v. 157, p. 164–172, 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S096014812030687X>.

YANG, Q. H. *et al.* Mesoporous silica supported water-stable perfluorobutylsulfonylimide and its catalytic applications in esterification. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v.

- 172, p. 51–60, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.01.008>.
- YAVE, W. *et al.* CO<sub>2</sub>-philic Polymer Membrane with Extremely High Separation Performance. **Macromolecules**, [s. l.], v. 43, n. 1, p. 326–333, 2010. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ma901950u>.
- YU, J. C.-C. *et al.* Biodiesel production by pervaporation-assisted esterification and pre-esterification using graphene oxide/chitosan composite membranes. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [s. l.], v. 79, p. 23–30, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2017.06.031>.
- YU, J.; LEE, C. H.; HONG, W. H. Performances of crosslinked asymmetric poly(vinyl alcohol) membranes for isopropanol dehydration by pervaporation. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, [s. l.], v. 41, n. 8, p. 693–698, 2002. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0255270101001866>.
- ZARE, M.; GOLMAKANI, M. T.; NIAKOUSARI, M. Lipase synthesis of isoamyl acetate using different acyl donors: Comparison of novel esterification techniques. **Lwt**, [s. l.], v. 101, n. February 2018, p. 214–219, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.10.098>.
- ZHANG, Weidong *et al.* Enhancement of esterification conversion using novel composite catalytically active pervaporation membranes. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 451, p. 285–292, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2013.10.001>.
- ZHANG, L. *et al.* Fabrication of ionic liquids-functionalized PVA catalytic composite membranes to enhance esterification by pervaporation. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738819302376>.
- ZHANG, Weidong *et al.* Lipase immobilized catalytically active membrane for synthesis of lauryl stearate in a pervaporation membrane reactor. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 172, p. 16–21, 2014.
- ZHANG, Wei *et al.* Separation of acetic acid/water mixtures by pervaporation with composite membranes of sodium alginate active layer and microporous polypropylene substrate. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 451, p. 135–147, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2013.09.027>.
- ZHAO, Q. *et al.* Polyelectrolyte complex membranes for pervaporation, nanofiltration and fuel cell applications. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 379, n. 1–2, p. 19–45, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2011.06.016>.
- ZHU, M.-H. *et al.* Application of a mordenite membrane to the esterification of acetic acid and alcohol using sulfuric acid catalyst. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 233, p. 171–176, 2016. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181116000688>.

ZULFIKAR, M. A. *et al.* Synthesis and characterization of poly(methyl methacrylate)/SiO<sub>2</sub> hybrid membrane. **Materials Science and Engineering A**, [s. l.], v. 452–453, p. 422–426, 2007.

## CAPÍTULO 3

### 3. UTILIZAÇÃO DE MONTMORILONITA MODIFICADA COM $\text{Cu}^{2+}$ PARA SÍNTESE DE PROPIONATO DE BENZILA: UM ESTUDO DE CASO

#### RESUMO

Este capítulo refere-se ao estudo da modificação da MMT, K10, com  $\text{Cu}^{2+}$  e aplicação na síntese de propionato de benzila, e a comparação da conversão de ácido propiônico com resina comercial Amberlyst-15. Este estudo atende aos seguintes objetivos da pesquisa, de acordo com o Capítulo 1:

- (i) Modificar a montmorilonita, K10, pela troca de cátions com  $\text{Cu}^{2+}$  a partir da técnica de substituição de cátions trocáveis,
- (ii) Caracterizar a argila modificada
- (iii) Avaliar a eficiência na conversão de ácido propiônico com diferentes proporções de reagentes e concentração de catalisador
- (iv) Comparar com reações catalisadas por Amberlyst-15, resina comercial, sob mesmas condições.

Para isso, análises de identificação das fases do material, composição elementar, área superficial e tamanho de poros foram realizadas. Para a análise da conversão, os produtos da reação foram quantificados por cromatografia gasosa.

#### RESUMO

Neste capítulo foi realizada a modificação de montmorilonita com  $\text{Cu}^{2+}$  para síntese de propionato de benzila. A utilização de solução de  $\text{Cu}^{2+}$  maiores que  $1 \text{ mol L}^{-1}$  não levaram à maior troca iônica com cátions presentes na MMT. Modificações nas fases do material também não foram observadas, sugerindo a ocorrência de deposição do metal, em sua grande maioria, na superfície do material. Após modificação com  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , uma conversão de 8% de ácido propiônico foi obtida com relação molar entre reagentes de 1:3 (ácido:álcool),  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  em 24 h. A utilização da resina comercial Amberlyst-15 como catalisador levou a uma maior conversão de ácido propiônico, 76%, sob mesmas condições reacionais. A resposta obtida pela cinética utilizando o catalisador de maior desempenho, Amberlyst-15, foi conversão de 91%, com relação molar 1:3 e 15,85% de catalisador em relação ao ácido, em 15 h de reação. Os resultados obtidos nesse capítulo mostram que a aplicação da MMT modificada é um possível catalisador para a síntese de propionato de benzila, entretanto, mais estudos são requeridos.

Palavras-chaves: Esterificação, Troca de cátions, Resina, Argila

### 3.1. Material e métodos

#### 3.1.1 Materiais

Para realizar a modificação da MMT, K10 foi adquirida da Sigma Aldrich (CAS:1318-93-0). Acetato de cobre II monohidratado (Neon, CAS 6046-93-1) foi utilizado como agente de troca catiônica. O agente de troca catiônica escolhido foi utilizado com êxito por Almadani et al. (2018), na esterificação de ácido esteárico. Ácido propiônico (Neon, CAS:79-09-4) e álcool benzílico (Neon, CAS:100-51-6) foram secos com peneira molecular (4 Å Sigma-Aldrich) antes da utilização como reagentes para esterificação, seguindo método padrão de secagem (ARMAREGO; CHRISTINA LI LIN CHAI, 2009)

Nas reações de esterificação, peneiras moleculares foram utilizadas (Sigma Aldrich, 4 Å) para remoção de água. As peneiras moleculares são amplamente utilizadas em reações de esterificação em batelada, para absorver moléculas de água geradas durante a reação, favorecendo o deslocamento do equilíbrio. Amberlyst-15 foi adquirida da Sigma Aldrich (CAS: 39389-20-3) e propionato de benzila utilizado como padrão externo para análise em GC obtido da Sigma-Aldrich (CAS: 122-63-4). Para análise de identificação do éster formado metanol (Honeywell, CAS 67-56-1) foi utilizado como solvente para análise em cromatógrafo a gás equipado com espectro de massa (Agilent 7890A GC). Na Tabela 3.1 apresenta as propriedades físico-químicas da Amberlyst-15, disponibilizada pelo fabricante.

Tabela 3.1 Propriedades físico-químicas da Amberlyst-15.

<b>Tipo de matriz</b>	<b>Amberlyst-15</b>
Forma física	Esférica
Tamanho da partícula (µm)	<300
Faixa de operação de pH	0 – 14
Capacidade de troca iônica (meq/g por volume de leito úmido)	1,7
Temperatura máxima de operação (°C)	120
Inchamento (seco até saturação com solvente, %)	hexano e tolueno (10 - 15), acetato de etileno (30 - 40), álcool etílico 95% (60 -70) e água (60 -70)

Fonte: Adaptado de Sigma Aldrich (2019).

### 3.1.2 Modificação da montmorilonita K10 com cobre

A etapa de modificação foi realizada a partir da adição da MMT (10 g) em solução de acetato de cobre II monohidratado (100 mL), preparada em diferentes concentrações (0,5; 1; 2,5 e 5 mol L<sup>-1</sup>). As condições foram baseadas no procedimento proposto por Almadani et al. (2018), com pequenas modificações. As reações foram conduzidas em reator encamisado (300 mL) sob agitação magnética, 300 rpm, a 80 °C por 8 h. Após o tempo de reação, a solução foi resfriada até 25 °C, filtrada e lavada com água destilada, até que o resíduo da água de lavagem não apresentasse nenhuma coloração. As amostras foram secas a 25 °C por 8 h, seguida da secagem em estufa de convecção a 100 °C por 12 horas, e por fim, a 300 °C por 4 horas.

### 3.1.3 Caracterização da argila modificada com solução de acetato de cobre

#### 3.1.3.1 Identificação das fases cristalinas

As fases cristalinas da argila modificada foram determinadas por difratômetro de raios X (DRX) (Rigaku MiniFlex600) a 40 kV e 15 mA na faixa de 5 a 20 ° (2 $\Theta$ ), no Laboratório Interdisciplinar para Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN) no Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da UFSC. Para análise, as amostras foram pré-tratadas de forma a orientar os cátions presentes, fazendo com que as partículas presentes no mineral fiquem paralelas umas às outras intensificando os picos de reflexões. Isso se faz necessário devido a ocorrência de reflexos na faixa de 2 $\Theta$  < 9°, que é característica de argilominerais com estrutura 2:1. Essa orientação pode ser obtida aplicando o método do esfregaço, que consiste da fricção do material em estado pastoso entre duas lâminas de vidro (CALDERANO; DUARTE; GREGORIS, 2009).

Os difratogramas foram analisados usando o software X'pert Highscore Plus para identificação da fase cristalina. Já os espaços interlamelares ( $d_{001}$ ) foram obtidos usando a lei de Bragg (Eq. 1) e estimados usando o software Origin 8.0.

$$d_{001} = \frac{\lambda}{2 \sin\theta} \quad (1)$$

Com  $\lambda$  sendo o comprimento de onda dos raios X e  $\theta$  é o ângulo de difração de Bragg.

#### 3.1.3.2 Área superficial específica e tamanho de poros

A área superficial específica foi analisada por adsorção de N<sub>2</sub> a 77,4 K (Autosorb-1, Quantachrome Instruments). A amostra foi previamente tratada a 200 °C por 24 h e classificada em peneira 0,0029 mm de abertura de malha (TURAN; OZGONENEL, 2013). A distribuição

de tamanhos de poros foi calculada a partir da isoterma de adsorção de N<sub>2</sub> usando o método BJH. A área superficial específica foi calculada utilizando a equação BET na região de baixa pressão ( $P/P_0 = 0,200$ ). As análises de área superficial e tamanho dos poros das argilas modificadas foram realizadas na Central de Análise do Departamento da Engenharia Química e de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

### 3.1.3.3 Composição elementar superficial

A composição elementar das amostras foi determinada por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) em microscópio eletrônico de varredura modelo JSM-6390LV SEM (Jeol Ltd.), com aceleração de voltagem ajustada para 30 kV. O preparo das amostras foi realizado primeiramente pela classificação da amostra em peneira 0,0029 mm de abertura de malha, para obtenção de tamanho de partícula uniforme, seguida da fixação da amostra em um suporte metálico, utilizando uma fita adesiva dupla face de carbono e metalização com ouro. As análises de composição elementar superficial das amostras foram realizadas no Laboratório de Materiais (LAbMat) no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina.

### 3.2.4 Esterificação do propionato de benzila com a montmorilonita K10 modificada

As reações de esterificação foram conduzidas em reator batelada de 10 mL, sob agitação magnética por 24 h. Diferentes relações molares, ácido:álcool (1:1 – 1:4,41), massa do catalisador em relação ao ácido, (10% – 44,14%) e temperatura (50 °C – 70 °C) foram utilizados, 20 % em relação ao ácido, (0,1 g) de peneira molecular foi utilizada em cada batelada, sendo essa proporção indicada pelo fabricante. As quantidades de catalisador utilizada nas reações foram calculadas com base na massa de ácido, agente limitante da reação.

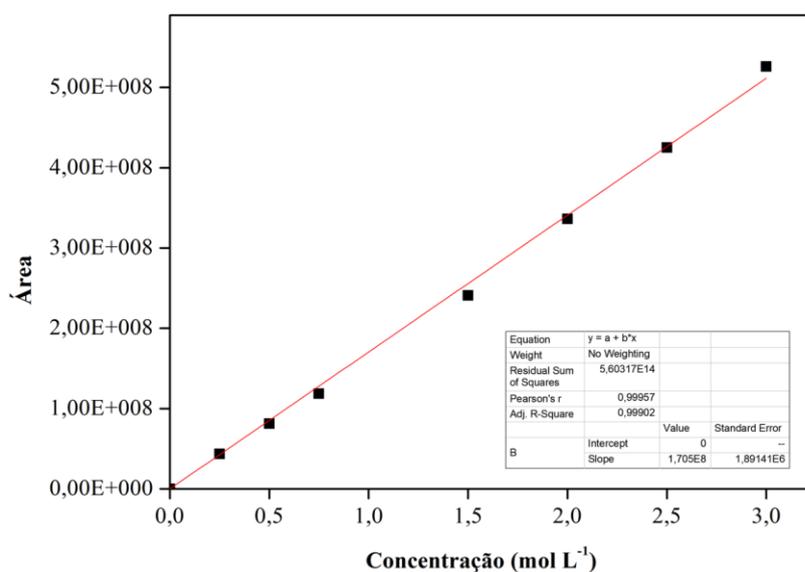
Ao fim da reação, o meio reacional foi transferido para um tubo de polipropileno de 1,5 mL e centrifugado a 4677 x g por 20 min. Uma amostra do sobrenadante foi retirada para posterior quantificação do éster formado e conversão, por cromatografia gasosa. Para análises de conversão, as amostras foram diluídas em metanol na proporção de 1:10 (amostra:metanol). As conversões das reações de esterificação catalisadas por MMT modificada e Amberlyst-15, obtida como resposta do planejamento experimental, foram comparadas a fim de determinar melhor catalisador para a síntese do propionato de benzila.

### 3.2.4 Determinação da conversão da reação

A quantificação do propionato de benzila foi realizada por análises em cromatógrafo gasoso com detector de ionização de chama (Agilent 7890A GC), com auto injetor acoplado (Agilent 5975C inert MSD com triple Axis), equipado com coluna HP – 5 MS (30 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno x 0,25  $\mu$ m espessura do filme). A programação para temperatura escolhida foi de 100 °C (2 min), 100-230 °C (10 °C/min) e 230 °C (min). A temperatura do injetor foi mantida em 250 °C. Utilizou-se 0,10  $\mu$ L como volume da injeção da amostra. As amostras foram injetadas sem nenhuma diluição, de acordo com o descrito por Sá *et al.* (2018) e adaptado para esse trabalho.

A conversão do ácido propiônico foi obtida pela curva de calibração com padrão externo de propionato de benzila. Na Figura 3.1 é apresentada a curva de calibração para o propionato de benzila, em que cada ponto representa a média da triplicata. As análises de conversão de ácido propiônico foram realizadas na Central de Análises do Departamento da Engenharia Química e de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

Figura 3.1. Curva de calibração do padrão externo propionato de benzila.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

### 3.2.5 Análises estatísticas

A análise estatística foi dividida em duas etapas, a primeira etapa com o objetivo de determinar a melhor temperatura, concentração de catalisador e razão molar entre os reagentes. Para isso, um delineamento composto central (DCC) foi utilizado. As faixas de variação entre

o limite inferior e superior de cada variável independente são apresentadas na Tabela 3.2. A análise de variância (ANOVA) foi realizada a fim de verificar quais variáveis independentes produziram efeito significativo na conversão de ácido propiônico. Temperatura máxima de 70 °C foi utilizada a fim de manter as condições reacionais amenas.

Tabela 3.2 Níveis codificados e reais das variáveis independentes utilizadas no DCC.

