



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

BRUNO FERREIRA DOS SANTOS

**PRODUÇÃO SELETIVA DE ÁCIDO ACRÍLICO A PARTIR DA DESIDRATAÇÃO  
CATALÍTICA DO ÁCIDO LÁTICO EM SISTEMAS BATELADA HOMOGÊNEO E  
LEITO FIXO**

Recife

2018

BRUNO FERREIRA DOS SANTOS

**PRODUÇÃO SELETIVA DE ÁCIDO ACRÍLICO A PARTIR DA DESIDRATAÇÃO  
CATALÍTICA DO ÁCIDO LÁTICO EM SISTEMAS BATELADA HOMOGÊNEO E  
LEITO FIXO**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

**Área de concentração:** Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

**Orientador:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Nelson Medeiros de Lima Filho.

**Coorientador:** Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros.

Recife

2018

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Maria Luiza de Moura Ferreira, CRB-4 / 1469

S237p

Santos, Bruno Ferreira dos.

Produção seletiva de ácido acrílico a partir da desidratação catalítica do ácido láctico em sistemas batelada homogêneo e leito fixo / Bruno Ferreira dos Santos. - 2018.

105 folhas, il., tabs., abr. e sigl.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho.

Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2018.

Inclui Referências.

1. Engenharia Química. 2. Ácido láctico. 3. Desidratação catalítica. 4. Ácido acrílico. 5. Reator de leito fixo. I. Lima Filho, Nelson Medeiros de (Orientador). II. Medeiros, Eliane Bezerra de Moraes (Coorientadora). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2018-382

**BRUNO FERREIRA DOS SANTOS**

**PRODUÇÃO SELETIVA DE ÁCIDO ACRÍLICO A PARTIR DA DESIDRATAÇÃO  
CATALÍTICA DO ÁCIDO LÁTICO EM SISTEMAS BATELADA HOMOGÊNEO E  
LEITO FIXO**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 29 de agosto de 2018 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho (Orientador)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros (Coorientadora)  
Universidade Federal de Pernambuco - DEQ

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. César Augusto Moraes de Abreu (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco - DEQ

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Mohand Benachour (Examinadora Interna)  
Universidade Federal de Pernambuco - DEQ

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Irapuan Oliveira Pinheiro (Examinador Externo)  
Universidade de Pernambuco - ICB

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Sebastião José de Melo (Examinador Externo)  
Universidade Federal de Pernambuco – Antibióticos

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Sergio Lucena (Examinador Externo)  
Universidade Federal de Pernambuco – DEQ

## **Agradecimentos**

A Deus por tudo.

Ao meus pais e meu irmão Lucas pelo apoio e por continuarem acreditando em mim.

A minha irmã e meu cunhado, pelo apoio e momentos de descontração.

Ao meu orientador Professores Nelson e minha coorientadora Professora Eliane, pelo apoio e por acreditar em mim, mesmo eu tendo mudado de orientador no início do doutorado.

A Professores, técnicos e colegas de laboratório do LPC por sempre estarem dispostos a me ajudar na realização dos experimentos. Em especial, mestranda Delma, amiga e parceira de pesquisa que em momentos de dificuldade da pesquisa sempre estava disposta a me ajudar.

Ao PRH-28 pela bolsa fornecida.

Ao programa de pós-graduação de engenharia química da UFPE, pela oportunidade me dada.

Aos meus amigos, mesmo que não tenham contribuído diretamente para a pesquisa, mas são pessoas com as quais eu posso contar na vida e isso é algo que eu tenho agradecer sempre.

## RESUMO

O ácido acrílico é uma importante matéria-prima para a produção de diversos produtos e tem perspectiva de crescimento da sua demanda em torno de 5% por ano. Porém, a produção de ácido acrílico ainda está ligada diretamente à produção de petróleo. Há uma crescente tendência mundial de substituição de produtos oriundos do petróleo em produtos baseados em fontes renováveis. Logo, a desidratação do ácido láctico em ácido acrílico pode ser uma alternativa para a substituição do propeno que é proveniente do petróleo. O objetivo deste trabalho foi à obtenção de ácido acrílico através da desidratação do ácido láctico em sistema descontínuo e contínuo. Inicialmente, foram feitos ensaios em reator batelada nas seguintes temperaturas: 280°C (7 Mpa), 300°C (10 Mpa) e 320°C (13 Mpa). Sendo a temperatura de 300°C, a que proporcionou melhor resultado com rendimento em ácido acrílico igual a 24,7%. Nessa temperatura, foram realizados testes com adição de ácido sulfúrico e ácido fosfórico nas concentrações de 5, 10 e 20 mM. A adição do ácido fosfórico foi mais efetiva do que o ácido sulfúrico, onde se observou um aumento da conversão, rendimento em 2,3 – Pentadiona e acetaldeído. Entretanto, ambos os ácidos proporcionaram rendimento inferiores ao rendimento em ácido acrílico em comparação a reação sem adição de ácido. O maior rendimento em ácido acrílico obtido, para a reação com ácido fosfórico, foi igual a 19,7% para concentração igual a 5 mM. A modelagem matemática para a reação em batelada apresentou uma correlação com erro médio igual a 6,8% para a temperatura de 280°C. As caracterizações da hidroxiapatita sintetizada em laboratório usadas como catalisador mostraram que o material sintetizado consistia realmente de hidroxiapatita principalmente devido a composição química mostrada na fluorescência de raios-X e à comparação dos picos do espectro do IV e do difratograma de DRX entre as amostras e a literatura. Em sistema contínuo, foi observada a formação de coque no reator que este pode favorecer a produção de ácido acrílico provavelmente por diminuir a degradação do ácido láctico e do ácido acrílico, assim melhorando o rendimento da reação, onde os rendimentos em ácido acrílico com reator sem coque e o reator coqueado foram iguais a 9% e 51%, respectivamente, ambas com vazão do gás de arraste igual a 20 mL.min<sup>-1</sup>. No estudo do efeito da temperatura na reação, o aumento da temperatura alterou a vazão do gás de arraste ótima para 25 mL.min<sup>-1</sup>, o teste na temperatura de 380°C apresentou o maior valor de rendimento igual a 25,5%. Um estudo da temperatura de calcinação foi realizado nas temperaturas de 450°C, 550°C e 650°C, onde se observou que o aumento da temperatura de calcinação na hidroxiapatita de cálcio reduz a conversão e o rendimento em ácido acrílico. Em relação ao

rendimento em ácido acrílico, as temperaturas de calcinação de 450°C, 550°C e 650°C apresentaram valores iguais a 9%, 6,6% e 6,2%, respectivamente. O sistema de leito fixo possibilita a obtenção de rendimento em ácido acrílico maiores que o rendimento em sistema batelada.

**Palavras-Chave:** Ácido lático. Desidratação catalítica. Ácido acrílico. Reator de leito fixo. Reator batelada.

## ABSTRACT

Acrylic acid is an important raw material for the production of various products and has a prospect of growing its demand by around 5% per year. However, the production of acrylic acid is still directly linked to the production of oil. There is a growing worldwide trend of replacing petroleum products with products based on renewable sources. Therefore, the dehydration of lactic acid in acrylic acid may be an alternative to the substitution of propene that is derived from petroleum. The objective of this work was to obtain acrylic acid through the dehydration of lactic acid in a continuous and discontinuous system. Initially, testes in batch reactor were carried out at the following temperatures: 280°C (7 MPa), 300°C (10 MPa) and 320°C (13 MPa). The temperature chosen was 300 ° C, which the best result with an yield in acrylic acid of 24,7%. At this temperature, tests were carried out with addition of sulfuric acid and phosphoric acid at concentrations of 5, 10 and 20 mM. The addition of phosphoric acid was more effective than sulfuric acid, where an increase in conversion, 2,3 - Pentadione yield and acetaldehyde was observed. However, both acids provided yields less than the yield of acrylic acid compared to the reaction without addition of acid. The highest yield of acrylic acid obtained for the reaction with phosphoric acid was equal to 19.7% at concentration equal to 5 mM. The mathematical modeling for the batch reaction showed a correlation with mean error of 6,8% for the temperature of 280 ° C. The characterizations of the synthesized hydroxyapatite in laboratory used as catalyst showed that the synthesized material actually consisted of hydroxyapatite due to the chemical composition shown in the X-ray fluorescence and the comparison of the IR spectrum and the X-ray diffraction diffractogram between the samples and literature. In system continuous, the formation of coke in the reactor was observed that it can favor the production of acrylic acid probably by reducing the degradation of lactic acid and acrylic acid, thus improving the yield of the reaction, where the yields of acrylic acid with coke-free reactor and coked reactor were equal to 9% and 51%, respectively, both with drag gas flow of 20 mL.min<sup>-1</sup>. In the study of the effect of temperature on the reaction, the increase in temperature changed the flow of the optimum drag gas to 25 mL.min<sup>-1</sup>, the test at 380 ° C showed the highest yield value of 25,5%. A study of the calcination temperature was carried out at temperatures of 450 ° C, 550 ° C and 650 ° C, where it was observed that increasing the calcination temperature in the calcium hydroxyapatite reduces the conversion and the yield in acrylic acid. Regarding the acrylic acid yield, the calcination temperatures of 450 ° C, 550 ° C and 650 ° C presented values equal to 9%, 6,6% and 6,2%,

respectively. The fixed bed system makes it possible to obtain an acrylic acid yield higher than the yield in a batch system.

**Keywords:** Lactic acid. Dehydration Catalytic. Acrylic acid. Continuous reactor. Discontinuous reactor

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1 -</b>	Estrutura dos dois isômeros do ácido lático L(+) e D(-), respectivamente.....	19
<b>Figura 2 -</b>	Valores de exportação e importação de ácido lático no Brasil.....	20
<b>Figura 3 -</b>	Os principais produtos e suas respectivas reações de formação.....	21
<b>Figura 4 -</b>	Consumo mundial de ácido acrílico bruto.....	23
<b>Figura 5 -</b>	Distribuição da capacidade global de ácido acrílico (CAA) e ésteres acrilatos (CAE) entre as principais produtoras.....	24
<b>Figura 6 -</b>	Variação das importações e exportações do poli(ácido) acrílico.....	25
<b>Figura 7 -</b>	Evolução dos preços do ácido acrílico, propeno e ácido acrílico glacial com o tempo.....	26
<b>Figura 8 -</b>	Mecanismo de reação E1.....	34
<b>Figura 9 -</b>	Mecanismo de reação E2.....	34
<b>Figura 10 -</b>	Mecanismo de reação E1 <sub>CB</sub> .....	34
<b>Figura 11 -</b>	Primeiro mecanismo proposto para a desidratação do ácido lático.....	35
<b>Figura 12 -</b>	Segundo provável mecanismo proposto para a desidratação do ácido lático.....	35
<b>Figura 13 -</b>	Esquema reacional usado para cálculo das constantes cinética do ácido lático em altas temperaturas com água.....	36
<b>Figura 14 -</b>	Proposta do mecanismo de desidratação do ácido lático catalisada por água.....	36
<b>Figura 15 -</b>	Mecanismo proposto para a formação do 2,3-Pentadiona proveniente do ácido lático. (a) reação formato anidrido fosfórico carboxílico acíclico (b) reação formato anidrido cíclico.....	38
<b>Figura 16 -</b>	Mecanismo proposto para a desidratação de ácido lático em acrílico catalisada por hidroxiapatita.....	39
<b>Figura 17 -</b>	Mecanismo proposto para desidratação do ácido lático usando hidroxiapatita.....	39
<b>Figura 18 -</b>	Mecanismo proposto para descarbonilação do ácido lático usando hidroxiapatita.....	40
<b>Figura 19 -</b>	Reator modelo 4570 HP/HT utilizado para reações em batelada da desidratação do ácido lático.....	41
<b>Figura 20 -</b>	Preparação da hidroxiapatita de cálcio com auxílio de uma bomba seringa, pHmetro e agitação magnética.....	43
<b>Figura 21 -</b>	Reator de quartzo com poço para termopar, utilizado nos testes catalíticos. (a) Dimensões do reator; (b) Reator; (c) Detalhe do Leito útil; (d) Detalhe da placa porosa.....	44
<b>Figura 22 -</b>	Representação do sistema para a reação de desidratação do ácido lático em leito fixo.....	46
<b>Figura 23 -</b>	Conversão de ácido lático em água hidrotérmica em diferentes temperaturas. Condições: concentração inicial de ácido lático: 50 g.L <sup>-1</sup> ; agitação: 500 rpm.....	49
<b>Figura 24 -</b>	Rendimento de ácido acrílico em diferentes temperaturas. Condições: concentração inicial de ácido lático: 50 g.L <sup>-1</sup> ; agitação: 500 rpm.....	50
<b>Figura 25 -</b>	Seletividade de ácido acrílico em diferentes temperaturas. Condições: concentração inicial de ácido lático: 50 g.L <sup>-1</sup> ; agitação: 500 rpm.....	51

<b>Figura 26</b> -	Rendimento do ácido propanóico (a), acetaldeído (b) e 2,3-Pentadiona (c) em diferentes temperaturas. Condições: concentração inicial de ácido láctico: 50 g.L <sup>-1</sup> ; agitação: 500 rpm.....	53
<b>Figura 27</b> -	Conversão de ácido láctico com diferentes concentrações iniciais de ácido sulfúrico. Condições: concentração inicial de ácido láctico: 50 g.L <sup>-1</sup> ; agitação: 500 rpm; temperatura: 300°C; pressão de vapor: 10 MPa.....	56
<b>Figura 28</b> -	Rendimento de ácido acrílico com diferentes concentrações iniciais de ácido sulfúrico. Condições: concentração inicial de ácido láctico: 50 g.L <sup>-1</sup> ; agitação: 500 rpm; temperatura: 300°C; pressão de vapor: 10 MPa.....	56
<b>Figura 29</b> -	Seletividade de ácido acrílico com diferentes concentrações iniciais de ácido sulfúrico. Condições: concentração inicial de ácido láctico: 50 g.L <sup>-1</sup> ; agitação: 500 rpm; temperatura: 300°C; pressão de vapor: 10 MPa.....	57
<b>Figura 30</b> -	Rendimento do ácido propanóico (a), acetaldeído (b) e 2,3-Pentadiona (c), com diferentes concentrações iniciais de ácido sulfúrico. Condições: concentração inicial de ácido láctico: 50 g.L <sup>-1</sup> ; agitação de 500 rpm; temperatura a 300°C; pressão de vapor: 10 MPa.....	59
<b>Figura 31</b> -	Conversão de ácido láctico com diferentes concentrações iniciais de ácido fosfórico. Condições: concentração inicial de ácido láctico: 50 g.L <sup>-1</sup> ; agitação: 500 rpm; temperatura a 300°C; pressão de vapor de 10 MPa.....	61
<b>Figura 32</b> -	Rendimento de ácido acrílico com diferentes concentrações iniciais de ácido fosfórico. Condições: concentração inicial de ácido láctico: 50 g.L <sup>-1</sup> ; agitação: 500 rpm; temperatura: 300°C; pressão de vapor: 10 MPa.....	61
<b>Figura 33</b> -	Seletividade de ácido acrílico com diferentes concentrações iniciais de ácido fosfórico. Condições: concentração inicial de ácido láctico: 50 g.L <sup>-1</sup> ; agitação: 500 rpm; temperatura: 300°C; pressão de vapor: 10 MPa.....	62
<b>Figura 34</b> -	Rendimento do ácido propanóico (a), acetaldeído (b) e 2,3-Pentadiona (c), com diferentes concentrações iniciais de ácido fosfórico. Condições: concentração inicial de ácido láctico: 50 g.L <sup>-1</sup> ; agitação: 500 rpm; temperatura: 300°C; pressão de vapor: 10 MPa...	63
<b>Figura 35</b> -	Modelo proposto utilizado para o desenvolvimento da modelagem cinética baseado no modelo proposto no trabalho de Aida <i>et al.</i> (2009).....	68
<b>Figura 36</b> -	Perfil de concentração dos dados experimentais (símbolos) e da modelagem (linha) no tempo.....	69
<b>Figura 37</b> -	Análise térmica gravimétrica da hidroxiapatita de cálcio calcinada a 450°C (a), 550°C (b) e 650°C (c).....	71
<b>Figura 38</b> -	Espectro de infravermelho da hidroxiapatita calcinada a: 450°C(a), 550°C (b) e 650°C (c).....	73
<b>Figura 39</b> -	Difratograma de DRX das amostras de Hidroxiapatita calcinada a 450°C, 550°C e 650°C.....	76

<b>Figura 40 -</b>	Conversão de ácido láctico na ausência do catalisador para diferentes temperaturas. Condições: concentração inicial de ácido láctico: 400 g.L <sup>-1</sup> ; vazão da fase líquida: 1,2 mL.h <sup>-1</sup> ; vazão do gás de arraste: 20mL.min <sup>-1</sup> ; Coleta da amostra: 9 horas de reação.....	78
<b>Figura 41 -</b>	Rendimento em ácido acrílico (a), ácido propanóico (b), acetaldeído (c) e 2,3-Pentadiona (d) com reator sem catalisador para diferentes temperaturas. Condições: concentração inicial de ácido láctico: 400 g.L <sup>-1</sup> ; vazão da fase líquida: 1,2 mL.h <sup>-1</sup> ; vazão do gás de arraste: 20mL.min <sup>-1</sup> ; Coleta da amostra: 9 horas de reação.....	79
<b>Figura 42 -</b>	Conversão de ácido láctico a diferentes vazões de gás de arraste. Condições: concentração inicial de ácido láctico: 400 g.L <sup>-1</sup> ; massa de catalisador: 0,25g; vazão da fase líquida: 1,2 mL.h <sup>-1</sup> ; temperatura: 350°C; Coleta da amostra: entre 9 e 10 horas de reação.....	81
<b>Figura 43 -</b>	Rendimento em ácido acrílico (a), ácido propanóico (b), acetaldeído (c) e 2,3-Pentadiona (d) com diferentes vazões de gás de arraste. Condições: concentração inicial de ácido láctico: 400 g.L <sup>-1</sup> ; massa de catalisador: 0,25g; vazão da fase líquida: 1,2 mL.h <sup>-1</sup> .....	82
<b>Figura 44 -</b>	Conversão do ácido láctico para diferentes temperaturas e diferentes vazões do gás de arraste. Condições: concentração inicial de ácido láctico: 400 g.L <sup>-1</sup> ; massa de catalisador: 0,25g; vazão da fase líquida: 1,2 mL.h <sup>-1</sup> ; temperatura: 350°C; Coleta da amostra: 9 horas de reação.....	85
<b>Figura 45 -</b>	Rendimento em ácido acrílico (a), ácido propanóico (b), acetaldeído (c) e 2,3-Pentadiona (d) com diferentes vazões de gás de arraste. Condições: concentração inicial de ácido láctico: 400 g.L <sup>-1</sup> ; massa de catalisador: 0,25g; vazão da fase líquida: 1,2 mL.h <sup>-1</sup> ; Coleta da amostra: 9 horas de reação.....	86
<b>Figura 46 -</b>	Conversão de ácido láctico com reator coqueado e sem coque para diferentes vazões de gás de arraste. Condições: concentração inicial de ácido láctico: 400 g.L <sup>-1</sup> ; massa de catalisador: 0,25g; vazão da fase líquida: 1,2 mL.h <sup>-1</sup> ; temperatura: 350°C; Coleta da amostra: 9 horas.....	89
<b>Figura 47 -</b>	Rendimento em ácido acrílico (a), ácido propanóico (b), acetaldeído (c) e 2,3-Pentadiona (d) com diferentes vazões de gás de arraste para o reator coqueado e reator sem coque. Condições: concentração inicial de ácido láctico: 400 g.L <sup>-1</sup> ; massa de catalisador: 0,25g; Temperatura: 350°C; vazão da fase líquida: 1,2 mL.h <sup>-1</sup> ; Coleta da amostra: 9 horas de reação.....	90
<b>Figura 48 -</b>	Conversão de ácido láctico em função das diferentes temperaturas de calcinação usada. Condições: concentração inicial de ácido láctico: 400 g.L <sup>-1</sup> ; massa de catalisador: 0,25g; vazão da fase líquida: 1,2 mL.h <sup>-1</sup> ; vazão do gás de arraste: 20mL.min <sup>-1</sup> ; Temperatura: 350°C; Coleta da amostra: 9 horas de reação.....	94
<b>Figura 49 -</b>	Rendimento em ácido acrílico com variação da temperatura de calcinação da hidroxiapatita de cálcio: (a), ácido propanóico (b), acetaldeído (c) e 2,3-Pentadiona (d) com reator sem catalisador para diferentes temperaturas. Condições: concentração inicial de ácido láctico: 400 g.L <sup>-1</sup> ; massa de catalisador: 0,25g; vazão da fase líquida: 1,2 mL.h <sup>-1</sup> ; vazão do gás de arraste: 20 mL.min <sup>-1</sup> ; Coleta da amostra: 9 horas de reação.....	95