Fator	-1	0	+1
Razão mássica, massa de catalisador em relação ao ácido	10	20	30
Razão molar álcool:ácido	1	2	3
Temperatura (°C)	50	60	70

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Na segunda etapa, um planejamento composto central rotacional (DCCR) foi utilizado considerando os fatores de maior significância no planejamento anterior, sendo eles a concentração de catalisador e a razão molar. Nesse caso a temperatura foi fixada no maior nível do planejamento anterior (70 °C). As faixas de variação entre o limite inferior e superior de cada variável independente são apresentadas na Tabela 3.3. Os resultados foram analisados utilizando o software STATISTICA 13.5 (TIBCO Statistica™), adotando-se nível de confiança de 95% ( $p < 0,05$ ), sendo avaliados os fatores e suas interações. Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

Tabela 3.3 Níveis codificados e reais das variáveis independentes utilizadas no DCCR.

Fator	- $\alpha$	-1	0	+1	+ $\alpha$
Razão mássica, massa de catalisador em relação ao ácido	15,86	20	30	40	44,14
Razão molar álcool:ácido	1,59	2	3	4	4,41

Fonte: Autor (2022)

Um modelo empírico de regressão foi utilizado para determinar como os fatores interferem na conversão de ácido propiônico. Para duas variáveis, o modelo CCRD é mostrado na Eq. 2.

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_{12} + \beta_{22} X_{22} + \beta_{12} X_1 X_2 \quad (2)$$

sendo que  $y$  representa a resposta (variável dependente),  $X_1$  e  $X_2$  representam a variável explicativa (variável independente),  $\beta_1$  e  $\beta_2$  são os parâmetros lineares do modelo,  $\beta_{11}$  e  $\beta_{22}$  são os parâmetros quadráticos do modelo,  $\beta_0$  é o termo de interceptação e  $\beta_{12}$  são os termos de interação.

### 3.3. Resultados e discussão

#### 3.3.1 Caracterização da argila modificada com solução de cobre

Cinco elementos foram encontrados nas amostras de MMT, oxigênio (O), silício (Si), ferro (Fe), alumínio (Al) e potássio (K), corroborando com trabalhos disponíveis na literatura (ALMADANI *et al.*, 2018; SAJJAD *et al.*, 2019). Como pode ser observado na Tabela 3.4, o tratamento com solução de cobre a  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  levou a um aumento na relação Si/Al em 29%, em relação à amostra não tratada. Esse resultado sugere que ocorreu dissolução do  $\text{Al}^{3+}$  da folha tetraédrica, enquanto a quantidade de  $\text{SiO}_2$  não muda devido à sua insolubilidade no meio ácido (TIMOFEEVA *et al.*, 2015). Para concentrações superiores a  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , a razão permaneceu constante.

Tabela 3.4. Composição elementar (%) da argila tratada com solução de cobre e argila não tratada.

[Cu <sup>2+</sup> ] (mol L <sup>-1</sup> )	Elemento (%)							
	O	Si	Al	Mg	K	Fe	Cu	Si/ Al
0*	37,0±0,3	42,0±0,3	7,0±0,19	0,5±0,1	0,9±0,1	-	-	6,3
0,5	25,0±0,3	38,0±0,2	4,0±0,1	0,5±0,1	0,8±0,1	3,0±0,4	13,0±0,9	8,9
1,0	23,0±0,4	31,0±0,3	7,0±0,2	0,5±0,1	4,0±0,2	3,0±0,4	14,0±1,3	4,2
2,5	23,0±0,4	34,0±0,3	8,0±0,2	0,4±0,1	3,0±0,2	4,0±0,4	14,0±1,3	4,3
5,0	31,0±0,3	37,0±0,3	6,0±0,2	0,6±0,1	1,9±0,2	4,0±0,4	14,0±1,2	5,9

0\* amostra não tratada com solução de acetato de cobre monohidratado.

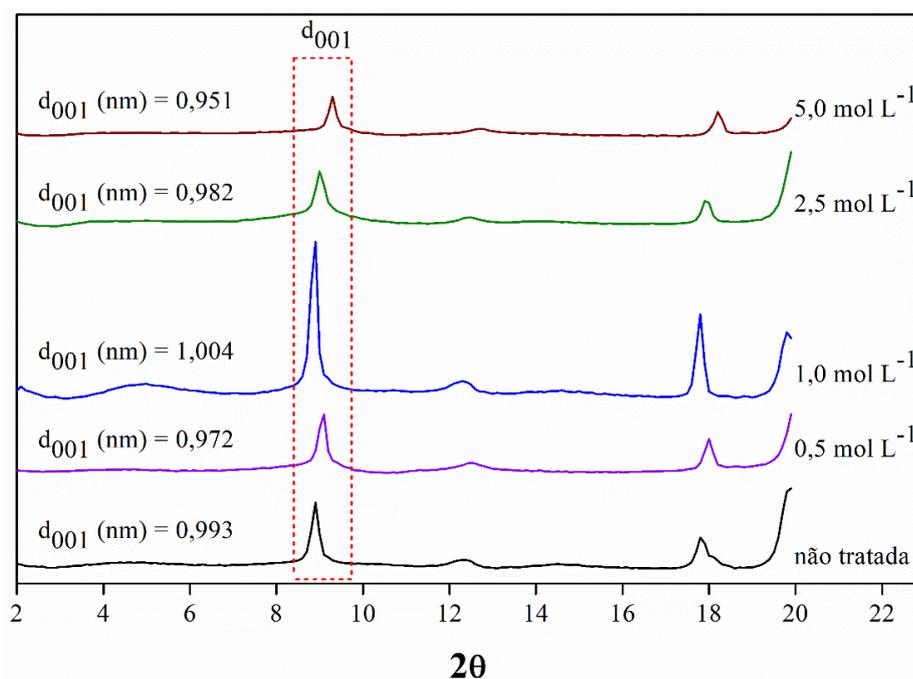
Fonte: Elaborado pelo autor (2020)

A mudança na estrutura da MMT após modificação com acetato de cobre monohidratado foi avaliada por DRX. Diferentes concentrações de solução de cobre para a modificação da MMT foram avaliadas (0,5, 1, 2,5 e  $5 \text{ mol L}^{-1}$ ). A Figura 3.2 apresenta os resultados obtidos. Observa-se um pico na faixa  $8 - 10^\circ$  em todas as amostras, esse pico é comumente relatado na literatura como característico para estrutura da MMT (FERRAGE,

2005; SINHA RAY; OKAMOTO, 2003). O tratamento da MMT com solução de acetato de cobre de  $1 \text{ mol L}^{-1}$  levou ao aumento da intensidade de  $d_{001}$ , sugerindo o ordenamento da substituição parcial dos cátions intercâmbios. Porém, o uso de soluções com concentração maiores a  $1 \text{ mol L}^{-1}$  resultou na diminuição da intensidade do pico, o que pode ser atribuído à desintegração parcial da estrutura da camada da MMT 2:1 (ZATTA; RAMOS; WYPYCH, 2013).

Ainda em relação ao pico  $d_{001}$ , a posição  $001$  ( $8,9^\circ$ ) mudou ligeiramente em relação à amostra não tratada. Os valores de  $d_{001}$  para  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $2,5 \text{ mol L}^{-1}$  e  $5 \text{ mol L}^{-1}$  foram,  $9,1^\circ$ ,  $9^\circ$  e  $9,3^\circ$ , respectivamente, indicando um aumento do espaçamento basal como resultado do deslocamento dos cátions nos espaços intercâmbios na MMT por cátions metálicos (LIU, JIE *et al.*, 2017). Entretanto, essa mudança aparece de forma discreta, sugerindo que a estrutura cristalina não sofreu nenhuma mudança expressiva, mantendo a estrutura geral do material (ZATTA; RAMOS; WYPYCH, 2013). Comportamento similar foi descrito na literatura com ativação da MMT com nitrato de ferro III (ALMADANI; RADZI; HARUN, 2016) e ácido organossulfônico (SILVA, SÓNIA M.; PEIXOTO; FREIRE, 2020). Isso pode ser atribuído à ligação de cátions, em sua grande maioria, à superfície da argila (ALMADANI; RADZI; HARUN, 2016).

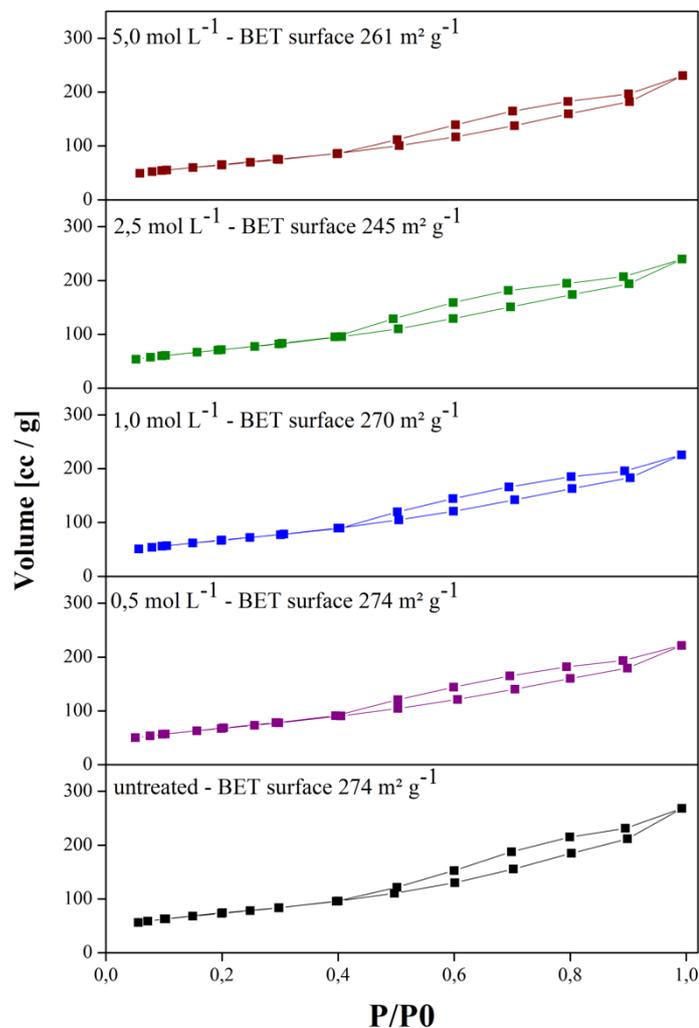
Figura 3.2 Difratoograma de Raio-X de amostra não-tratada e tratada com soluções de acetato de cobre, sob agitação magnética a  $80^\circ \text{C}$  por 8 h.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Área superficial e porosidade do material antes e após modificação foram fornecidas pelo método BET. Foi observado que as isotermas de adsorção-dessorção (Figura 3.3) podem ser classificadas como tipo IV com histerese do tipo H3 de acordo com a classificação de Brunauer, Emmett e Teller (DONOHUE; ARANOVICH, 1998; IMANIPOOR *et al.*, 2021; SARMA; SENGUPTA; BHATTACHARYYA, 2018). Ocorreu histerese moderada na faixa de P/P0 0,4 – 1. Esse tipo de isoterma está associada a uma condensação capilar em seus mesoporos representando adsorção mono e multicamadas característica presente em muitos adsorventes industriais mesoporos (SING, 1985).

Figura 3.3. Isotermas de adsorção-dessorção para argila não tratada e tratada com diferentes concentrações de solução de cobre



Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

As áreas superficiais das amostras não tratadas e tratadas com solução de cobre apresentaram uma pequena variação de 261 a 276 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Os valores de área superficial foram

semelhantes aos de trabalhos disponíveis na literatura que modificaram a MMT com bário (SHARMA; BHAVANI, 2021) e cálcio (SHARMA; GEETHA BHAVANI, 2021) para produção de biodiesel. O tamanho dos poros permaneceu constante em 3,64 nm.

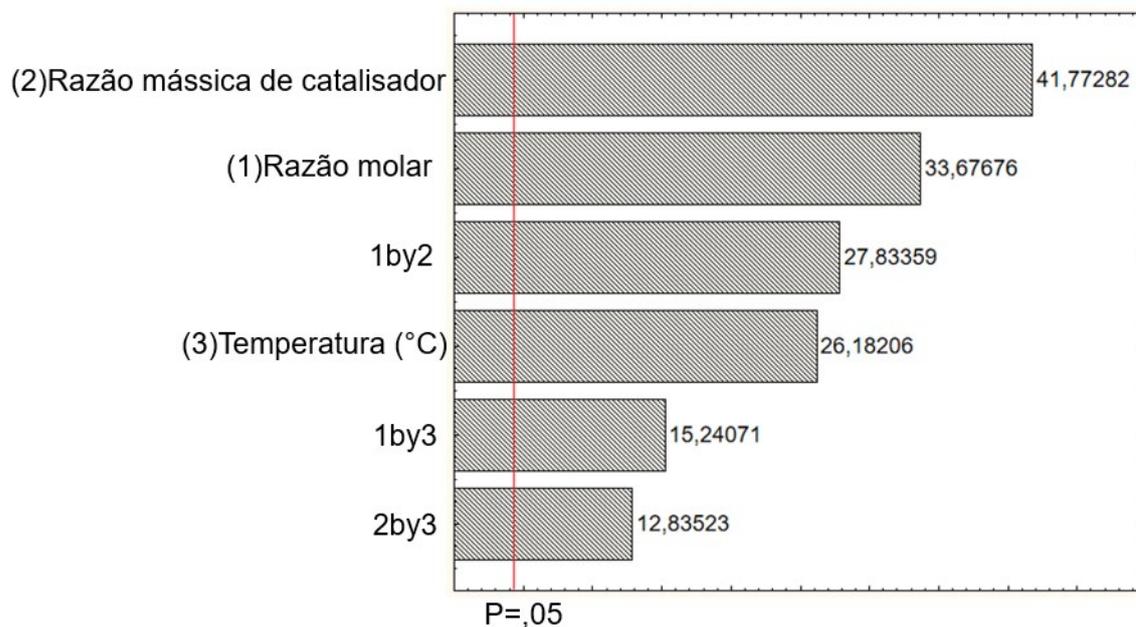
Para análise de aplicação do catalisador na esterificação, a amostra MMT tratada com solução de cobre  $1 \text{ mol L}^{-1}$  foi escolhida, devido à maior concentração de cobre, de acordo com análise de composição elementar e testes preliminares.

### 3.3.2 Conversão dos reagentes em propionato de benzila

O teste preliminar de esterificação utilizando delineamento composto central (DCC)  $2^3$  foi realizado com o objetivo de definir os parâmetros mais significativos na síntese de propionato de benzila. Dessa forma, a temperatura, a concentração de catalisador e a razão molar entre os reagentes foram analisadas de acordo com o procedimento apresentado na seção 3.2.5 (Tabela 3.2).

A partir da resposta obtida pelo DCC, todos os fatores de primeira ordem, temperatura, concentração de catalisador e relação molar entre reagentes, bem como suas interações, foram significativos para a conversão de ácido ao nível de confiança (95%) (Figura 3.4). Esse resultado da influência dos fatores sobre a síntese do propionato de benzila foi utilizado para a realização de um novo planejamento, sendo ele um delineamento composto central rotacional (DCCR)  $2^2$ , avaliando a conversão de ácido em uma área mais abrangente de concentração de catalisador e relação molar entre os reagentes, uma vez que apresentaram maiores efeitos na resposta do planejamento. Para essa etapa, a temperatura foi fixada no maior nível ( $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ) uma vez que esse fator apresentou efeito positivo na esterificação, ou seja, uma maior temperatura, dentro do intervalo estudado, favorece a conversão.