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1 -</b>	Conversão e rendimento em ácido acrílico para diferentes catalisadores e sua temperatura ótima de reação de oxidação da acroleína em ácido acrílico.....	29
<b>Tabela 2 -</b>	Especificações do reator de quartzo.....	43
<b>Tabela 3 -</b>	Comparação dos resultados do tratamento hidrotérmico do ácido láctico. Condições: concentração inicial de ácido láctico: 50 g.L-1; rotação dos agitadores: 500 rpm; temperatura: 300°C; pressão de vapor: 10 Mpa.....	66
<b>Tabela 4 -</b>	Valores das constantes na modelagem.....	70
<b>Tabela 5 -</b>	Medida dos erros associados a cada componente na modelagem cinética e o erro médio da modelagem.....	70
<b>Tabela 6 -</b>	Descrição das bandas de absorção em destaque na Figura 36.....	75
<b>Tabela 7 -</b>	Resultados da caracterização da análise química da hidroxiapatita calcinada a 450°C, 550°C e 650°C.....	75

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AL	Ácido Lático
AA	Ácido Acrílico
AP	Ácido Propanóico
$C_1$	Acetaldeído mais a diferença pelo balanço de massa;
$C_{AL}$	Concentração de ácido lático ( $\text{mol.L}^{-1}$ );
$C_{AA}$	Concentração de ácido acrílico ( $\text{mol.L}^{-1}$ );
$C_{AP}$	Concentração de ácido propanóico ( $\text{mol.L}^{-1}$ );
$C_{C_1}$	Concentração do acetaldeído mais a diferença pelo balanço de massa ( $\text{mol.L}^{-1}$ );
CAA	Capacidade global de ácido acrílico;
CAE	Capacidade global de ésteres acrilatos;

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>16</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>18</b>
2.1	ÁCIDO LÁTICO.....	18
2.2	PRODUTOS OBTIDOS A PARTIR DO ÁCIDO LÁTICO.....	20
2.2.1	Acetaldeído.....	21
2.2.2	Ácido Propanóico.....	22
2.2.3	2,3-Pentadiona.....	22
2.3	ÁCIDO ACRÍLICO: CONCEITOS E APLICAÇÕES.....	22
2.3.1	Visão Geral do Mercado.....	23
2.4	ROTAS DE PRODUÇÃO DO ÁCIDO ACRÍLICO.....	26
2.4.1	Processo baseado no Acetileno.....	26
2.4.2	Hidrólise de Acrilonitrila.....	27
2.4.3.	Processo Ceteno.....	27
2.4.4	Processo Etileno de Cianohidrina.....	27
2.4.5	Oxidação do Propeno.....	28
2.5	DESIDRATAÇÃO DO ÁCIDO LÁTICO.....	29
2.6	MECANISMO DA DESIDRATAÇÃO DO ÁCIDO LÁTICO.....	33
2.6.1	Reação Homogênea.....	35
2.6.2	Fase Heterogênea.....	37
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>41</b>
3.1	REAGENTES.....	41
3.2	DESIDRATAÇÃO DO ÁCIDO LÁTICO EM BATELADA.....	41
3.2.1	Equipamento.....	41
3.2.2	Procedimento Experimental.....	42
3.3	DESIDRATAÇÃO DO ÁCIDO LÁTICO EM LEITO FIXO.....	42
3.3.1	Preparação da Hidroxiapatita de Cálcio.....	42
3.3.2	Reator.....	43
3.3.3	Caracterização da Hidroxiapatita.....	44
3.3.3.1	Análise termogravimétrica.....	44
3.3.3.2	Espectroscopia de infravermelho.....	45
3.3.3.3	Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva.....	45
3.3.3.4	Difração de Raio-X.....	45
3.3.4	Procedimento Experimental.....	46
3.4	PROCEDIMENTO ANALÍTICO.....	47
3.5	TRATAMENTO DE DADOS.....	48
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>49</b>
4.1	DESIDRATAÇÃO DO ÁCIDO LÁTICO EM REATOR BATELADA..	49
4.1.1	Reação sem a Adição de Ácidos.....	49
4.1.2	Reações com a Adição de Ácidos.....	55
4.1.2.1	Ácido Sulfúrico.....	55
4.1.2.2	Ácido fosfórico.....	60
4.1.2.3	Comparação de Resultados.....	65
4.2	MODELAGEM CINÉTICA.....	67
4.2.1	Mecanismo Proposto e Cinética da Reação.....	68
4.2.2	Determinação dos Parâmetros Cinéticos .....	69
4.2.3	Avaliação Cinética.....	69

4.3	CARACTERIZAÇÃO DA HIDROXIAPATITA.....	71
4.3.1	Análise termogravimétrica.....	71
4.3.2	Espectrofotometria de Infravermelho.....	73
4.3.3	Fluorescência de Raio-X.....	75
4.3.4	Difração de Raio-X.....	76
4.4	REAÇÃO EM SISTEMA CONTÍNUO.....	77
4.4.1	Avaliação Reacional Contínua na Ausência de Catalisador.....	77
4.4.2	Influência da Vazão do Gás de Arraste em Presença de Catalisador.	81
4.4.3	Estudo do Efeito da Variação da Temperatura Associada a Variação da Vazão do Gás de Arraste.....	85
4.4.4	Efeito do Coqueamento no Reator em Presença de Catalisador.....	89
4.4.5	Teste da Variação da Temperatura de Calcinação.....	93
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	98
5.1	CONCLUSÕES.....	98
5.2	PERSPECTIVAS.....	99
	REFERÊNCIAS.....	100

## 1 INTRODUÇÃO

No início do século XIX, as produções de químicos eram baseadas essencialmente em fontes renováveis. A partir da década de 1850, começou a exploração do carvão e em 1940, o petróleo e gás natural ganhava cada vez mais importância, se tornando a principal matéria-prima hoje em dia (SZEDLACSEK, 2013). De acordo com o conselho mundial de energia, o petróleo é ainda responsável por 82% de toda energia produzida (GUPTA *et al.*, 2015).

A redução das reservas de petróleo, a crescente demanda por energia devido ao crescimento populacional e o aumento da preocupação com meio ambiente relacionados principalmente, aos gases do efeito estufa e o aquecimento global são alguns dos muitos problemas encontrados no uso de combustíveis fósseis (GUPTA *et al.*, 2015). A crescente utilização de matéria-prima renovável emerge como necessidade inevitável. Este tema tem atraído muitos cientistas para transformação de matérias-primas renováveis, como carboidratos (celulose, amido, etc.), em produtos que antes eram obtidos a partir de fontes não renováveis (FAN *et al.*, 2009).

A biomassa vegetal é produzida em grande quantidade (170 milhões de tonelada/ano) pela fotossíntese natural. Somente 3% de toda essa biomassa é utilizada para alimentação e aplicações não alimentares (SZEDLACSEK, 2013). Isso é um desperdício do potencial da biomassa para obtenção de químicos. Dois exemplos já aplicados no mundo é o biodiesel e o bioetanol.

Outro exemplo de matéria prima que pode dar origem a vários produtos químicos é o ácido láctico, composto que atualmente é produzido pela fermentação de carboidratos. O ácido láctico é um composto versátil, um dos ácidos orgânicos mais importantes e são extensamente usados em diversas áreas: alimentação, farmacêutico, têxtil, entre outras. O ácido láctico tem chamado à atenção de diversos cientistas e pesquisadores devido seu baixo custo de produção (oriundo da fermentação de fontes renováveis como a glicose) e em sua estrutura molecular possui um grupo hidroxila e um grupo carboxílico, o que o torna suscetível a diversos ataques químico (FAN *et al.*, 2009). Os dois principais produtos químicos produzidos a partir do ácido láctico que são bastante estudados: o poli (ácido) láctico e o ácido acrílico. O poli(ácido) láctico é um polímero biodegradável que pode possuir amplas aplicações como plásticos, produtos agrícolas e também pode ser usado em sutura. O ácido acrílico pode ser produzido a partir da desidratação do ácido láctico e é um produto bastante comercializado sendo um dos 25 químicos orgânicos mais produzidos no mundo com crescente demanda. Suas aplicações estão diretamente ligadas a produção de polímero superabsorvente, muito utilizado em

fraldas, e na produção de acrilatos para diversas aplicações, tais como: tintas, polímeros, detergentes, entre outros. O ácido acrílico é amplamente utilizado na indústria química, na fabricação de plásticos, revestimentos, adesivos, entre outros.

Atualmente, a produção é conseguida pela oxidação do propileno, uma olefina derivada do petróleo, e pela oxidação da acroleína, um dos produtos da desidratação do glicerol. Porém, também pode ser obtido a partir da conversão direta do glicerol. A transformação direta do glicerol em ácido acrílico traz uma simplificação do processo. Em geral, utiliza-se uma mistura de catalisadores ácidos e de oxidação para se conseguir obter esse produto. No entanto, a seletividade destes catalisadores ao ácido acrílico ainda é baixa (DELEPLANQUE *et al.*, 2010).

A produção do ácido acrílico a partir do ácido láctico envolve processos com potencial para serem competitivos, e têm atraído muitos cientistas para o seu desenvolvimento seguindo a rota da desidratação e redução, respectivamente. Para a viabilidade econômica é importante, além dos processos, ter-se ácido láctico a preços também competitivos.

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo geral estudar desidratação do ácido láctico para produção do ácido acrílico por processo hidrotérmico em reator batelada com ou sem uso de catalisadores homogêneos e em reator de leito fixo em sistema contínuo.

Sendo os objetivos específicos:

- Estudar o comportamento da reação de desidratação do ácido láctico em batelada somente com água.
- Estudar o comportamento da reação de desidratação em batelada sendo levemente acidificados por ácido sulfúrico e ácido fosfórico.
- Modelagem cinética da reação em batelada sem adição de ácido para determinação dos parâmetros cinéticos do modelo proposto.
- Estudar o efeito da vazão, temperatura e o estado do reator quanto a presença de coque na reação de desidratação do ácido láctico em reator de leito fixo.
- Estudar o efeito da temperatura de calcinação na hidroxiapatita de cálcio produzida e usada como catalisador na desidratação do ácido láctico.
- Determinar as condições operacionais ótimas para obtenção do maior valor de conversão e maior rendimento em ácido acrílico na reação de desidratação em reator de leito fixo.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir é apresentada uma revisão bibliográfica a cerca da desidratação catalítica do ácido láctico.

### 2.1 ÁCIDO LÁCTICO

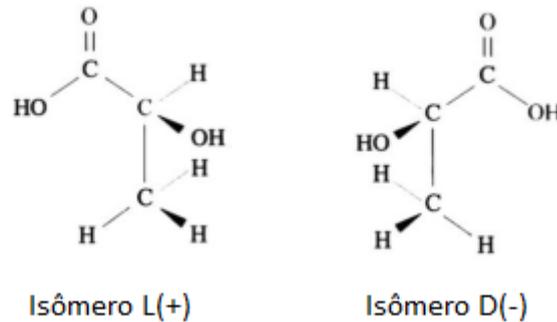
O ácido láctico foi inicialmente descoberto por Carl W. Scheele em 1780 com suas pesquisas relacionadas ao leite talhado (RAZALI e ABIDULLAH, 2017). Ácido láctico foi o nome dado por Lavosier em 1989, quando o associou como sendo um componente do leite. Posteriormente em 1857, Pasteur descobriu que era um composto associado ao metabolismo de muitos seres vivos (JAIMES, 2013). A produção de ácido láctico comercial começou em 1881, pelo cientista francês Edmond Frémy usando a fermentação como técnica para a sua produção, sendo a fermentação até hoje, o principal meio de produção de ácido láctico comercial. (SANTOS, 2014)

O ácido láctico (também conhecido por ácido 2-hidroxiopropanóico,) é um ácido alfa-hidroxi simples, com fórmula molecular  $C_3H_6O_3$ , sendo o mais encontrado na natureza. As principais propriedades físico-químicas são: considerado um ácido fraco, miscível em água, um líquido viscoso a temperatura ambiente, baixo ponto de fusão ( $-53^{\circ}C$ ) e ponto de ebulição de  $122^{\circ}C$  a 2kPa, porém quando aquecido a pressão atmosférica tem como consequência uma rápida decomposição térmica em monóxido de carbono e dióxido de carbono (CHEN, 2011; RAZALI e ABIDULLAH, 2017).

Além das propriedades citadas acima, tem-se que o ácido láctico em solução aquosa apresenta uma tendência a se polimerizar. Essa tendência é aumentada com altas concentrações de ácido láctico e altas temperaturas. Em concentrações abaixo de 20% a temperatura ambiente, foi observada pouca formação de oligômeros. (VU *et al.*, 2005)

O ácido láctico é uma molécula que apresenta um grupo carboxila e um grupo hidroxila ligado a um carbono quiral (o segundo carbono), existindo sob a forma de dois isômeros óticos ou estereoisômeros: o ácido láctico L(+) e o ácido láctico D(-) (SANTOS, 2014), como mostrado na Figura 1.

**Figura 1** - Estrutura dos dois isômeros do ácido lático L(+) e D(-), respectivamente.



Fonte: Santos (2014).

Apesar de ambas as formas terem propriedades físicas e químicas iguais, o isômero L-ácido lático é aceito como uma substância segura para o consumo humano. No corpo humano ocorre em pequenas concentrações no sangue, nos músculos de homens e animais, tendo um aumento de sua produção, após atividade física intensa. O isômero D-ácido lático ao ser consumido não é metabolizado pelos animais, causando acidose e descalcificação (LOPES, 2008).

De forma geral, a obtenção de ácido lático pode ser por duas rotas: a síntese química e pela fermentação. Pela via química, o ácido lático é produzido pela reação do acetaldeído (atualmente, o acetaldeído é um produto obtido pela indústria petroquímica) com o cianeto de hidrogênio e posteriormente, com ácido sulfúrico e metanol. Esta rota é de baixo custo em comparação à fermentação, porém o produto formado é uma mistura racêmica dos dois isômeros, o que torna caro sua separação. Pela via fermentativa, o ácido lático é obtido através da fermentação de carboidratos fermentáveis (principalmente fontes renováveis, por exemplo: cana-de-açúcar, beterraba, etc.), sendo que dependendo do microrganismo usado pode produzir qual um dos isômeros (MARTINEZ *et al.*, 2013; JAIMES, 2013).

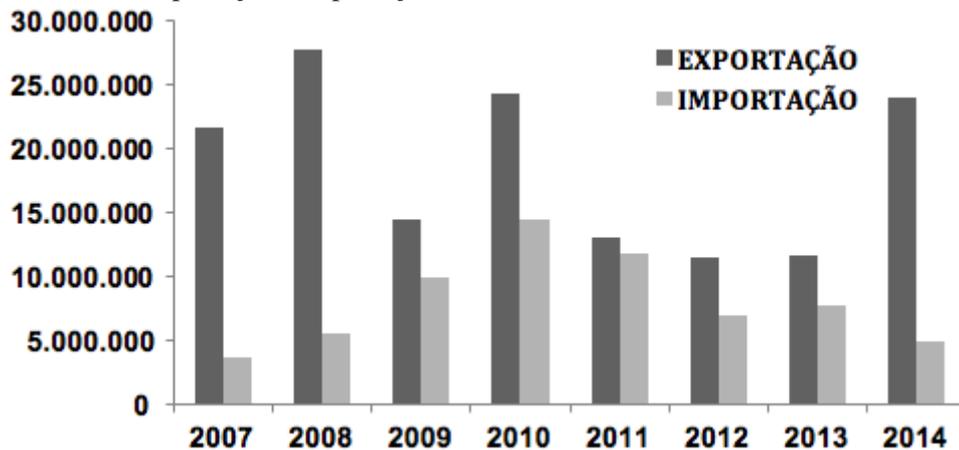
Além desses, pode-se falar também sobre o processo hidrotérmico de conversão do glicerol em ácido lático. O glicerol tem se tornando um problema devido a intensa produção como co-produto da produção de biodiesel. Uma das rotas para melhor retorno financeiro do biodiesel é a transformação do glicerol em ácido lático e conseqüentemente, em ácido acrílico. Esta rota tem sido bastante estudada na literatura (RAZALI e ABIDULLAH, 2017).

O ácido lático é amplamente utilizado em vários segmentos: na indústria de alimentos que consome aproximadamente 85% do ácido lático produzido no mundo (como acidificante, conservante e inibidor bacteriano), na indústria de cosméticos (como hidratante),

no setor têxtil (como mordente, são substâncias utilizadas para fixar os corantes na fibra), na indústria de alimento (como regulador de pH no leite), etc. Além disso, pode ser usado como matéria-prima para a produção de diversos químicos, entre eles podemos destacar o poliácido láctico (PLA) e o ácido acrílico. O PLA está em intenso estudo para aplicações médicas principalmente como material para sutura de ferimentos (RAZALI e ABIDULLAH, 2017; DATTA e HENRY, 2006).

A Figura 2 apresenta os valores de exportação e de importação de ácido láctico no Brasil, podendo-se observar uma grande oferta e que esse excedente é usado nas exportações, o qual, vem crescendo nos últimos anos. Porém, o ácido acrílico é um produto com maior valor agregado que pode ser usado para trazer maior retorno financeiro.