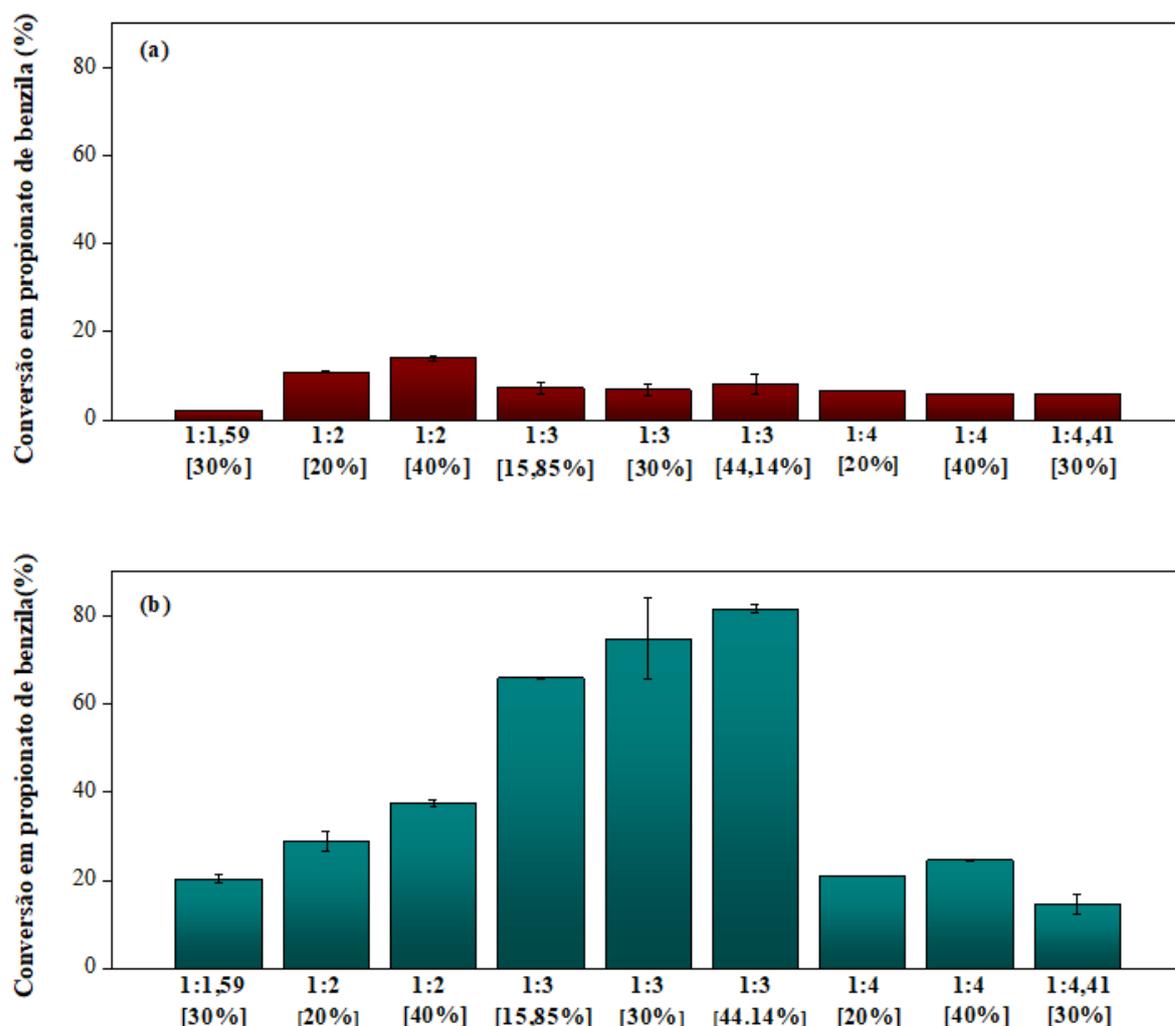
Figura 3.4 Gráfico de pareto para síntese de propionato de benzila, obtido a partir de um delineamento composto central  $2^3$ , utilizando Amberlyst-15 como catalisador.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Com o intuito de entender como a concentração de catalisador e relação molar entre os reagentes interfere na conversão de ácido propiônico, foram obtidas as conversões de ácido para cada interação, de acordo com delineamento experimental apresentado na seção 3.2.5 e Tabela 3.3. A Figura 3.5a apresenta a conversão de ácido catalisada por MMT modificada com cobre e 3.5b a conversão obtida com Amberlyst-15 como catalisador.

Figura 3.5 Efeito da concentração de MMT modificada com cobre [% massa, massa total de argila e razão molar ácido:álcool na conversão de ácido propiônico, reações realizadas sob agitação magnética a 70 °C por 24 h. (a) reações catalisadas por MMT modificada com cobre e (b) reação catalisada com Amberlyst-15.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

A reação realizada com MMT modificada com 14% de cobre apresentou conversão de  $14 \pm 0,06\%$  em 24 h, com 40%, ( $m_{\text{catalisador}}:m_{\text{ácido}}$ ) de catalisador, em relação ao ácido, e razão molar 1:2 (ácido:álcool). Ao utilizar a Amberlyst-15 como catalisador, foi observada uma conversão de ácido propiônico de 82% com uma razão molar de ácido:álcool 1: 3 e 44,14 % ( $m_{\text{catalisador}}:m_{\text{ácido}}$ ) de catalisador a 70 °C, em 24 h foi encontrada. A presença de grupos sulfônicos fortemente ácidos e alta seletividade da Amberlyst-15 proporcionaram essa alta conversão na síntese do éster (PAL; SARKAR; KHASNOBIS, 2012; ZHOU; LIU; ZHAO, 2021).

Ainda de acordo com a Figura 3.5 podemos observar que o aumento da concentração de álcool levou a uma conversão mais elevada, para reações catalisadas por MMT modificada até relação 1:2 e para Amberlyst-15 até relação 1:3. Enquanto razões superiores não afetaram a conversão. Isso pode estar relacionado à velocidade de agitação ineficiente, 200 rpm, dificultando assim a transferência de massa, já que um maior volume foi utilizado mantendo-se a agitação magnética. Chandane, Vishal Suresh *et al.* (2017) relataram a interferência da velocidade de agitação abaixo de 500 rpm para síntese de propionato de benzila. A aplicação de maiores velocidades não foi possível devido a desintegração da peneira molecular.

O fato das reações catalisadas por MMT modificada apresentarem interferência do aumento da quantidade de álcool ainda na relação molar 1:3, pode estar relacionado a maior porosidade da argila, resultado em menor densidade da argila, frente a Amberlyst-15 fazendo com que maiores quantidades de catalisador fosse adicionado à reação, dificultando assim a agitação do meio reacional e limitando os efeitos difusionais.

Esses resultados indicam que a argila modificada nas condições reacionais utilizadas nesse trabalho, não se mostrou como um catalisador promissor na síntese do propionato de benzila, requerendo mais estudos sobre a sua modificação ou diferentes condições reacionais na síntese do éster. É comum se encontrar razões molares entre reagentes maiores a 1:3 em estudos que utilizam catalisador sólido para reações de esterificação ou temperatura maiores que 70 °C. Isso ocorre devido à complexidade de processos na superfície do catalisador que incluem etapas de absorção e dessorção (LILJA *et al.*, 2002). O que reforça a hipótese sobre o estudo de diferentes condições reacionais. Kanda, Luis Ricardo Shigeyuki *et al.* (2017) ao aplicarem MMT para esterificação de ácido láurico e etanol encontraram conversão de 92%. Entretanto, em condições reacionais mais severas como 140 °C e razão molar ácido:álcool de 1:12. Resultado semelhante também foi apresentado por Zatta; Ramos; Wypych (2013) ao esterificarem ácido láurico e metanol. Eles reportaram uma conversão de 96% ao utilizarem 160 °C e razão molar 1:12 (ácido:álcool).

MMT pilarizada com silício e acidificada com ácido fosfotúngstico foi empregada para sintetizar levulinato de metila a partir de derivados de biomassa de carboidratos por Lai *et al.* (2021). Os autores relataram um rendimento de 66% a 170 °C. MMT modificada com íons cálcio foi utilizada para produção de biodiesel (Sharma; Geetha Bhavani, 2021). Foi obtida conversão de 98% a 80 °C e razão molar ácido:álcool de 1:10. Em nosso trabalho, em condição reacional branda, ausência de solvente e pequena razão molar entre os reagentes, ácido:álcool, 1:2 foi utilizada, apresentando assim, uma alternativa ambientalmente amigável e de baixo custo para produção do propionato de benzila. No entanto, mais estudos precisam ser realizados

acerca de maior troca de cátions entre a argila e o cátion metálico, ou ainda, mais estudos sobre diferentes condições reacionais, por esse motivo, o DCCR foi empregado apenas para reações de esterificação catalisadas por Amberlyst-15, visto que maiores conversões foram obtidas.

### 3.3.3 Análise estatística da síntese de propionato de benzila catalisada por Amberlyst-15

Os resultados da análise de variância (ANOVA) aplicada aos dados de conversão de ácido propiônico, estão apresentados na Tabela 3.5. Verifica-se que apenas o fator quadrático da razão molar entre os reagentes foi significativo, os fatores linear e quadrático da concentração de catalisador, o fator linear da razão molar entre os reagentes, e a interação entre eles não apresentaram efeitos significativos para a conversão de ácido propiônico, é possível avaliar isso ao observar o valor de p na tabela, em que apenas o fator quadrático da razão molar entre os reagentes apresenta valor menor que 0,05. Isso indica que a razão molar de reagentes até certo ponto favorece a resposta, seguindo o comportamento de uma função exponencial.

Tabela 3.5. ANOVA – análise de variância para os dados obtidos para conversão de ácido propiônico em função da razão molar ácido/álcool e concentração de catalisador.

ANOVA	DF	SS	MS	F	P
(1) razão molar	1	105,952	105,952	1,20	0,386
razão molar (Q)	1*	6184,326	6184,326*	70,55*	0,0138*
(2) razão mássica de catalisador	1	148,773	148,773	1,69	0,3224
razão mássica de catalisador (Q)	1	136,718	136,718	1,56	0,3380
1*2	1	6,682	6,682	0,07	0,8083
Falta de ajuste	3	652,782	217,59	2,48	0,300
Puro Erro	2	175,311	87		
Total	10	7417,016			R <sup>2</sup> = 0,8883

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Como é possível observar na Tabela 3.5, o modelo estatístico apresentou um coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) de 88,83%, demonstrando assim um bom ajuste do modelo aos dados. A Equação 3 mostra os coeficientes do modelo ajustados aos dados do planejamento aplicado.

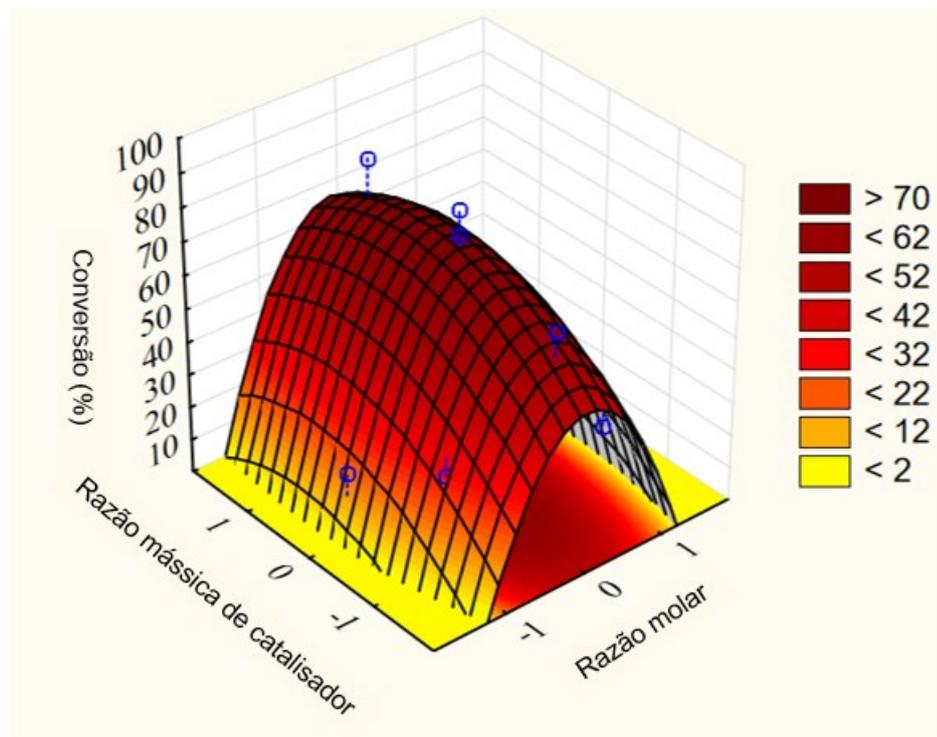
$$\text{Conversão (\%)} = 74,75 - 3,64*X - 33,09*X^2 + 4,31*C - 4,92*C^2 - 1,29X*C \quad (3)$$

Com X = razão molar ácido:álcool e C = quantidade de catalisador.

De acordo com esse modelo, a superfície de resposta está apresentada na Figura 3.6. Pode-se observar que a superfície apresenta um comportamento parabólico, com um pico nos valores próximos ao ponto central. Utilizando a função de segunda ordem do software STATISTICA 13.5 (TIBCO Statistica<sup>TM</sup>), foi possível determinar o ponto crítico dessa

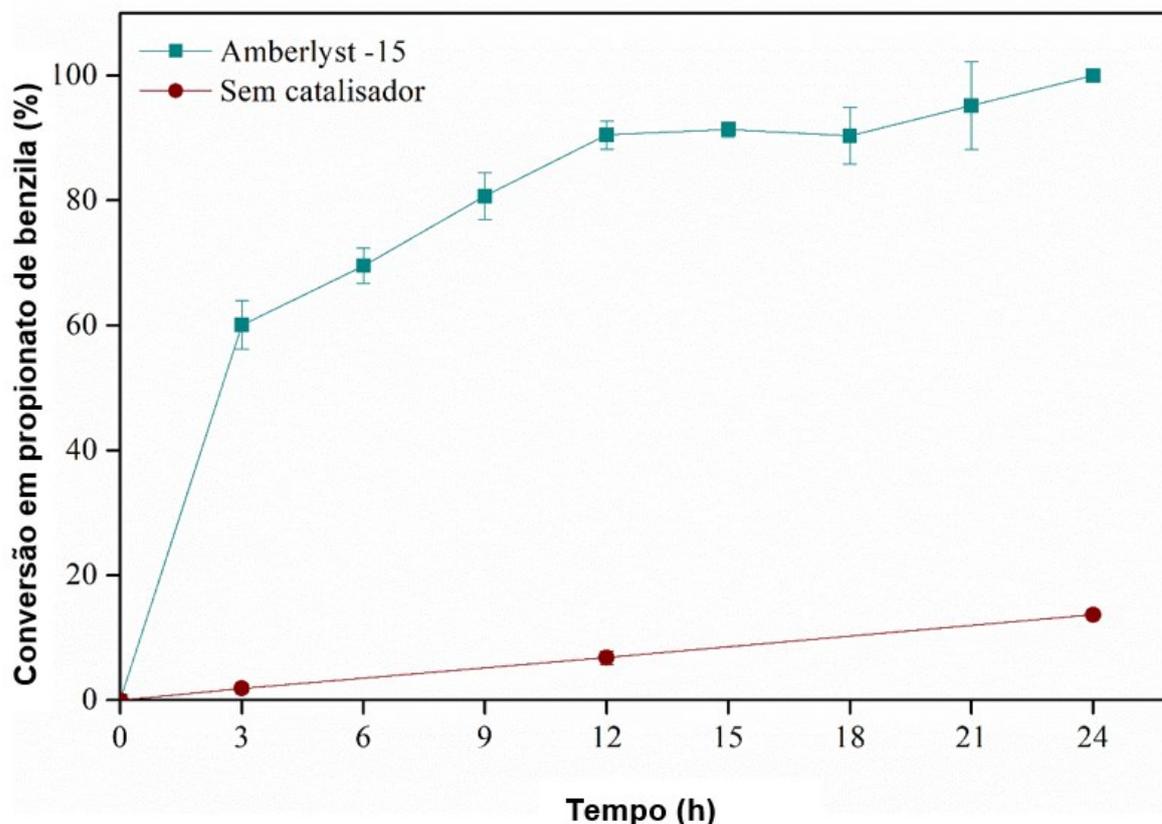
superfície, determinando assim os valores para o qual a conversão de ácido propiônico é máxima, sendo esses valores iguais a 30% para a concentração de catalisador e de 1:3 para a razão molar. Como a razão mássica de catalisador em relação ao ácido não foi significativa na conversão em propionato de benzila optou-se por usar uma razão mássica catalisador/ácido (em %) de 15,85 visando diminuir o custo do processo.

Figura 3.6 Superfície de resposta para a síntese de propionato de benzila relacionada à temperatura ( $T$  °C) e quantidade de catalisador (razão mássica catalisador/ácido)



Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Figura 3.7. Cinética da conversão de propionato de benzila utilizando Amberlyst-15 (70 °C, 15,85% em massa de catalisador e razão molar de 1:3)



Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

A reação de esterificação atingiu a conversão máxima de 91% em 15 h de reação. Após esse tempo, a reação continua ocorrendo só que a uma velocidade menor se mantendo praticamente constante. Ao comparar as conversões obtidas pelas reações com e sem catalisador, constata-se que a utilização da Amberlyst-15 apresentou maior conversão em propionato de benzila, quando comparado à conversão da reação sem catalisador. Como já comentado anteriormente, Amberlyst-15 é uma resina seletiva que apresenta alta concentração de grupamento sulfônicos formando sítios ativos de ácido Brønsted na sua superfície (CABALLERO; GUERRERO-AMAYA; BALDOVINO-MEDRANO, 2019; PARK; KIM; LEE, 2010), o que pode justificar tal resultado.

Sá *et al.* (2018) ao sintetizarem propionato de benzila via biocatálise mediada por lipases obtiveram conversão de 44% após 24 h de reação a 50 °C e razão molar 1:5 (ácido:álcool). Chandane, Vishal Suresh *et al.*, (2017) ao utilizarem Amberlyst-15 na síntese de

propionato de benzila relataram conversão de 70% a 80 °C em 6 horas e 4,27% de catalisador (m/m), corroborando a conversão obtida pelo presente trabalho

Além disso, conversões semelhantes foram encontradas por outros estudos utilizando Amberlyst-15 para a síntese de outros ésteres. Hykkerud e Marchetti (2016) relataram conversão de 50% ao esterificaram ácido oleico e etanol a 75 °C em 6 h com razão molar, ácido:álcool, 1:6. Uma conversão de 80% de ácido láurico, para produção de laureato de metila, foi reportada por Banchemo; Gozzelino (2018), com razão molar 1:5 ácido:álcool, a 150 °C após 7 h. Bhandare; Katariya; Mahajan (2021) obtiveram conversão de 53% de ácido propiônico para produção de propionato de isoamila, com razão molar ácido:álcool de 1:3 a 70 °C em 3 h.

Com base nessas análises, infere-se que a utilização da Amberlyst-15 pode ser muito promissora para produção de propionato de benzila utilizando membrana de pervaporação para deslocamento de equilíbrio, favorecendo a formação de éster. Mesmo se mostrando como um possível catalisador ambientalmente amigável e de baixo custo para síntese de éster, a MMT modificada com  $\text{Cu}^{2+}$  requer estudos mais aprofundados, a fim de determinar melhor condição para modificação do material bem como melhor condição reacional para esterificação.

### 3.4. Conclusões parciais

Este trabalho investigou a síntese de propionato de benzila com um catalisador ecologicamente correto na conversão de ácido propiônico, MMT modificada com  $\text{Cu}^{2+}$ , e compara sua eficiência com Amberlyst-15, resina de troca iônica comercial. A modificação da MMT com  $\text{Cu}^{2+}$  não resultou na modificação da estrutura cristalina da MMT, bem como da porosidade do material. O tratamento da MMT com solução de cobre maior a  $1\text{mol L}^{-1}$  não resultou em maior troca catiônica entre cátions da MMT e da solução de cobre. A MMT modificada apresentou isoterma de adsorção-dessorção do tipo IV e histerese do tipo H3 corroborando com trabalhos disponíveis na literatura para material mesoporoso.

A MMT modificada com cobre quando aplicada na conversão de ácido propiônico não se apresentou como um possível catalisador para a síntese de propionato de benzila, uma vez que baixa conversão foi obtida em 24 h. No entanto, mais estudos precisam ser realizados, com o objetivo de determinar melhor condição para modificação da MMT, bem como a melhor condição reacional para esterificação. O uso da Amberlyst-15 proporcionou a maior conversão de ácido propiônico de 91%, após 15 horas a 70°C e razão molar 1:3, ácido:álcool. Desta maneira, os resultados sugerem que a Amberlyst 15 pode ser utilizada para investigação da esterificação do propionato de benzila em sistema de pervaporação.

### 3.5. REFERÊNCIAS

- ALMADANI, E. A. *et al.* Cu<sup>2+</sup> montmorillonite K10 clay catalyst as a green catalyst for production of stearic acid methyl ester: Optimization using response surface methodology (RSM). **Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**, [s. l.], v. 13, n. 1, p. 187–195, 2018.
- ALMADANI, E. A.; RADZI, S. M.; HARUN, F. W. Stearic Acid Esters Synthesized using Iron Exchanged Montmorillonite K10 Clay Catalysts. **International Journal of Applied Chemistry**, [s. l.], v. 12, n. 1, p. 62–67, 2016. Disponível em: <http://www.ripublication.com>.
- ARMAREGO, W. L. F.; CHRISTINA LI LIN CHAI. **Purification of Laboratory Chemicals**. [S. l.]: Elsevier, 2009. *E-book*. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/C20090265895>.
- BANCHERO, M.; GOZZELINO, G. A Simple Pseudo-Homogeneous Reversible Kinetic Model for the Esterification of Different Fatty Acids with Methanol in the Presence of Amberlyst-15. **Energies**, [s. l.], v. 11, n. 7, p. 1843, 2018. Disponível em: <http://www.mdpi.com/1996-1073/11/7/1843>.
- BHANDARE, R. B.; KATARIYA, A.; MAHAJAN, Y. S. Production of isoamyl propionate: use of Amberlyst – 15 in batch reactor and packed bed reactor. **Journal of the Chinese Institute of Engineers**, [s. l.], v. 44, n. 6, p. 509–518, 2021. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/02533839.2021.1933597>.
- CABALLERO, K. V.; GUERRERO-AMAYA, H.; BALDOVINO-MEDRANO, V. G. Revisiting glycerol esterification with acetic acid over Amberlyst-35 via statistically designed experiments: Overcoming transport limitations. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 207, p. 91–104, 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009250919304981>.
- CALDERANO, S. B.; DUARTE, M. N.; GREGORIS, G. **Análise mineralógica das frações finas do solo por difratometria de raios-X: revisão e atualização da metodologia e critérios usados na Embrapa Solos**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos. Comunicado técnico, 53, 2009.
- CHANDANE, V. S. *et al.* Process optimization and kinetic modeling for esterification of propionic acid with benzyl alcohol on ion-exchange resin catalyst. **Korean Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 34, n. 4, p. 987–996, 2017. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s11814-017-0006-4>.
- DONOHUE, M. .; ARANOVICH, G. . Classification of Gibbs adsorption isotherms. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 76–77, p. 137–152, 1998. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000186869800044X>.

- FERRAGE, E. Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns: Part I. Montmorillonite hydration properties. **American Mineralogist**, [s. l.], v. 90, n. 8–9, p. 1358–1374, 2005. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.2138/am.2005.1776/html>.
- HYKKERUD, A.; MARCHETTI, J. M. Esterification of oleic acid with ethanol in the presence of Amberlyst 15. **Biomass and Bioenergy**, [s. l.], v. 95, p. 340–343, 2016. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953416302379>.
- IMANIPOOR, J. *et al.* Fast and effective adsorption of amoxicillin from aqueous solutions by L-methionine modified montmorillonite K10. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 611, p. 125792, 2021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775720313856>.
- KANDA, L. R. S. *et al.* Kinetics evaluation of the ethyl esterification of long chain fatty acids using commercial montmorillonite K10 as catalyst. **Fuel**, [s. l.], v. 193, p. 265–274, 2017.
- LAI, F. *et al.* Tungstophosphoric acid supported on metal/Si-pillared montmorillonite for conversion of biomass-derived carbohydrates into methyl levulinate. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 314, p. 128072, 2021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652621022903>.
- LILJA, J. *et al.* Esterification of different acids over heterogeneous and homogeneous catalysts and correlation with the Taft equation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s. l.], v. 182–183, p. 555–563, 2002. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1381116901004952>.
- LIU, J. *et al.* Glucose conversion to methyl levulinate catalyzed by metal ion-exchanged montmorillonites. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 141, p. 118–124, 2017. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169131717300820>.
- PAL, R.; SARKAR, T.; KHASNOBIS, S. Amberlyst-15 in organic synthesis. **Arkivoc**, [s. l.], v. 2012, n. 1, p. 570, 2012. Disponível em: <http://hdl.handle.net/2027/spo.5550190.0013.114>.
- PARK, J.-Y.; KIM, D.-K.; LEE, J.-S. Esterification of free fatty acids using water-tolerable Amberlyst as a heterogeneous catalyst. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 101, n. 1, p. S62–S65, 2010. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852409002934>.
- SÁ, A. G. A. *et al.* Biocatalysis of aromatic benzyl-propionate ester by different immobilized lipases. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, [s. l.], v. 41, n. 5, p. 585–591, 2018. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s00449-018-1893-4>.
- SAJJAD, W. *et al.* Development of modified montmorillonite-bacterial cellulose nanocomposites as a novel substitute for burn skin and tissue regeneration. **Carbohydrate**

**Polymers**, [s. l.], v. 206, p. 548–556, 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861718313560>.

SARMA, G. K.; SENGUPTA, S.; BHATTACHARYYA, K. G. Adsorption of Monoazo Dyes (Crocein Orange G and Procion Red MX5B) from Water Using Raw and Acid-Treated Montmorillonite K10: Insight into Kinetics, Isotherm, and Thermodynamic Parameters. **Water, Air, & Soil Pollution**, [s. l.], v. 229, n. 10, p. 312, 2018. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s11270-018-3971-2>.

SHARMA, P.; BHAVANI, A. G. Green, cost effective barium loaded montmorillonite catalyst for biodiesel synthesis from waste cooking oil. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 45, p. 4544–4549, 2021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214785320409204>.

SHARMA, P.; GEETHA BHAVANI, A. Highly crystalline Ca loaded montmorillonite material for effective biodiesel synthesis. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 44, p. 603–607, 2021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214785320382158>.

SIGMAALDRICH. **Datasheet “Amberlyst 15”**. [S. l.], 2019. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/216399?lang=pt&region=BR>. Acesso em: 10 out. 2019.

SILVA, S. M.; PEIXOTO, A. F.; FREIRE, C. Organosulfonic acid functionalized montmorillonites as solid catalysts for (trans) esterification of free fatty acids and (waste) oils. **Renewable Energy**, [s. l.], v. 146, p. 2416–2429, 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960148119312601>.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, [s. l.], v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1351/pac198557040603/html>.

SINHA RAY, S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, [s. l.], v. 28, n. 11, p. 1539–1641, 2003. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670003000790>.

TIMOFEEVA, M. N. *et al.* Synthesis of octahydro-2H-chromen-4-ol from vanillin and isopulegol over acid modified montmorillonite clays: Effect of acidity on the Prins cyclization. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s. l.], v. 398, p. 26–34, 2015. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1381116914005263>.

TURAN, N. G.; OZGONENEL, O. Study of Montmorillonite Clay for the Removal of Copper (II) by Adsorption: Full Factorial Design Approach and Cascade Forward Neural Network. **The**

**Scientific World Journal**, [s. l.], v. 2013, p. 1–11, 2013. Disponível em: <http://www.hindawi.com/journals/tswj/2013/342628/>.

ZATTA, L.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F. Acid-activated montmorillonites as heterogeneous catalysts for the esterification of lauric acid acid with methanol. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 80–81, p. 236–244, 2013. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169131713001221>.

ZHOU, Z.; LIU, D.; ZHAO, X. Conversion of lignocellulose to biofuels and chemicals via sugar platform: An updated review on chemistry and mechanisms of acid hydrolysis of lignocellulose. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 146, p. 111169, 2021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032121004585>.

## CAPÍTULO 4

#### **4. INTENSIFICAÇÃO DO PROCESSO DE ESTERIFICAÇÃO PARA PRODUÇÃO DE PROPIONATO DE BENZILA UTILIZANDO PERVAPORAÇÃO COM MEMBRANA DE PVA**

Este capítulo refere-se à aplicação de pervaporação com membrana de PVA na esterificação de ácido propiônico e álcool benzílico. Este estudo atende aos seguintes objetivos da pesquisa, de acordo com a seção 1,

- (i) Produção de membrana de PVA reticulada com glutaraldeído e suportada com membrana comercial de PES
- (ii) Utilizar a membrana produzida integrada a reator batelada para síntese de propionato de benzila empregando Amberlyst-15 como catalisador.
- (iii) Determinar e avaliar o fluxo e seletividade da membrana produzida e da eficiência na síntese de propionato de benzila quando o reator é integrado a unidade de pervaporação para a remoção de água formada no meio reacional.

Para isso, análises de microscopia eletrônica de varredura foi realizada a fim de verificar a morfologia da membrana. Parâmetros como fluxo e seletividade foram determinados e para confirmação do éster sintetizado, cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massas (GC-MS) foi utilizado.

#### **RESUMO**

Nesta etapa, o reator foi integrado à unidade de pervaporação para a remoção de água formada no meio reacional. A Amberlyst-15 foi selecionada como catalisador por ter apresentado o melhor desempenho na síntese de propionato de benzila no capítulo 3. A membrana foi produzida com PVA reticulada com glutaraldeído e suportada em membrana comercial de PES. Uma membrana uniforme com ausência de poros foi produzida, e uma conversão de ácido propiônico de 98% foi encontrada, utilizando relação molar ácido:álcool 1:3, a 70 °C em 8 h. Fluxo de 60 g m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> e seletividade álcool benzílico/água de 0,05 foi encontrado. Os resultados obtidos nesse capítulo mostram que a integração da pervaporação a reator para síntese de ésteres é uma via promissora.