**Figura 2** - Valores de exportação e importação de ácido láctico no Brasil.

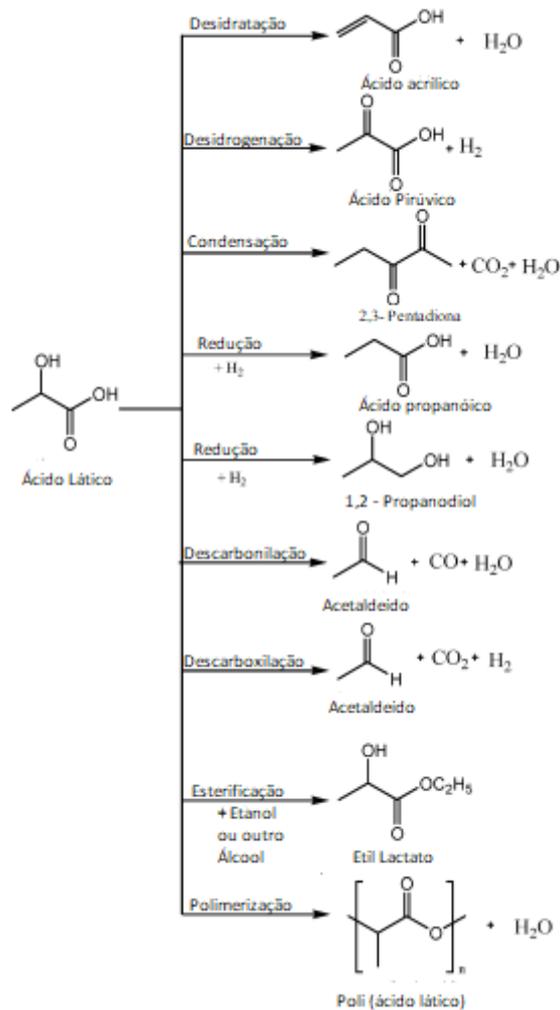


Fonte: Benevenuti e Pereira, 2016.

## 2.2 PRODUTOS OBTIDOS A PARTIR DO ÁCIDO LÁCTICO

Devido à presença de um grupo álcool e um grupo carboxílico, a molécula de ácido láctico oferece novas possibilidades para produção de diversos produtos químicos. As reações estudadas são: desidratação, desidrogenação, condensação, redução, esterificação e polimerização (Figura 3).

**Figura 3** - Os principais produtos e suas respectivas reações de formação.



Fonte: Adaptado de máki-Arvela, *et al.*, 2014.

Em seguida, serão apresentados com mais detalhes, os produtos (e suas reações) que juntamente com a desidratação de ácido láctico a ácido acrílico também ocorrem, eles: ácido propanoico, acetaldeído e 2,3-Pentadiona. Para o ácido acrílico será desenvolvida uma seção primária.

### 2.2.1 Acetaldeído

O acetaldeído pode ser formado a partir do ácido láctico por duas rotas: descarboxilação e desidrogenação, como mostrado na Figura 3. A formação de acetaldeído é a principal reação em competição com a desidratação e sendo que a adição de íons fosfato nos catalisadores inibi estas reações (GUNTER *et al.*, 1995). A produção de acetaldeído por ácido láctico ainda é pouco investigado, sendo a maior parte dos estudos em artigos voltada à produção de ácido acrílico (SAD *et al.*, 2017). O acetaldeído é uma matéria-prima para a produção de diversos produtos químicos, tais como: bases de piridina, ácido peracético, pentaeritritol, butilenoglicol e cloral (TANG *et al.*, 2015).

Tang *et al.* (2015) estudaram o uso de espinélio aluminato de magnésio variando os sais percussores para a sua obtenção. Os melhores resultados foram 100% de conversão e 87,5% de seletividade.

### **2.2.2 Ácido Propanóico**

O ácido propanoico é produzido pela redução do ácido láctico, sendo o hidrogênio oriundo da reação de descarboxilação. Apesar de se apresentar em quantidades relevantes na reação de desidratação do ácido acrílico não foi encontrada por este autor sobre a produção de ácido propanóico a partir do ácido láctico. O ácido propanóico apresenta várias aplicações, tais como: produção de perfumes, herbicidas, plásticos de celulose (FAN; ZHOU; ZHU, 2009).

### **2.2.3 2,3 - Pentadiona**

O 2,3 – Pentadiona pode ser produzido a partir de hidroxiacetona ou paraldeído ou por recuperação de resíduos lácteos sendo usado principalmente como aromatizante (FAN; ZHOU; ZHU, 2009). Os artigos relacionados a produção de 2,3-pentadiona também estão correlacionados com a produção de ácido acrílico.

Zhang *et al.*(2015) estudaram a obtenção de 2,3 – pentadiona suportados em SBA-15 e sílica impregnada de  $\text{NaNO}_3$  com rendimento máximo de 25% de 2,3- pentadiona e 44% de ácido acrílico.

## **2.3 ÁCIDO ACRÍLICO: CONCEITOS E APLICAÇÕES**

O ácido acrílico ou ácido 2-propenóico ( $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ ) é um ácido orgânico insaturado que em temperatura ambiente é um líquido, inflamável, coloração transparente, com odor acre (irritante), forma agulhas cristalinas quando solidificado (temperaturas abaixo de  $13^\circ\text{C}$ ), é bastante reativo consigo mesmo e com outros produtos, se polimerizam sobre efeito de calor, luz e peróxido, é altamente miscível em solventes como água, álcool, ésteres, etc. O ácido acrílico devido à sua alta reatividade para se polimerizar é adicionado hidroquinona ou seus monometil éter para inibir a polimerização. A polimerização do ácido acrílico consigo mesmo e a reação com outros produtos são exotérmicas e se a polimerização ocorrer sem o devido controle pode causar acidentes, por isso se deve ter cuidado no seu manuseio (Basic Acrylic Monomer Manufacturers, Inc, 2013)

O uso do ácido acrílico é diverso, uma das suas aplicações mais importantes é a incorporação de percentual variável do monômero acrilato em muitas formulações de polímeros e copolímeros de látex, plásticos e sistemas reticulares. A presença do acrilato modifica a estrutura do polímero agregando características diferentes, tais como aderência,

durabilidade, dureza, resistência ao calor e temperatura de transição vítrea. Neste segmento, pode-se destacar revestimento de superfície, tintas, têxteis, adesivos e plásticos (OHARA *et al.*, 2012). Um exemplo de como a mudança de monômero de acrilato pode mudar a característica de um plástico, é o uso de monômero de cadeia pequena (exemplo: acrilato de metila) que produz polímeros mais frágeis, enquanto que monômeros de cadeia maior (ex.: acrilato de 2-etilhexila) confere mais maciez e flexibilidade (IHS Markit, 2017).

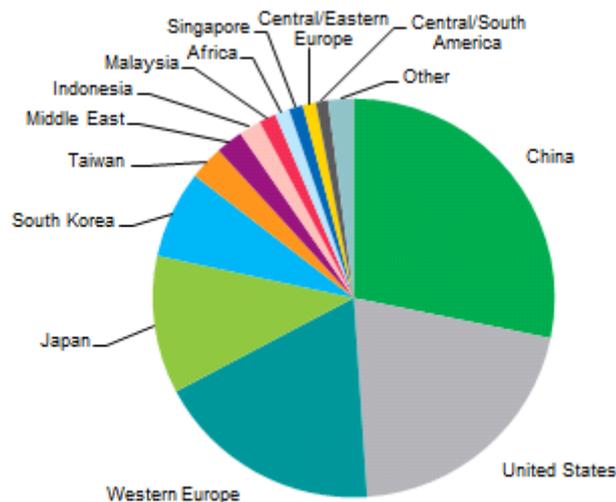
O ácido poliacrílico e copolímeros podem ser aplicados em detergentes, espessantes, floculantes e superabsorvente, inclusive este polímero é usado principalmente em fraldas descartáveis. (OHARA *et al.*, 2012; IHS MARKIT, 2017).

### 2.3.1 Visão geral do mercado

O ácido acrílico é um importante produto petroquímico servindo como matéria-prima para produção de diversos outros produtos químicos. Devido a crescente demanda de ácido acrílico no mundo, sendo classificado na posição 25 na lista de produtos químicos orgânicos mais comercializados no mundo (XU; ZHU; CHEN, 2011).

Na indústria, o ácido acrílico é comercializado na sua forma pura ou na forma de ésteres, a esse grupo é dado o nome de acrilatos (Ohara *et al.*, 2012). O ácido acrílico é um produto que possui alta demanda mundial. Em 2011, a produção global foi de 5,32 milhões de toneladas/ano e a produção de seus ésteres foi de 4,776 milhões de toneladas/ano, sendo os Estados Unidos, Japão, China e Europa responsáveis pelo consumo de 88,42% de ácido acrílico e 81,4% dos ésteres (Research in china, 2012). Em seguidas, são mostrados os principais países consumidores de ácido acrílico no ano 2016 (Figura 4).