Palavras-chaves: Seletividade. Ácido propiônico. Amberlyst. Pervaporação

## 4.2. Material e métodos

### 4.1 Materiais

Para realizar a síntese da membrana de pervaporação de PVA, foi adquirido poli(álcool vinílico) PVA 133 kDa da Polysciences com 99% de grau de hidrólise. Glutaraldeído (GA) foi utilizado com agente reticulante bifuncional, adquirido da Dinâmica (CAS: 111-30-8). Uma membrana comercial de microfiltração de polietersulfona (PES) da Nadir (MP®005) foi utilizada como suporte. Ácido propiônico (Neon, CAS:79-09-4) e álcool benzílico (Neon, CAS:100-51-6) foram utilizados na reação de esterificação. Ambos foram secos antes do uso utilizando uma peneira molecular (4 Å, Sigma Aldrich) e procedimento padrão (ARMAREGO; CHRISTINA LI LIN CHAI, 2009). Os demais reagentes, glutaraldeído e PVA, foram utilizados sem nenhum procedimento de secagem ou purificação. A resina Amberlyst-15 foi utilizada como catalisador, obtida da Sigma Aldrich (CAS: 39389-20-3).

### 4.2 Procedimentos experimentais

#### 4.2.1 Produção da membrana de PVA

A síntese da membrana de pervaporação de PVA foi obtida a partir da solução 10% de PVA e reticulação com solução aquosa de glutaraldeído a 25%. Primeiramente, uma solução de PVA a 10% em água foi obtida a 70 °C sob agitação magnética em 4 horas, após completa dissolução do PVA. A solução foi resfriada até 25 °C, e então 1% (m/m) da solução de GA foi adicionada sob agitação magnética por 15 minutos, com base no método proposto por Nigiz (2021), modificando-se apenas as temperaturas de secagem. Para a produção da membrana, 20 mL da solução de PVA/GA foi depositada lentamente sobre a membrana comercial de PES, a deposição de forma lenta evita a formação de bolhas. Antes da deposição da solução de PVA/GA sobre a membrana comercial, a membrana de PES foi pré-tratada com etanol (98%) por 15 minutos e com água destilada por mais 15 minutos, seguida da acomodação em placa de Petri de poliestireno (150 x 25mm). Após deposição de solução de PVA/GA sobre a membrana de PES, a solução foi seca lentamente a temperatura ambiente por 24 horas, seguida da secagem em estufa a vácuo a 40 °C por 48 h (esquema experimental disponível no apêndice).

#### 4.2.2 Morfologia da membrana de pervaporação

A análise de morfologia da membrana de pervaporação PVA/GA/PES foi realizada com base nas imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), equipado com

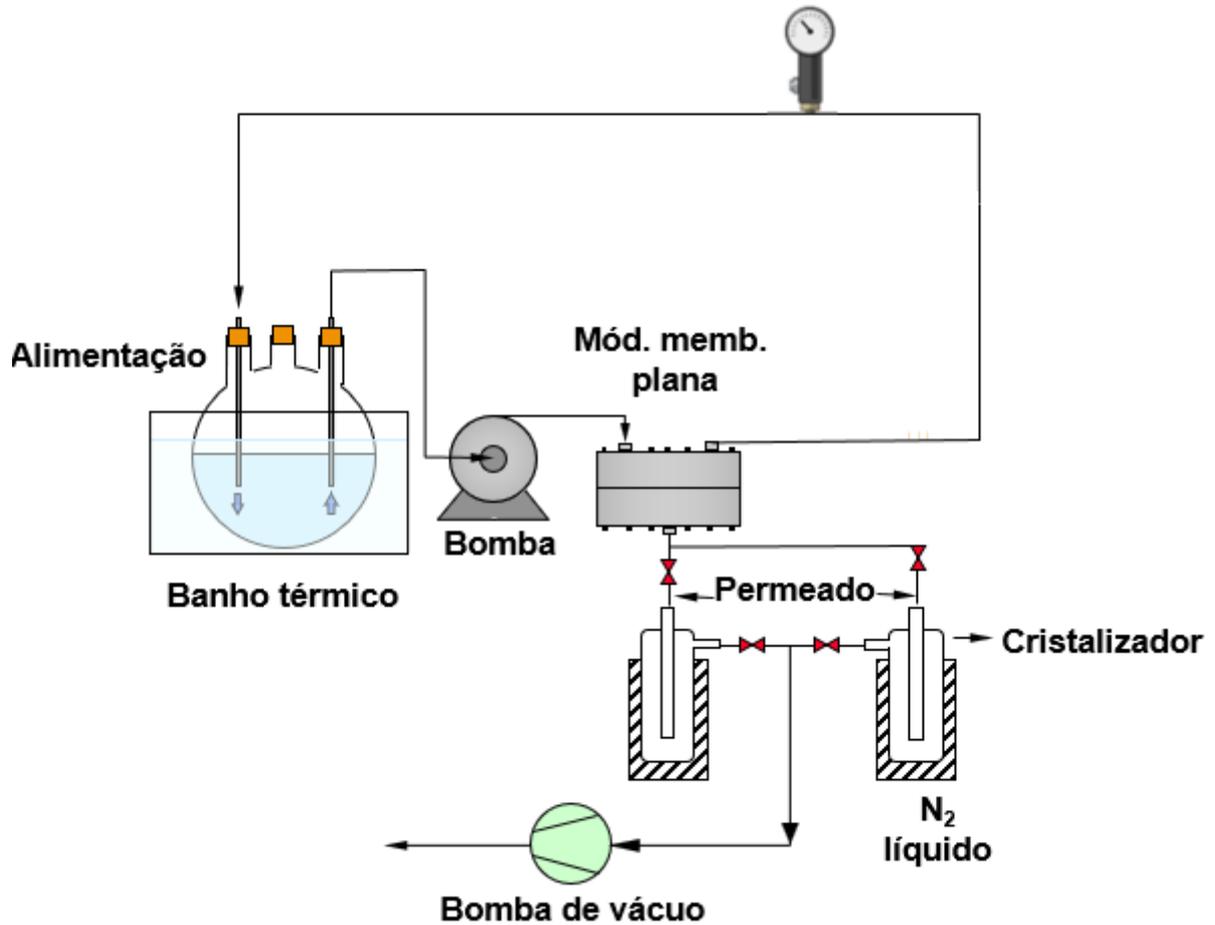
equipamento da marca JEOL, modelo JSM-6390LV, com filamento de tungstênio. Para a análise no MEV, as amostras foram quebradas em nitrogênio líquido, recobertas com ouro e fixadas em fita de carbono e as magnitudes escolhidas foram 50x, 500x e 1000x. As imagens de morfologia da membrana foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC. Para determinação da espessura da camada seletiva utilizou-se software livre ImageJ (SCHNEIDER; RASBAND; ELICEIRI, 2012)

#### 4.2.3 Esterificação via reator integrado à unidade de pervaporação.

A esterificação do ácido propiônico e álcool benzílico via reator integrado à unidade de pervaporação foi conduzida no aparato experimental representado na Figura 4.1. A membrana de PVA/GA foi fixada no suporte com área efetiva de permeação de 40,15 cm<sup>2</sup>. A reação de esterificação se deu em reator encamisado, 500 mL, a 70 °C sob agitação magnética (300 rpm). Relação molar ácido:álcool 1:3 e concentração de catalisador de 15,85% ( $m_{\text{ácido}}: m_{\text{catalisador}}$ ) foram utilizados, por serem as melhores condições encontradas para a produção de propionato de benzila utilizando Amberlyst-15 como catalisador (Capítulo 3). A mistura reacional recirculada sobre a membrana PVA/GA/PES utilizando uma bomba de engrenagem de bancada (0,64 mL/rev, Gear pump drive, Cole Parmer). A vazão de alimentação foi monitorada por um rotâmetro (Blaster Controles, Brasil) localizado entre a saída no módulo da membrana e o tanque de alimentação e mantida constante em 2 mL s<sup>-1</sup>. O permeado foi recolhido em cristalizadores operados em paralelo, imersos em nitrogênio líquido. A pressão no lado do permeado foi mantida 3 mbar por uma bomba (RZ 6, Vacuubrand), sendo monitorada por medidor de vácuo (manômetro digital microprocessado – Velki).

Para obter dados da estrutura química do propionato de benzila, bem como da conversão, alíquotas foram retiradas do meio reacional no final do tempo da reação, centrifugada a 4677 x g por 20 min e mantida sob refrigeração a - 6 °C até análise. Para determinação da conversão na cinética, alíquotas de 1 mL a cada 1 hora foram retiradas seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente.

Figura 4.1 Diagrama esquemático do aparato experimental



Fonte: Adaptado de Di Luccio (2001).

O desempenho do processo de pervaporação foi determinado medindo-se o fluxo de permeado (Equação 4.1). Para determinar o fluxo de água da membrana, bem como investigar a influência da temperatura no fluxo, foram realizados ensaios de permeação com água destilada a 25 °C e 70 °C. Já a influência da concentração de ácido no líquido de entrada foi investigada com solução aquosa contendo 90% m/m de ácido propiônico. A seletividade da membrana foi investigada em relação ao álcool benzílico/água e foi determinado utilizando a Equação 4.2.

$$J_{\text{total}} = \frac{m}{A \Delta t} \quad (4.1)$$

$$\alpha_{\text{álcool benzílico/água}} = \frac{y_1/y_2}{x_1/x_2} \quad (4.2)$$

Sendo  $J_{\text{total}}$  o fluxo total de solução ( $\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ),  $m$  a massa de permeado (g) no intervalo de tempo  $\Delta t$  (h) e  $A$  ( $\text{m}^2$ ) a área efetiva da membrana,  $y_1$  massa de álcool no permeado,  $y_2$  massa de água no permeado,  $x_1$  massa de álcool na alimentação e  $x_2$  massa na alimentação. Para cálculo da seletividade álcool benzílico/água foram escolhidos dois instantes. Instante inicial da reação  $t_0=1$  h, devido  $T_0$  não se produziria água e  $t_f$  como tempo final da reação.

Para determinação da seletividade, uma alíquota da alimentação foi recolhida no instante inicial da reação ( $t_0$ ) e uma alíquota do permeado ao final da reação ( $t_f$ ). A concentração de cada componente foi determinada por cromatografia gasosa

Para análise do desempenho da membrana para desidratação de solventes, uma solução 90% (m/m) de ácido propiônico foi utilizada para determinar fluxo. Optou-se por avaliar essa concentração, devido à quantidade de água presente na reação de esterificação álcool benzílico e ácido propiônico na relação molar 1:3, considerando uma conversão máxima em propionato de benzila.

#### 4.2.4 Reação de esterificação direta sem pervaporação

Para se ter um comportamento padrão que permita fazer posterior comparação com a reação de esterificação acoplada ao módulo de pervaporação, o ensaio controle foi conduzido em reator batelada com peneira molecular e ausência de pervaporação.

Os ensaios de síntese foram realizados em reator batelada de 500 mL, via catálise heterogênea, utilizando Amberlyst-15 como catalisador. A condição experimental adotada foi determinada no capítulo 3, relação molar entre reagentes 1:3, quantidade de catalisador 15,85%, em relação ao ácido, 20% de peneira molecular, em relação ao ácido, 70 °C e sob agitação magnética de 300 rpm.

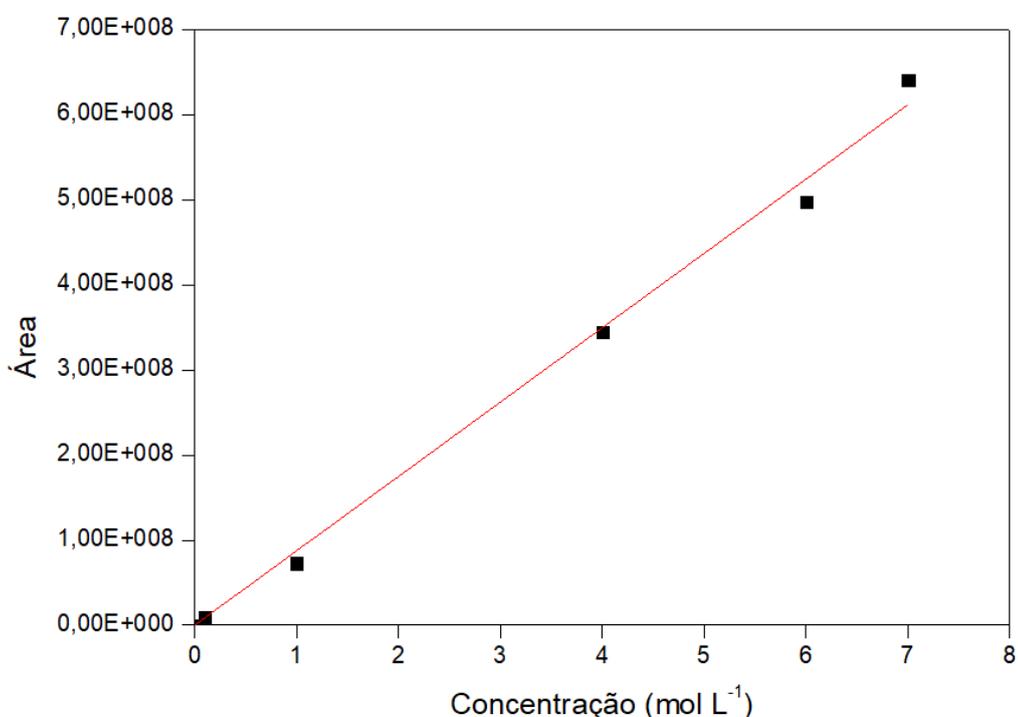
#### 4.2.5 Determinação da conversão em éster

A quantificação do propionato de benzila e álcool benzílico, para determinação de parâmetros de desempenho, como conversão e seletividade, foram realizadas por análises em cromatógrafo gasoso com detector de ionização de chama (Agilent 7890A GC), com auto injetor acoplado 5975 C (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, EUA), equipado com coluna HP-5 MS (30 m de comprimento x 0.25 mm de diâmetro interno x 0,25  $\mu\text{m}$  espessura do filme). A programação para temperatura escolhida foi de 100 °C (2 min), 100-230 °C (10 °C/min) e 230 °C (min). A temperatura do injetor foi mantida em 250 °C. Utilizou-se 0,10  $\mu\text{L}$  como volume da injeção da amostra. Para análise de conversão as amostras foram as amostras foram

injetadas sem nenhuma diluição, de acordo com o descrito por Sá *et al.* (2018) e adaptado para esse trabalho.