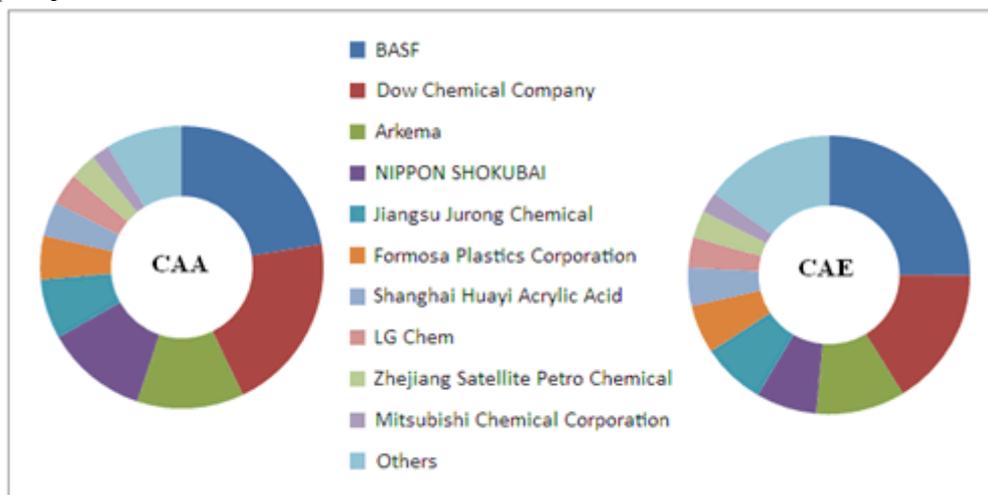
**Figura 4** - Consumo mundial de ácido acrílico bruto.



Fonte: IHS Markit, 2017.

A tecnologia de produção de ácido acrílico está concentrada em 10 empresas, são elas: Basf, Dow chemical, Arkema, Nippon Shokuban, Formosa Plastics Corporation, Mitsubishi Chemical Corporation , LG Chem, Zhejiang Satellite Petro Chemical Co. Ltd., Shanghai Huayi Acrylic Acid Co., Ltd. and Jiangsu Jurong Chemical Co., Ltd., juntas produzem cerca de 91% de todo ácido acrílico produzido e 84% de estéres acrílicos, sendo as três últimas localizadas na china. Na Figura 5 é apresentada a distribuição da produção de ácido acrílico e de estéres acrílicos pelas empresas (Research in china, 2012).

**Figura 5** - Distribuição da capacidade global de ácido acrílico (CAA) e ésteres acrilatos (CAE) entre as principais produtoras.



Fonte: Research in china, 2012.

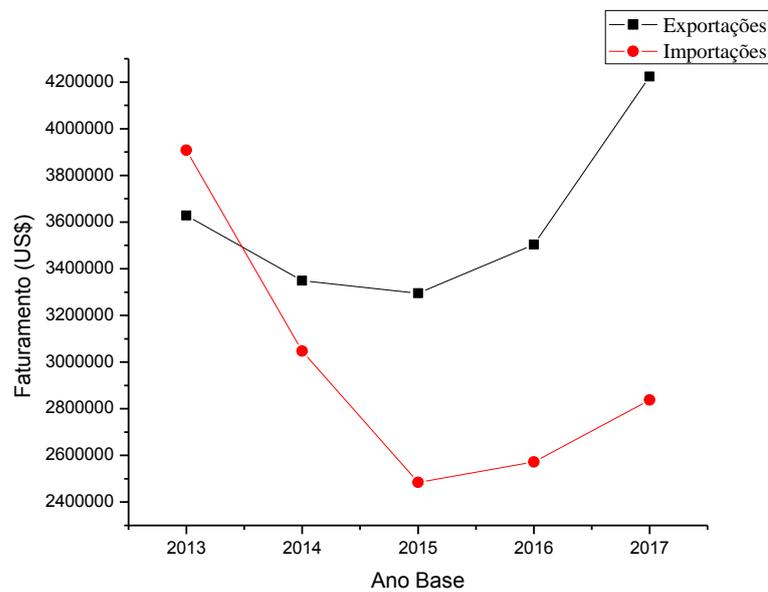
De todo ácido acrílico produzido, cerca de 55% é usado na fabricação de seus estéres e outros 45% são concentrados na forma de ácido acrílico glacial (98,5-99%), sendo que desses 45% restantes, 79% é usado na fabricação do polímero superabsorvente (SAPs) (IHS Markit, 2017).

O crescimento da demanda de ácido acrílico é estimado em torno de 4,5% por ano no período entre 2016-2021. Sendo impulsionado principalmente pela crescente demanda do polímero superabsorvente, cerca 5,5% e para os esterés, a estimativa é que seja de 4%, ambos para o período de 2016-2021 (IHS Markit, 2017).

Neste cenário, o Brasil era importador de ácido acrílico, mas visualizando uma crescente demanda por ácido acrílico, a Petrobras fez uma parceria com a Dow Brasil e Elekeiroz, para realizar um estudo de viabilidade técnica e econômica para a implantação de uma planta em Minas Gerais em 2005 (UOL, 2015). Porém, a planta não foi construída e em 2011, a BASF anuncia a construção de uma planta de produção de ácido acrílico no polo de

Camaçari e em junho de 2015 é inaugurado o complexo acrílico com perspectiva de produção de 160 mil toneladas/ano (BASF, 2015). O impacto da construção do complexo acrílico pode ser observado na Figura 6, onde se observa a evolução com o tempo das exportações e importações do poli(ácido) acrílico entre os anos 2013-2017. Pode-se notar que posteriormente a 2015 se observa um aumento das exportações e diminuição das importações, este fato, provavelmente, deve ser devido à produção do complexo acrílico em Camaçari.

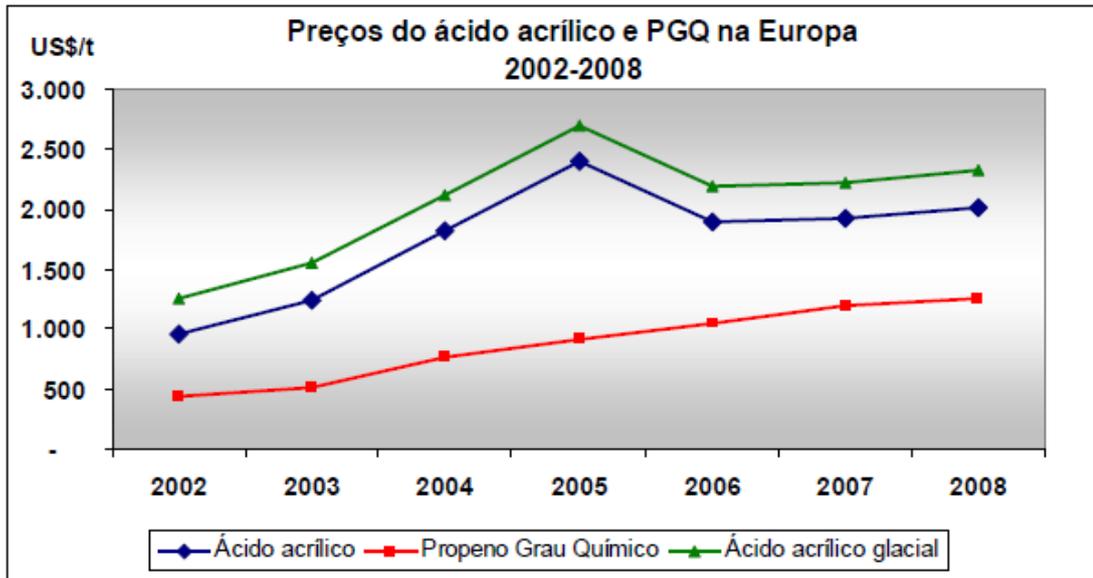
**Figura 6** - Variação das importações e exportações do poli(ácido) acrílico.



Fonte: Alice web.

A produção de ácido acrílico hoje é a partir do propeno, sendo este um derivado do petróleo. Logo, existe uma dependência do preço do ácido acrílico ao preço do propeno, como se pode ser observado na Figura 7:

**Figura 7** - Evolução dos preços do ácido acrílico, propeno e ácido acrílico glacial com o tempo.



Fonte: Bello, 2008.

Além disso, o propeno é matéria-prima para diversos outros produtos, o mais famoso é polipropileno (PP). Logo, uma matéria-prima diferente do propeno pode diminuir os custos agregados à produção do ácido acrílico e além disso, a produção via ácido láctico é ecologicamente correta, já que este é produzido a partir de fontes renováveis.

## 2.4 ROTAS DE PRODUÇÃO DO ÁCIDO ACRÍLICO

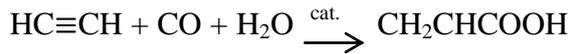
O ácido acrílico atualmente é produzido pela rota da oxidação do propeno, mas anteriormente a esta rota, existiram outras rotas de produção que foram abandonadas. Em seguida serão apresentadas algumas rotas alternativas de produção do ácido acrílico.

### 2.4.1 Processo baseado no acetileno

Esse processo foi desenvolvido na Alemanha durante a década 30, sendo desenvolvido de duas formas diferentes: A primeira consiste da reação à pressão atmosférica e 40°C com ácido clorídrico, água (caso se quisesse produzir um éster poderia ser substituído por um álcool) e níquel tetracarbonilo (OHARA *et al.*, 2012). A reação global é mostrada a seguir:



A segunda forma é a alta pressão e alta temperatura, com 14 MPa e 200°C, com brometo de níquel (NiBr<sub>2</sub>) e brometo de cobre (CuBr<sub>2</sub>) como catalisadores.



Ambas as rotas foram abandonadas, principalmente, devido à toxicidade e a corrosividade do tetracarbonilo de níquel e o alto custo do acetileno (OHARA *et al.*, 2012; BESHOURI e GARCIA, 1997). A Basf abandonou esse processo em 1995.

#### 2.4.2 Hidrólise de acrilonitrila

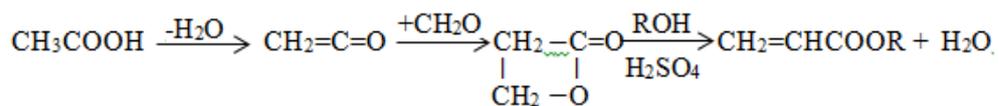
A hidrólise ácida da acrilonitrila ocorre em elevadas temperaturas (200–300°C), esta reação ocorre em meio ácido, geralmente se usava o ácido sulfúrico (WITTCOFF; REUBEN; PLOTKIN, 2013). A acrilonitrila é hidratada a acrilamida e, posteriormente, hidratada a ácido acrílico, a amônia liberada é recuperada, em geral, na forma do sal  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  (OHARA *et al.*, 2012).