A conversão em propionato de benzila foi obtida pela curva de calibração do padrão externo propionato de benzila. A quantificação do propionato de benzila foi determinada pelo aumento da concentração em meio reacional. Na Figura 4.2 é apresentada a curva de calibração para o propionato de benzila, em que cada ponto representa a média da triplicata. As análises de conversão de ácido propiônico foram realizadas na Central de Análises do Departamento da Engenharia Química e de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

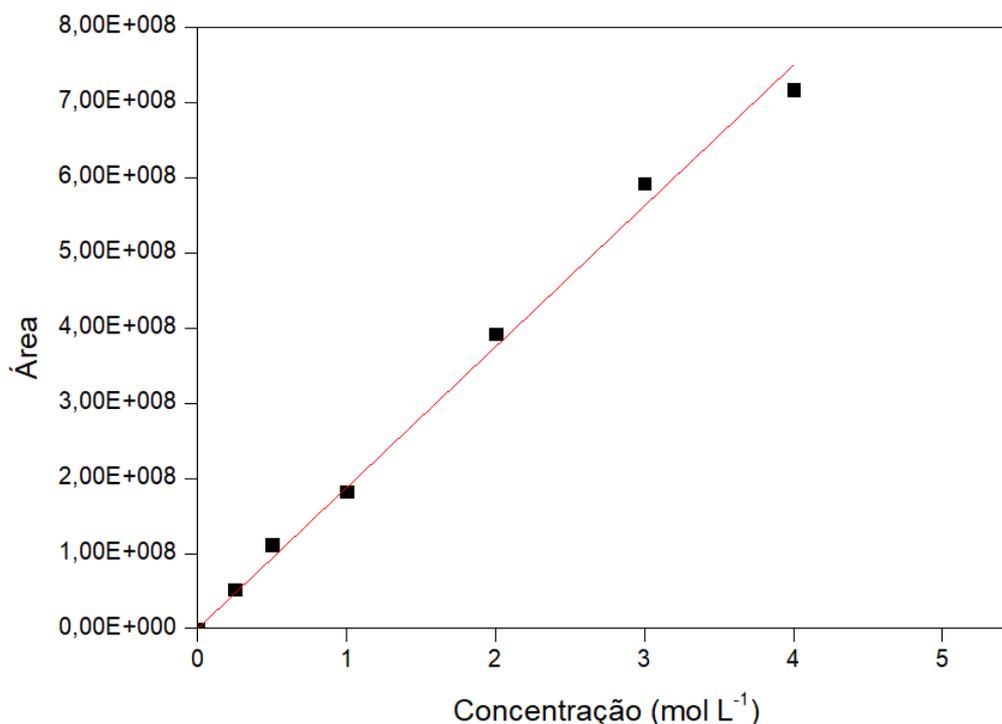
Figura 4.2 Curva de calibração do padrão externo propionato de benzila.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Para determinação da seletividade álcool benzílico/água foi feita uma curva de calibração com várias soluções de álcool benzílico e metanol (0,25 mol L<sup>-1</sup> a 4 mol L<sup>-1</sup>), conforme apresentado na Figura 4.3. Seguindo metodologia de Sá *et al.* (2018) e adaptado para esse trabalho.

Figura 4.3 Curva de calibração da solução de álcool benzílico.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

#### 4.2.6 Identificação do propionato de benzila produzido

A quantificação do propionato de benzila foi realizada por análises em cromatógrafo gasoso com detector de ionização de chama (Agilent 7890A GC), com auto injetor acoplado 5975C (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, EUA), equipado com coluna HP-5 MS (30 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno x 0,25 µm espessura do filme). A programação para temperatura foi de 100 °C (2 min), 100-230 °C (10 °C/min) e 230 °C (min) e razão de split de 10:1. A vazão do gás de arrasta (hélio) foi de 1,2 mL min<sup>-1</sup>. Para injeção em cromatógrafo, as amostras foram injetadas após diluição em metanol na proporção 10:1 (metanol:éster). As análises foram realizadas na Central de Análises do Departamento da Engenharia Química e de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

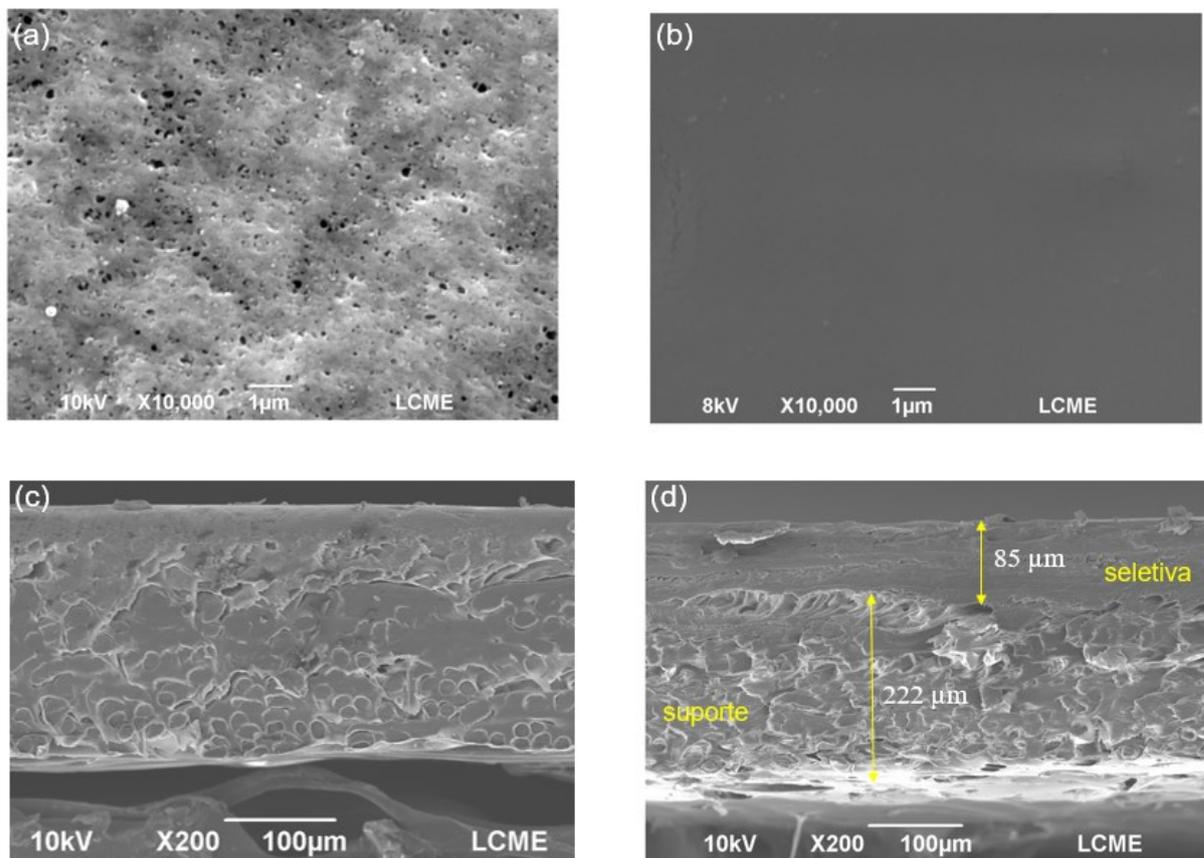
### 4.3. Resultados e discussão

#### 4.3.1 Caracterização da membrana de PVA/GA/PES

A Figura 4.4 mostra a imagem de microscopia da membrana de PES e PVA/GA/PES, antes dos testes de permeação. Pode-se observar que a membrana comercial de PES apresenta uma superfície porosa, Figura 4.4a. No entanto, após a deposição da solução polimérica,

PVA/GA, uma estrutura densa com ausência de poros foi obtida com espessura média de 85  $\mu\text{m}$ , Figura 4.3b. Na micrografia da seção transversal da membrana de PVA/GA/PES podemos observar a estrutura bicamada, formada pela camada seletiva, superfície superior, e a camada suporte, superfície inferior, e com boa adesão entre as camadas, Figura 4.4d. Uma boa adesão entre as camadas de uma membrana bicamada é importante por apresentar menor resistência à transferência de massa durante a permeação (QING *et al.*, 2019). Sendo esse um dos pontos críticos que devem ser considerados na produção de membranas com múltiplas camadas.

Figura 4.4. Imagens de MEV da membrana suporte de PES e da membrana PVA/GA/PES, (a) seção superior da membrana suporte de PES, (b) seção superior da membrana PVA/GA/PES, (c) seção transversal da membrana suporte de PES e (d) seção transversal da membrana PVA/GA/PES.



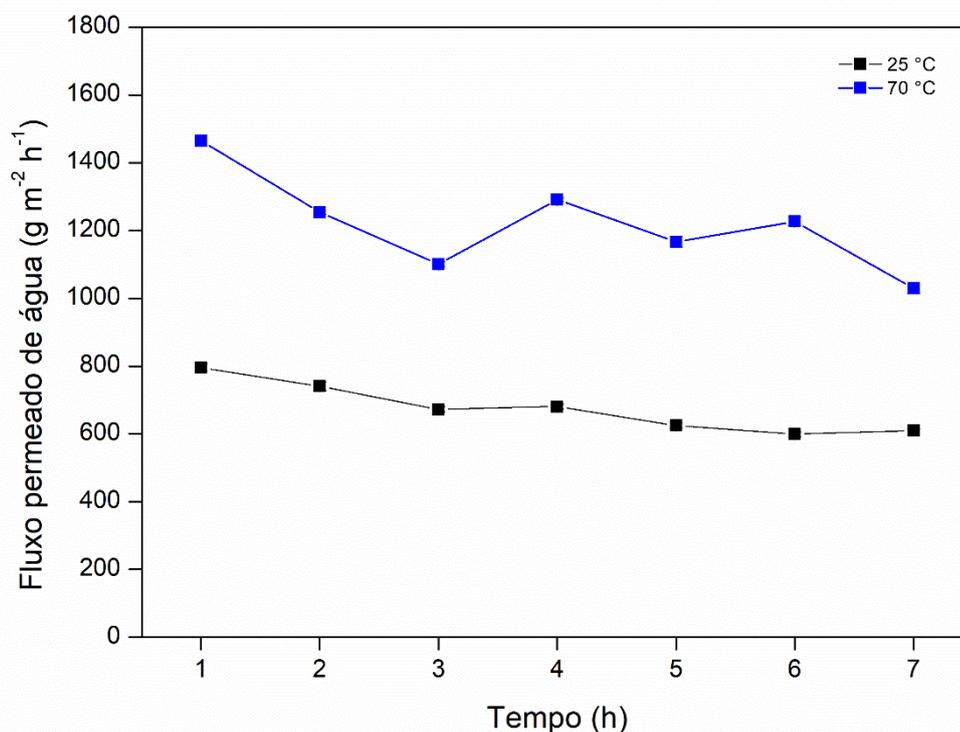
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

#### 4.3.2 Avaliação do desempenho da membrana de pervaporação com água deionizada e solução 90% de ácido propiônico

Para avaliar a influência da temperatura no fluxo na membrana, avaliou-se ensaios de permeação com água deionizada a 25 °C e 70 °C, Figura 4.5. A 25 °C, obteve-se -se um fluxo

médio de água de  $670 \pm 8 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , corroborando com trabalhos disponíveis na literatura que utilizaram membrana de PVA/GA para ensaios de pervaporação para desidratação de ácidos orgânicos (WU *et al.*, 2011; ZHANG, SHIYU *et al.*, 2017). Quando a temperatura de permeação é de  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , observamos um aumento do fluxo de permeado para  $1250 \pm 16 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , esse resultado é esperado, visto que temperaturas mais altas podem provocar o aumento da pressão de vapor da água, assim como, o aumento do volume livre do polímero da membrana (WANG, YAN *et al.*, 2011; ZHANG, SHIYU *et al.*, 2017). Esse mesmo comportamento foi observado na literatura por Thorat; Gupta; Murthy, (2017) e Xia *et al.*, (2011) ao utilizarem membrana de PVA para desidratação de solvente orgânico.

Figura 4.5. Influência da temperatura da alimentação no fluxo de água através na membrana de PVA/GA/PES.



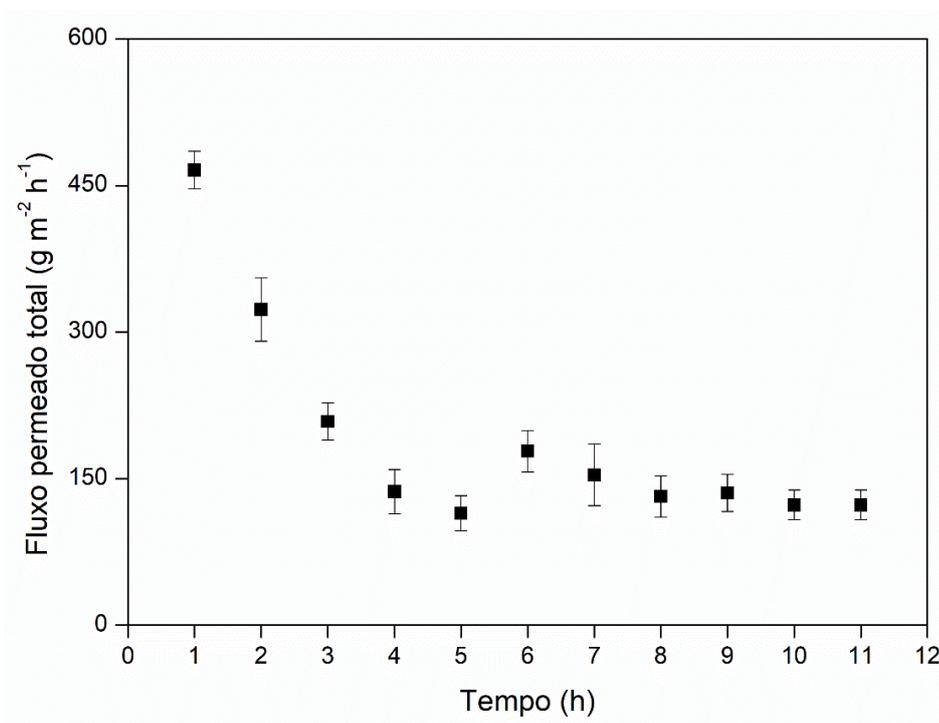
Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Com os ensaios de pervaporação com solução de ácido propiônico, foi calculado o fluxo total de permeado a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  por 11 h. Na Figura 4.6 pode-se observar uma redução de fluxo permeado de  $460 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  para  $167 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  nas primeiras 3 h de experimento de pervaporação. Esta variação de fluxo pode estar relacionada à fenômenos de sorção do líquido de alimentação no material polimérico e polarização da concentração (JYOTI; KESHAV; ANANDKUMAR,

2015; NÉEL, 1995). Processos de fisissorção e quimissorção entre os componentes do líquido de entrada e o polímero da membrana podem ter promovido maior adsorção de moléculas de ácido na superfície da membrana, reduzindo a quantidade de moléculas de água absorvidas, causando redução do fluxo (ZHANG, YUTING *et al.*, 2021). Ainda no final, a alta sorção de água e fluxo de permeado através da membrana causa uma diminuição da concentração de água na superfície criando um gradiente de concentração entre a superfície e o seio do líquido e consequentemente uma resistência à transferência de massa. Esse comportamento também foi observado por outros estudos que promoveram a desidratação de solventes mediante a utilização de membrana de pervaporação (KUJAWSKI; ROSZAK, 2002; KUSMIYATI; SUSANTO, 2015)

Após 3 h de experimento de pervaporação o fluxo permanece praticamente constante em  $147 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , esse resultado corrobora com dados disponíveis na literatura que utilizaram membrana de PVA para desidratação de solventes e encontraram fluxo total de permeado no intervalo entre  $100$  e  $450 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  (B. THORAT; GUPTA; MURTHY, 2017; KANSE; DAWANDE, 2017; SUN *et al.*, 2020).