Esta foi abandonada devido aos baixos rendimentos e a grande quantidade do resíduo formado (OHARA *et al.*, 2012).

#### 2.4.3 Processo Ceteno

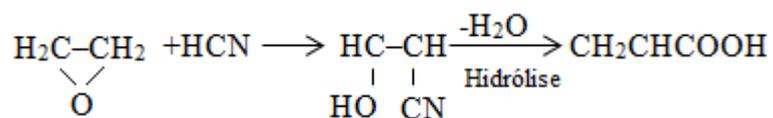
Neste processo, o ácido acético ou acetona é pirolisado em ceteno que reage com o formaldeído formando o  $\beta$ -propiolactona, em seguida, era hidrolisada em presença de ácido (sulfúrico ou fosfórico, geralmente) e reagia com água ou álcool para produzir o ácido acrílico ou éster do álcool utilizado. Conforme a seguinte reação:



O processo não chegou a ser muito utilizado devido ao excesso de etapas e toxicidade da  $\beta$ -propiolactona (WITTCOFF; REUBEN; PLOTKIN, 2013).

#### 2.4.4 Processo etileno de cianohidrina

O óxido de eteno, produzido a partir do eteno, reage com o cianeto de hidrogênio formando o etileno de cianohidrina, então ao mesmo tempo é desidratada e hidrolisada a ácido acrílico, na presença de ácido sulfúrico (WITTCOFF; REUBEN; PLOTKIN, 2013). Conforme a seguinte reação:



Essa rota foi abandonada devido aos perigos do manuseio do cianeto de hidrogênio e o resíduo de  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  gerado com produto (OHARA *et al.*, 2012).

#### 2.4.5 Oxidação do propeno

Esta é a rota atualmente utilizada. Neste processo, o propeno é oxidado a acroleína e posteriormente, oxidado a ácido acrílico em presença de catalisador metálico. Estas reações, em geral, são feitas em reator de leito fluidizado com injeção de vapor com objetivo de diminuir o diferencial de temperatura dentro do reator e reduzir a formação de coque na superfície do catalisador. (FOO *et al.*, 2017). Este processo pode ser feito em um único estágio ou dois estágios, o processo em dois estágios é mais usado devido o maior rendimento do que o de 1 estágio (OHARA *et al.*, 2012).

Quando dividido em 2 estágios, temos que no primeiro estágio, a oxidação do propeno a acroleína, é feita através do uso de catalisadores metálicos baseados em óxidos metálicos multicomponentes, tendo o molibdato de bismuto como componente principal, substituindo parte do molibdato em outros metais para melhora da conversão e seletividade (GETSOIAN e BELL, 2013, ZHAI *et al.*, 2016; CUI *et al.*, 2014), o catalisador mais usado é o  $\text{Fe}_4\text{BiW}_2\text{Mo}_{10}\text{Si}_{1,35}\text{K}_{0,6}$  a  $320^\circ\text{C}$  com conversão de 98% e seletividade de 96% (WITTCOFF; REUBEN; PLOTKIN, 2013). Além da acroleína, outros produtos podem ser formados, entre eles podemos destacar: óxido de propeno, acetona e o próprio ácido acrílico, dependendo das condições das reações e dos catalisadores usados (LIU, MOHAMED e SAUER, 2014; CUI *et al.*, 2014). A reação química que ocorre no primeiro estágio e seu respectivo calor de entalpia estão a seguir:



O segundo estágio é a oxidação da acroleína em ácido acrílico, também baseada no uso de catalisadores metálicos só que agora são baseados em óxidos mistos de Molibdênio (Mo), Vanádio (V) e tungstênio (W) (JEKEWITZ *et al.*, 2012). A reação química é mostrada abaixo e seu respectivo calor de entalpia.



Os produtos da primeira reação são diretamente adicionados ao segundo reator sem purificação, onde é feito em reator de leito fluidizado com injeção de vapor com objetivo de reduzir os pontos quentes dentro do reator, reduzir a formação de coque na superfície do catalisador e aumentar a seletividade em ácido acrílico (FOO *et al.*, 2017 e JEKEWITZ *et al.*,

2012). Os catalisadores usados nessa etapa apresentam uma maior variedade e possuem altos rendimentos e alta seletividade, como mostrado na Tabela 1.

**Tabela 1** - Conversão e rendimento em ácido acrílico para diferentes catalisadores e sua temperatura ótima de reação de oxidação da acroleína em ácido acrílico.

Composição do catalisador sem oxigênio (suporte)	Temperatura (°C)	Conversão (%)	Rendimento (%)
$\text{Mo}_{12}\text{V}_{4,7}\text{W}_{1,1}\text{Cu}_{6,3}$	260	99	96
$\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1,2}$ ( $\text{SiO}_2$ )	240	98	87
$\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Mn}_3$	255	99	93
$\text{Mo}_{12}\text{V}_2\text{W}_2\text{Fe}_3$	230	99	91
$\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cu}_1\text{Sb}_6$	272	99	91
$\text{Mo}_{12}\text{V}_{4,6}\text{Cu}_{2,2}\text{W}_{2,4}\text{Cr}_{0,6}$ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	220	100	98
$\text{Mo}_{12}\text{V}_2(\text{Li}_2\text{SO}_4)_2$	300	99,8	92,4
$\text{Mo}_{12}\text{V}_{4,8}\text{Cu}_{2,2}\text{W}_{2,4}\text{Sr}_{0,5}$ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	255	100	97,5
$\text{Mo}_{12}\text{V}_{2,4}\text{Cu}_{0,24}$ ( $\text{SiC}$ )	290	99,5	94,8

Fonte: Ohara *et al.*, 2012.

## 2. 5 DESIDRATAÇÃO DO ÁCIDO LÁTICO

Neste tópico, será abordada a revisão dos resultados apresentados pela literatura para a reação de desidratação do ácido lático. A desidratação do ácido lático a ácido acrílico tem sido objetivo de várias pesquisas. Juntamente a desidratação ocorre a descarbonilação e descaboxilação formando o acetaldeído. Além disso, tem-se a formação de ácido propanóico e 2,3-pentadiona. Esta competição gera uma queda no rendimento de ácido acrílico produzido (GAO, MA e XU, 2011). O estudo da reação de desidratação do ácido acrílico é feito, em geral, em sistema contínuo com catalisadores heterogêneos (os mais frequentes são zeólitas e hidroxiapatita) e sistema com água supercrítica.

Inicialmente, serão apresentados trabalhos que usaram zeólitas como suporte e posteriormente, hidroxiapatita e então, baseado em água supercrítica.

Jie *et al.* (2010) estudaram a reação usando catalisadores de zeólitas NaY modificadas com lantânio ( $\text{La}^{3+}$ ) e bário ( $\text{Ba}^{2+}$ ) e diferentes técnicas de impregnação. O melhor resultado obtido foi a impregnação de lantânio seguida pela impregnação do bário com conversão de 100% e seletividade de 41% e que a impregnação em duas etapas aumentou o número de sítios ácidos e básicos médios, induzindo um melhor desempenho catalítico.

Em outro trabalho, Jie *et al.* (2011) publicaram um estudo usando o mesmo suporte zeólitas NaY e impregnado com diferentes metais alcalinos (Mg, Ca, Sr e Ba). O melhor resultado obtido foi com o bário (Ba) a 2%, conversão de 99,9% e seletividade de 44,6%, segundo os autores, isto se deve ao fato deste catalisador conter um maior número de sítios básicos médios.

Näfe *et al.* (2015) estudaram a desativação dos catalisadores de zeólitas impregnado com metais alcalinos e propôs que a desativação dos sítios ativos ocorre devido a formação de depósitos aglomerados de grupo carboxila e afirmaram ainda que o uso de zeólita Na-ZSM-5 reduziu esse acúmulo.

Sun *et al.* (2009) pesquisaram o efeito do potássio (K) com objetivo de aumentar a vida útil dos catalisadores de zeólitas NaY e seu efeito promotor no catalisador. Observaram que o catalisador de 2,8% K/NaY teve um aumento de 14,8% para 50% na seletividade em ácido acrílico. Comparando os catalisadores 3,5% K/NaY e NaY ambos após 22 horas de reação observaram que o catalisador NaY teve uma queda de 10% na conversão enquanto que 3,5K/NaY manteve sua conversão em 100% durante todo o tempo.

Yuan *et al.* (2015) estudaram o uso de zeólita ZSM-5 impregnado com metais alcalinos (Li, Na, K, Rb e Cs). O melhor resultado obtido foi KZSM-5 com 98% de conversão e 77% de seletividade em ácido acrílico, pois este apresentou efeito sinérgico entre os sítios ácidos e bases fracas.

Zhang *et al.* (2014) reportaram em seu trabalho o uso de zeólita SBA-15 e sílica impregnadas com  $\text{NaNO}_3$ . O melhor resultado foi 44,8% em rendimento de ácido acrílico como catalisador 23%  $\text{NaNO}_3$ /SBA-15 e ainda afirma que, o ácido láctico é transformado em lactato de sódio devido a ação  $\text{NaNO}_3$  que funciona como componente ativo para a reação.

A seguir, serão mostrados alguns trabalhos que envolvem o uso de hidroxiapatita como catalisadores para a reação de desidratação do ácido láctico.