Figura 4.6. Fluxo de permeado total da solução de ácido propiônico (90%) a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , com membrana de PVA/GA/PES.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

#### 4.3.1 Análise da conversão em propionato de benzila utilizando modulo de pervaporação acoplado ao reator

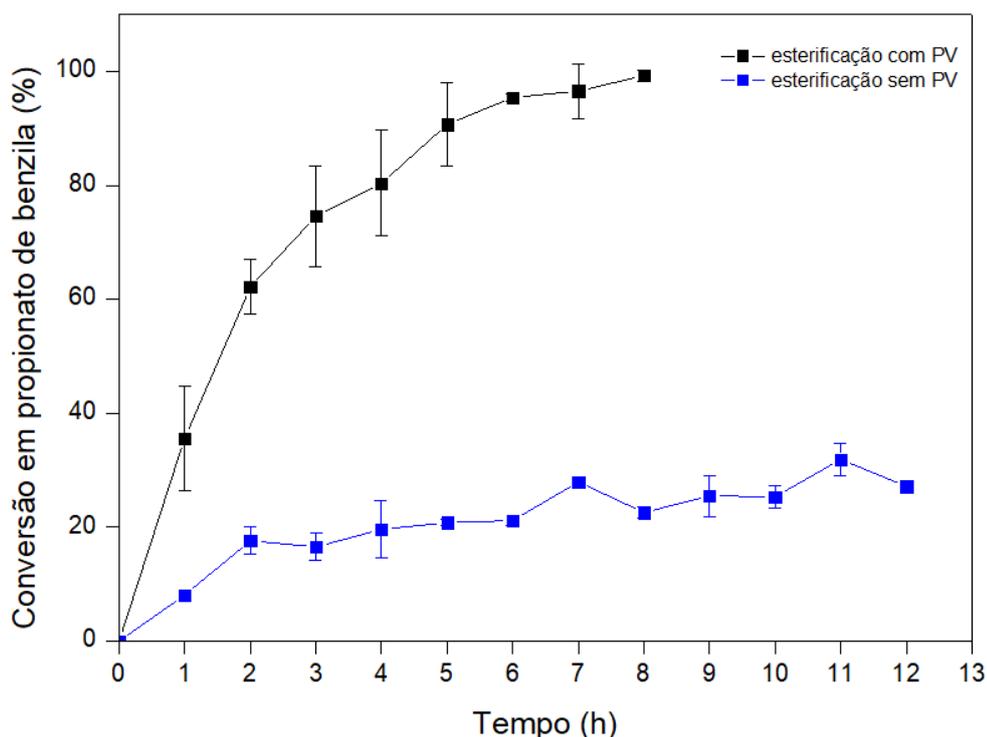
O desempenho da pervaporação foi analisado em relação ao fluxo e a seletividade. Um fluxo de  $60 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  e seletividade álcool benzílico/água de 0,05 foram encontrados, concordando com os trabalhos disponíveis na literatura que empregaram membrana de pervaporação de PVA na síntese de ésteres (CHANDANE, VISHAL S.; RATHOD; WASEWAR, 2017; KORKMAZ; SALT; DINCER, 2011). Valores baixos de seletividade para metanol/água podem ser atribuídos a maior difusão da água pela membrana. Os resultados para conversão em propionato de benzila vs tempo são apresentados na Figura 4.7. Pode-se observar conversão de 98% após 8 h e conversão de apenas 24% após 12 h em reator batelada sem pervaporação, grupo controle. Ao compararmos o ensaio realizado sem pervaporação com o ensaio realizado no capítulo 3, observamos uma redução na conversão de 73%. Essa diferença pode estar relacionada a limitações na transferência de massa durante as reações, visto que reator de maior volume foi utilizado, mantendo a agitação magnética. É conhecido na literatura a influência da velocidade da agitação na síntese de ésteres, baixa velocidade de agitação é responsável por uma interação ineficiente entre os reagentes (MUANRUKSA; KAEWKANNETRA, 2020). Além disso, uma agitação ineficiente é responsável pela formação de filme estagnado no fundo do reator resultando em uma baixa miscibilidade entre os reagentes e uma cinética lenta (KHAN et al., 2021). Para melhor visualização das considerações citadas e do efeito de uma agitação ineficiente na conversão em propionato de benzila foi realizado um ensaio sem agitação em reator de 10 mL, razão molar entre os reagentes 1:3,  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , 15,85% de catalisador ( $\text{massa}_{\text{catalisador}}:\text{massa}_{\text{ácido}}$ ) e 8h. Uma conversão de  $14,8 \pm 0,34$  foi encontrada. Assim, pode-se inferir que, para essas condições operacionais testadas, a agitação é um fator determinante na síntese do éster.

O uso de pervaporação com membranas hidrofílicas favorece o deslocamento do equilíbrio para a formação de produtos, uma vez que, quando a água é formada, como subproduto da reação, é rapidamente absorvida pela membrana, devido à afinidade com superfície do material (LI, YUEWEN *et al.*, 2019; NIGIZ, FILIZ UGUR; HILMIOGLU, 2016).

A menor conversão em propionato de benzila utilizando apenas peneira molecular pode estar relacionada à baixa velocidade de agitação do meio reacional, 300 rpm. A agitação é um importante parâmetro em reação de esterificação por influenciar na transferência de massa, e quando se utiliza menor velocidade a transferência de massa é limitada. Esse resultado está de

acordo com os estudos disponíveis na literatura sobre a influência da velocidade de agitação na síntese de ésteres (JAISWAL; RATHOD, 2021; NEETHU; SREENAVYA; SAKTHIVEL, 2021; SAHU; SAKTHIVEL, 2021). Por outro lado, quando o módulo de pervaporação é acoplado ao reator a recirculação promove maior agitação, favorecendo a transferência de massa entre os componentes.

Figura 4.7 Comparação da conversão em propionato de benzila obtida com e sem o uso da membrana e PVA/GA/PES, 70 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Em relatos disponíveis na literatura sobre a síntese de propionato de benzila conversões de 44% após 24 h de reação a 50 °C e razão molar 1:5 (ácido: álcool) utilizando lipases como biocatalisadores foi apresentado por Sá *et al.* (2018) e conversão de 70% a 80 °C em 6 h e Ambelyst-15 como catalisador em reator batelada foi relatada por Chandane, Vishal Suresh *et al.*, (2017). O resultado obtido por esse trabalho indica que o emprego da pervaporação acoplada ao reator favorece a síntese do éster. Isso pode estar relacionado à rápida e contínua remoção da água resultando em maior taxa na produção do produto desejado favorecido pelo deslocamento do equilíbrio (LI, WEIXING *et al.*, 2013, CASTRO-MUÑOZ *et al.*, 2018). A Tabela 4.2 apresenta os trabalhos disponíveis na literatura sobre a aplicação de pervaporação

na síntese de ésteres. Nestes estudos pode-se observar que o presente trabalho está alinhado aos dados disponíveis na literatura em relação à conversão obtida em tempo reacional de até 8 h.

A aplicação de membrana de pervaporação de PVA/GA/PES se apresentou como uma proposta promissora para a síntese de propionato de benzila em escala industrial, visto que, alta conversão foi obtida com baixa razão molar entre reagentes e condição reacional amena, parâmetros cruciais para aplicação em larga escala, devido baixo custo e menor geração de resíduos.

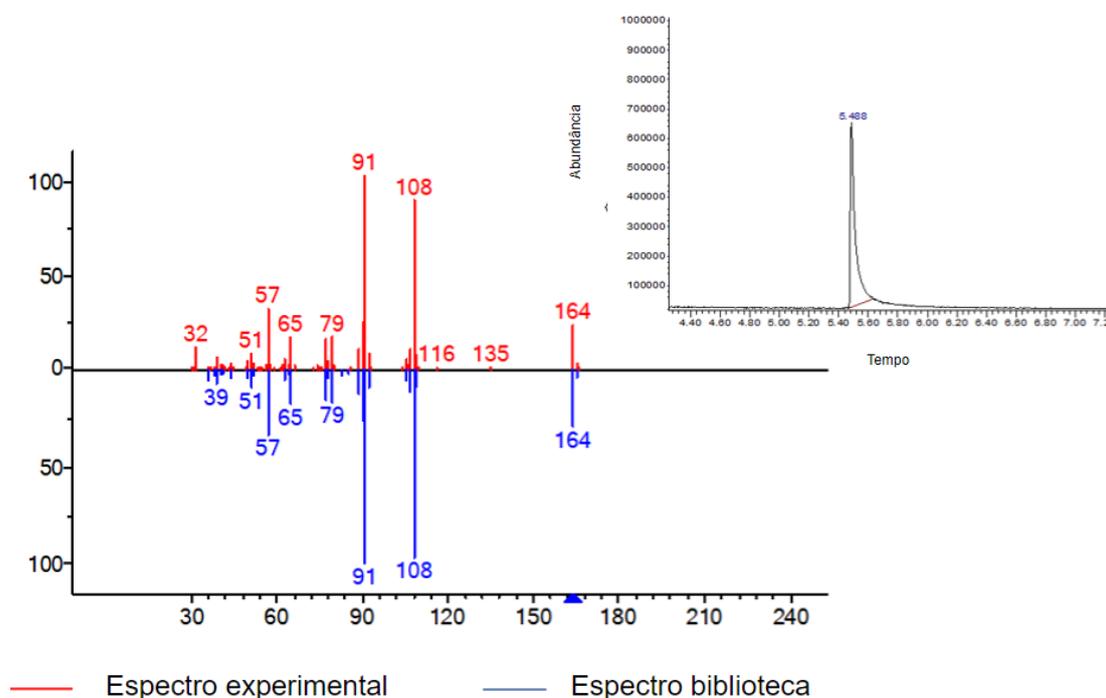
Tabela 4.1: Comparação dos estudos de produção de éster empregando reator integrado a sistema de pervaporação e membrana de PVA.

Produto	Membrana	Razão molar (ácido: álcool)	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Conversão (%)	Referência
Propionato de butila	PVA	1:3	7	80	80	Khudsange; Wasewar, (2017)
Propionato de isobutila	PVA	1:2	8	90	84	Chandane, Vishal S.; Rathod; Wasewar, (2016)
Acrilato de n-butila	Pervap 2201	1:4	6	85	92	Sert; Atalay, (2014)
Lactato de isobutila	PVA	1:3	6	80	90	Chandane, Vishal S.; Rathod; Wasewar, (2020)
Caproato de isobutila	PVA	1:5	5	90	95	Chandane, Vishal S.; Rathod; Wasewar, (2019)
Propionato de etila	PVA	1:3	7	70	89	Nigiz, Filiz Ugur, (2018)
Propionato de benzila	PVA	1:3	7	70	97	<b>Esse estudo</b>

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

A síntese do propionato de benzila foi confirmada por cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massas (GC-MS). O espectro de massas obtido possui 96% de semelhança com o espectro da Biblioteca NIST (Figura 4.8). O índice de retenção linear calculado (IRL) foi de 1261, está bem próximo do IRL encontrado na literatura para esse éster, 1257, (ADAMS, 2017). O espectro de massa referente aos fragmentos majoritários vs tempo de retenção é apresentado na Figura 4.7.

Figura 4.8. Espectro de massas do propionato de benzila sintetizado em reator integrado com sistema PV.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

#### 4.4. Conclusões parciais

Membrana densa de PVA reticulada com glutaraldeído em suporte de PES foi produzida, e apresentou aspecto uniforme e ausência de defeitos. Aplicação da membrana produzida na esterificação do ácido propiônico foi realizada com sucesso. Uma conversão de 98% foi obtida utilizando Amberlyst-15, relação molar ácido:álcool 1:3 a 70 °C em 7 horas foi obtido. O uso de membrana de pervaporação acoplada ao reator aumentou em 316% a conversão de ácido, comparado à reação em batelada utilizando apenas peneira molecular.

O fluxo e o fator seletividade para álcool benzílico/água de  $60 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  e 0,05 foram obtidos respectivamente, corroborando com trabalhos disponíveis na literatura na síntese de outros ésteres. A síntese do éster foi confirmada por cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massas (GC-MS) e o espectro obtido possui 96% de semelhança com o espectro da biblioteca NIST.

A aplicação da membrana de pervaporação de PVA favoreceu o deslocamento da reação, intensificando a formação de propionato de benzila. Estes resultados mostram que a integração de PV na síntese do éster é uma via promissora, uma vez que foi obtida conversão total do ácido utilizando condições reacionais amenas, por exemplo, razão molar entre reagentes 1:3,  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  e concentração de catalisador 15,85%, razão mássica de catalisador 15,85%, em relação ao ácido.

#### 4.5. REFERÊNCIAS

ADAMS, R. P. **IDENTIFICATION OF ESSENTIAL OIL COMPONENTS BY GAS CHROMATOGRAPHY/ MASS SPECTROMETRY**. 4.1ed. [S. l.: s. n.], 2017.

ARMAREGO, W. L. F.; CHRISTINA LI LIN CHAI. **Purification of Laboratory Chemicals**. [S. l.]: Elsevier, 2009. *E-book*. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/C20090265895>.

B. THORAT, G.; GUPTA, S.; MURTHY, Z. V. P. Synthesis, characterization and application of PVA/ionic liquid mixed matrix membranes for pervaporation dehydration of isopropanol. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 25, n. 10, p. 1402–1411, 2017. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1004954116312939>.

CASTRO-MUÑOZ, R. *et al.* Pervaporation-Assisted Esterification Reactions by Means of Mixed Matrix Membranes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 57, n. 47, p. 15998–16011, 2018.

CHANDANE, V. S. *et al.* Process optimization and kinetic modeling for esterification of propionic acid with benzyl alcohol on ion-exchange resin catalyst. **Korean Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 34, n. 4, p. 987–996, 2017. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s11814-017-0006-4>.

CHANDANE, V. S.; RATHOD, A. P.; WASEWAR, K. L. Coupling of in-situ pervaporation for the enhanced esterification of propionic acid with isobutyl alcohol over cenosphere based catalyst. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, [s. l.], v. 119, n. May, p. 16–24, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2017.05.015>.

CHANDANE, V. S.; RATHOD, A. P.; WASEWAR, K. L. Enhancement of esterification conversion using pervaporation membrane reactor. **Resource-Efficient Technologies**, [s. l.], v. 2, p. S47–S52, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.reffit.2016.10.008>.

CHANDANE, V. S.; RATHOD, A. P.; WASEWAR, K. L. Pervaporation Combined Esterification of Caproic Acid with Isobutyl Alcohol - Comparative Study of Conventional, In-situ and Ex-situ Reactor. **Chemical Engineering & Technology**, [s. l.], v. 440010, n. 5, p. 1–10, 2019.

CHANDANE, V. S.; RATHOD, A. P.; WASEWAR, K. L. Pervaporation Reactor for Enhanced Esterification of Lactic Acid and Isobutyl Alcohol. **Chemical Engineering & Technology**, [s. l.], v. 43, n. 2, p. 282–288, 2020. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ceat.201900153>.

JAISWAL, K. S.; RATHOD, V. K. Green synthesis of amyl levulinate using lipase in the solvent free system: Optimization, mechanism and thermodynamics studies. **Catalysis Today**,

[*s. l.*], v. 375, p. 120–131, 2021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586120304454>.

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

KANSE, N. G.; DAWANDE, S. D. Separation of Ethanol/Water (Azeotropic mixture) by Pervaporation using PVA Membrane. **Materials Today: Proceedings**, [*s. l.*], v. 4, n. 9, p. 10520–10523, 2017. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214785317312166>.

KHAN, Z. *et al.* Current developments in esterification reaction: A review on process and parameters. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [*s. l.*], v. 103, p. 80–101, 2021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1226086X2100410X>.

KHUDSANGE, C. R.; WASEWAR, K. L. Process intensification of esterification reaction for the production of propyl butyrate by pervaporation. **Resource-Efficient Technologies**, [*s. l.*], v. 3, n. 1, p. 88–93, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.reffit.2016.12.012>.

KORKMAZ, S.; SALT, Y.; DINCER, S. Esterification of Acetic Acid and Isobutanol in a Pervaporation Membrane Reactor Using Different Membranes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [*s. l.*], v. 50, n. 20, p. 11657–11666, 2011. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie200086h>.

KUJAWSKI, W.; ROSZAK, R. PERVAPORATIVE REMOVAL OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS FROM MULTICOMPONENT AQUEOUS MIXTURES. **Separation Science and Technology**, [*s. l.*], v. 37, n. 15, p. 3559–3575, 2002. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1081/SS-120014443>.

KUSMIYATI; SUSANTO, H. Fuel Grade Bioethanol Production from Iles-iles (*Amorphophaluscampanulatus*) Tuber. **Procedia Environmental Sciences**, [*s. l.*], v. 23, p. 199–206, 2015. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1878029615000328>.

LI, W. *et al.* Esterification of Acetic Acid and n -Propanol with Vapor Permeation Using NaA Zeolite Membrane. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [*s. l.*], v. 52, n. 19, p. 6336–6342, 2013. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie3031086>.

LI, Y. *et al.* Fabrication and modeling of catalytic membrane for removing water in esterification. **Journal of Membrane Science**, [*s. l.*], v. 579, n. February, p. 120–130, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.02.063>.

MUANRUKSA, P.; KAEWKANNETRA, P. Combination of fatty acids extraction and

- enzymatic esterification for biodiesel production using sludge palm oil as a low-cost substrate. **Renewable Energy**, [s. l.], v. 146, p. 901–906, 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S096014811931047X>.
- NÉEL, J. Pervaporation. In: NOBLE, R. D.; STERN, S. A. (org.). **Membrane Separations Technology: Principles and Applications**. 2. ed. [S. l.: s. n.], 1995. p. 145–204.
- NEETHU, P. P.; SREENAVYA, A.; SAKTHIVEL, A. Molybdate Stabilized Magnesium-Iron Hydrotalcite Materials: Potential Catalysts for Isoeugenol to Vanillin and Olefin Epoxidation. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 623, p. 118292, 2021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X21003069>.
- NIGIZ, F. U. A comparative study on the synthesis of ethyl propionate in a pervaporation membrane reactor. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, [s. l.], v. 128, n. December 2017, p. 173–179, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.04.030>.
- NIGIZ, F. U.; HILMIOGLU, N. D. Simultaneous separation performance of a catalytic membrane reactor for ethyl lactate production by using boric acid coated carboxymethyl cellulose membrane. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, [s. l.], v. 118, n. 2, p. 557–575, 2016. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s11144-016-0988-7>.
- QING, W. *et al.* Polymeric catalytically active membranes for reaction-separation coupling: A review. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 583, p. 118–138, 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738819301474>.
- SÁ, A. G. A. *et al.* Biocatalysis of aromatic benzyl-propionate ester by different immobilized lipases. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, [s. l.], v. 41, n. 5, p. 585–591, 2018. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s00449-018-1893-4>.
- SAHU, P.; SAKTHIVEL, A. Zeolite- $\beta$  based molecular sieves: A potential catalyst for esterification of biomass derived model compound levulinic acid. **Materials Science for Energy Technologies**, [s. l.], v. 4, p. 307–316, 2021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2589299121000343>.
- SCHNEIDER, C. A.; RASBAND, W. S.; ELICEIRI, K. W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. **Nature Methods**, [s. l.], v. 9, n. 7, p. 671–675, 2012. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/nmeth.2089>.
- SERT, E.; ATALAY, F. S. n-Butyl acrylate production by esterification of acrylic acid with n-butanol combined with pervaporation. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, [s. l.], v. 81, p. 41–47, 2014. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0255270114000865>.

- SUN, H. *et al.* PVA/SO42--AAO difunctional catalytic-pervaporation membranes: Preparation and characterization. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 241, p. 116739, 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586619354231>.
- WANG, Y. *et al.* Processing and engineering of pervaporation dehydration of ethylene glycol via dual-layer polybenzimidazole (PBI)/polyetherimide (PEI) membranes. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 378, n. 1–2, p. 339–350, 2011. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738811003577>.
- WU, H. *et al.* Integral PVA-PES Composite Membranes by Surface Segregation Method for Pervaporation Dehydration of Ethanol. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 19, n. 5, p. 855–862, 2011. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1004954111600657>.
- XIA, S. *et al.* Dehydration of ethyl acetate–water mixtures using PVA/ceramic composite pervaporation membrane. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 77, n. 1, p. 53–59, 2011. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586610004843>.
- ZHANG, S. *et al.* Pervaporation dehydration of binary and ternary mixtures of n-butyl acetate, n-butanol and water using PVA-CS blended membranes. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 173, p. 314–322, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2016.09.047>.
- ZHANG, Y. *et al.* TiO2-decorated NaA zeolite membranes with improved separation stability for pervaporation dehydration of N, N-Dimethylacetamide. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 634, p. 119398, 2021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037673882100346X>.

## 5. CONCLUSÕES

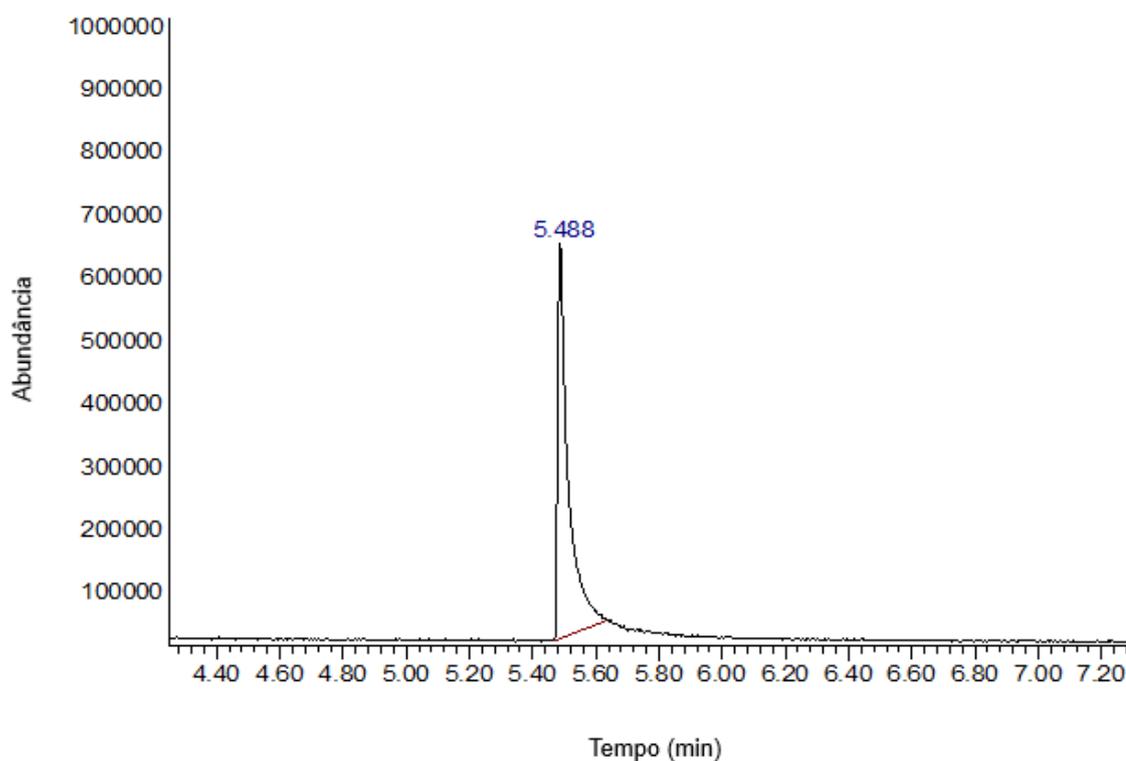
Nesse trabalho foi montmorilonita foi modificada com  $\text{Cu}^{2+}$  (MMT) e utilizada na síntese de propionato de benzila. O desempenho catalítico da argila foi comparado com o de uma resina comercial de troca iônica Amberlyst-15. A MMT modificada foi capaz de catalisar a reação, embora tenha fornecido baixa conversão (8%, com razão molar 1:3 (ácido:álcool), 15,85% , razão mássica de catalisador 15,85%, em relação ao ácido, 70 °C em 24 h). Mais estudos são necessários para otimizar o desempenho desse catalisador, como por exemplo proporcionar maior troca iônica entre o metal e a MMT aumentando assim a acidez de Lewis do material. A aplicação de Amberlyst-15 proporcionou conversões de 91% em 15 horas, sob mesmas condições reacionais amenas (com razão molar 1:3 (ácido:álcool), razão mássica de catalisador 15,85%, em relação ao ácido, 70 °C em 24 h). Este resultado se deve ao fato desta resina apresentar alta concentração de grupos sulfônicos fortemente ácidos.

Membrana de PVA reticulada com glutaraldeído e suporte de PES foi obtida e aplicada com sucesso na síntese de propionato de benzila utilizando Amberlyst-15 como catalisador. Um fluxo de  $50 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  e seletividade álcool benzílico/água de 0,05 foram os parâmetros de performace encontrados ao utilizar a membrana de pervaporação na síntese de propionato de benzila. Foi possível se obter conversão de ácido propiônico de 98% em 8 h, sob condição reacional amena (com razão molar 1:3 (ácido:álcool, razão mássica de catalisador 15,85%, em relação ao ácido, contrastando com 24% de conversão em um sistema reacional não integrado à PVA produção do éster foi confirmada por cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massas.

Os resultados obtidos mostram que a integração da pervaporação ao sistema reacional é tecnicamente viável em pequena escala, encorajando futuros estudos em escala piloto e que envolvam testes com condições reacionais ainda mais brandas, visando aumentar a economicidade do processo.

## 6. APÊNDICE A – IDENTIFICAÇÃO DO PROPIONATO DE BENZILA POR CROMATOGRAFIA GASOSA

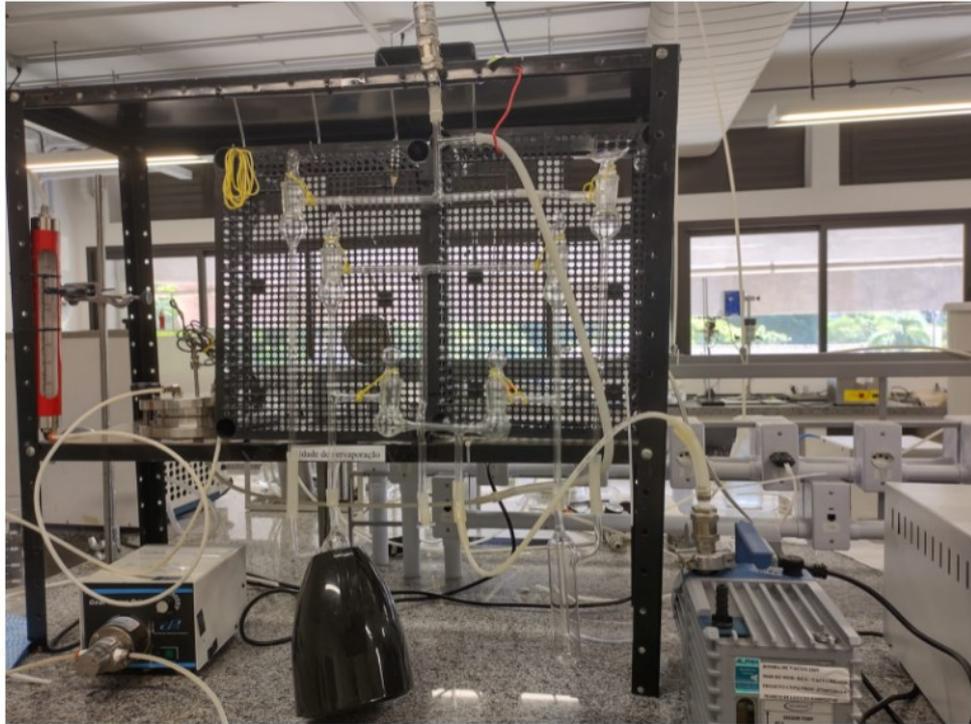
Figura 6.1. Cromatograma referente ao propionato de benzila obtido por razão molar 1:3 (ácido:álcool), concentração de catalisador 15,86% (mcatalisador:mácido) a 70 °C por 7 horas com sistema de pervaporação acoplado ao reator.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

## 6. APÊNDICE B – PLANTA DE BANCADA DE PERVAPORAÇÃO UTILIZADA DURANTE OS EXPERIMENTOS

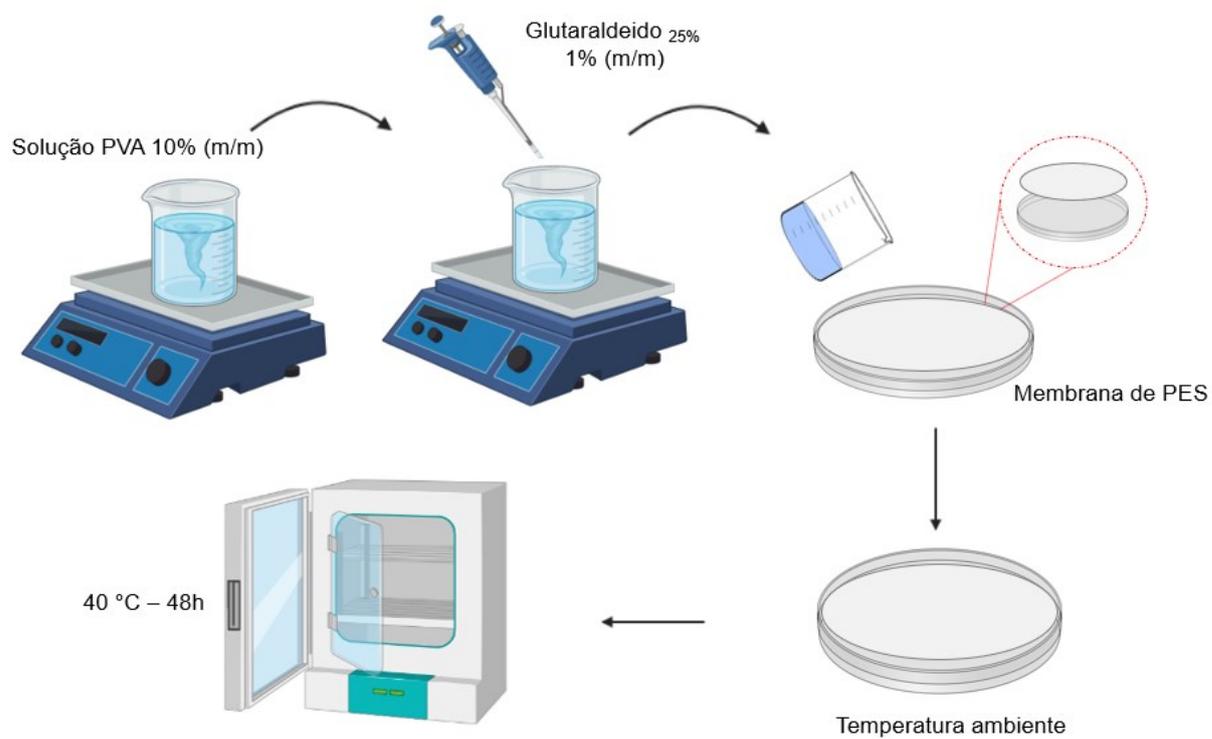
Figura 6.2. Aparato experimental utilizado no processo de pervaporação.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

## 6. APÊNDICE C – ETAPAS REPRESENTATIVAS PARA A SÍNTESE DA MEMBRANA

Figura 6.3. Esquema representativo da síntese da membrana de PVA reticulada com glutaraldeído e suportada com membrana comercial de PES.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021)