Ghantani *et al.* (2013) publicaram um trabalho em que variaram a razão Ca/P na hidroxiapatita com valores de 1,3, 1,56 e 1,89. A melhor razão foi 1,3 com 90% de conversão

e 59% de seletividade. Além disso, testaram a variação de temperatura e observaram que há 375°C foi a temperatura ótima para a reação com 100% de conversão e 60% de seletividade. Através de uma análise IR, foi relatada a presença de lactato de cálcio que pode ser uma espécie intermediária durante a desidratação do ácido láctico em ácido acrílico.

Matsuura, Onda e Yanagisawa (2014) reportaram a inserção do sódio (Na), em parte, na estrutura da hidroxiapatita de cálcio. O melhor resultado obtido foi com a hidroxiapatita com razão Ca/P igual a 1,55 e massa do sódio na hidroxiapatita igual a 1,4% com valores de 90% de conversão e 78% de seletividade.

Em outra publicação, Matsuura *et al.* (2014) testaram hidroxiapatita com diferentes cátions ( $\text{Sr}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ ) e ânions ( $\text{VO}_4^{3-}$ ) em substituição ao cálcio e ao fosfato, respectivamente. Para os catalisadores com sítios mais ácidos foi relatada a formação de maiores concentrações de acetaldeído e ácido propanóico. Em catalisadores mais básicos, houve uma distribuição entre os produtos formados, mas os catalisadores com sítios ácidos-bases moderados apresentaram maior rendimento para a conversão do ácido láctico em ácido acrílico. A hidroxiapatita de cálcio e estrôncio apresentaram os melhores rendimentos 38 e 45%, respectivamente, sobre fluxo de Ar igual a 40 mL.min<sup>-1</sup>, 1 g de catalisador, 350°C e retirada da amostra após 6 horas de reação.

Yan *et al.* (2014) estudaram a variação da razão Ca/P (1,58-1,69) na hidroxiapatita e influência da temperatura de calcinação (360°C – 700°C) na atividade catalítica. Os autores concluíram que o aumento da razão Ca/P diminuíram a acidez superficial, área superficial e a conversão de ácido láctico, porém aumenta a seletividade em ácido acrílico. Entretanto o aumento da temperatura de calcinação diminui a seletividade em ácido acrílico. O melhor resultado foi obtido com a hidroxiapatita que possui razão Ca/P igual a 1,62 e menor temperatura de calcinação (360°C) com valores de 62% de seletividade e 73% de conversão nas condições de reação: 0,5g de catalisador, 360°C e coleta da amostra com 7 horas de reação.

Blanco *et al.* (2013) testaram uma série de compostos fosfatados de alcalinos terrosos para a reação de desidratação do ácido láctico. Foi observado que vários catalisadores apresentaram rendimentos próximos que podem indicar uma limitação cinética. O melhor resultado foi encontrado com  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  que apresentou rendimento igual a 55%.

Tang *et al.* (2014) reportaram o uso de fosfato de bário ( $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ba}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  e mistura 50:50 em massa (%)) para a obtenção de ácido acrílico. Os autores conseguiram uma

conversão de 99,7% de conversão e 75% de seletividade em ácido acrílico com o catalisador  $Ba_3(P_2O_7)_2$ .

Nas reações de desidratação catalisadas por água supercrítica, as principais reações são descarboxilação, descarbonilação e a desidratação, as reações de condensação e redução são mínimas (MOK e ANTAL, 1989). Na literatura não são encontrados muitos trabalhos a respeito da desidratação sobre água supercrítica, isso pode ser devido aos rendimentos apresentados serem menores em relação aos trabalhos com catalisadores heterogêneos. Abaixo serão tratados alguns trabalhos a respeito desse tema.

Mok e Antal (1989) realizaram testes variando o tempo de residência (28 - 195 s) e temperatura (325 – 500°C) em sistemas contínuos. Os autores relataram a presença de produtos não tradicionais encontrados neste tipo de reação como metano e eteno. Neste trabalho, ainda perceberam que a mudança de pH para ambiente mais ácidos ou básicos inibem a reação sendo que em pH neutro obtiveram seus melhores resultados. Além disso, os autores propõem 2 possíveis mecanismos de reação: no primeiro, envolve eliminação do tipo E2 (rotas apresentadas na Figura 9) iniciada pelo ataque do oxigênio do grupo carbonila em um hidrogênio do grupo metila e na segunda, ocorre a formação de um composto intermediário,  $\alpha$ -lactona, que rapidamente se desidrata em ácido acrílico. Sendo o melhor resultado obtido foi a 385°C com 60 s de tempo de residência e rendimento de 18%.

Lira e McCrackin (1993) estudaram a desidratação do ácido láctico em água quase supercrítica sobre pressões de 310 bar, temperatura 325-400°C e tempo de residência 25-110 s com catalisadores homogêneos (ácido fosfórico, hidróxido de sódio e fosfato dissódico de sódio ( $Na_2HPO_4$ )). Observaram que meio ácido ou básico inibem a formação de ácido acrílico e a adição de  $Na_2HPO_4$  melhorou o rendimento da reação. Os autores concluíram que a presença do sal suprimiu as reações concorrentes com a reação de desidratação e que o envelhecimento do reator após 60-70 horas diminuiu as reações de degradação.

Aida *et al.* (2009) investigaram a reação de desidratação com o uso de água supercrítica a 450°C, altas pressões (40 – 100MPa) e diferentes tempos de residência. Os autores relataram que a maior quantidade de produto formado foi de ácido acrílico e acetaldeído, aparecendo em menores proporções o ácido propanóico e ácido acético e concluíram que o aumento da densidade da água no sistema acarretou no aumento da velocidade de reação de desidratação. O melhor resultado obtido foi seletividade em ácido acrílico igual a 44% e conversão de 23%.

Com objetivo de melhorar a seletividade da desidratação, alguns autores estão investigando o uso de ésteres acrilatos na reação de desidratação. Uma explicação é que o ácido láctico possui 2 grupos funcionais bem ativos: a hidroxila (álcool) e o grupo carboxílico (ácido). Quando se usa o éster de acrilato, o grupo carboxílico é protegido pelo grupo ali ligado e a hidroxila se torna mais receptível ao ataque dos catalisadores (Li *et al.*, 2014).

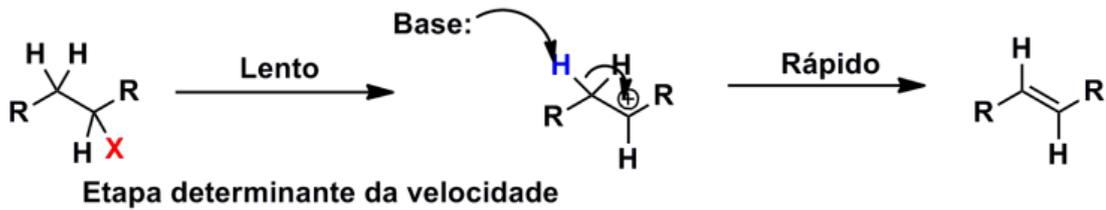
Murphy, Letterio e Xu (2016) estudaram o mecanismo de desidratação sobre catalisadores de NaY usando o metil lactato como substrato. Observaram que os sítios ácidos de Bronsted gerados *in-situ* auxiliado pela água são os principais locais para a via de desidratação quando estão na forma de lactato de sódio, enquanto que a via de descabonilação é favorecida quando o metil lactato não é dissociado. Estas etapas são similares para a desidratação do ácido láctico em ácido acrílico.

Li *et al.* (2014) reportaram o uso de zeólitas MCM-41 impregnadas com sais de fosfatos ( $K_2HPO_4$  e  $KH_2PO_4$ ) e sulfatos ( $Al_2(SO_4)_3$ ). O melhor resultado foi usando os sais  $K_2HPO_4$  e  $Al_2(SO_4)_3$  com conversão de 90 % e seletividade de 72% em ácido acrílico e acrilato de metila, na sua caracterização este catalisador não apresentou sítio ácidos fortes, baixa quantidade de sítios ácidos fracos e alta razão dos sítios ácidos Bronsted/Lewis, foi usado para explicar a razão da alta seletividade.

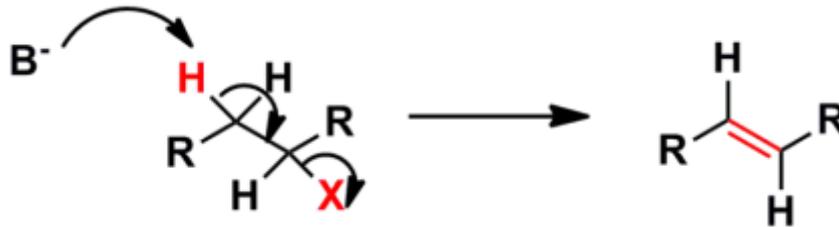
Blanco (2010) testou o uso de lactato de etila, pois este é mais estável termicamente que o ácido láctico. Os produtos desejados dessa reação são o acrilato de etila e o próprio ácido acrílico que pode ser produzido pela hidrólise do acrilato de etila. Em seu teste em branco, menos 6% do lactato de etila reagiu mostrando sua maior estabilidade do que o ácido láctico, o qual obteve degradação em torno de 40%. Na reação de desidratação (usando como catalisador hidroxiapatita de cálcio) com ácido láctico teve resultado de 85% de conversão e 22% de seletividade em ácido acrílico enquanto que o reagente lactato de etila foi obtido com conversão de 94% e seletividade em ácido acrílico e acrilato de etila igual a 36% e 27%, respectivamente.

## 2.6 MECANISMO DA DESIDRATAÇÃO DO ÁCIDO LÁCTICO

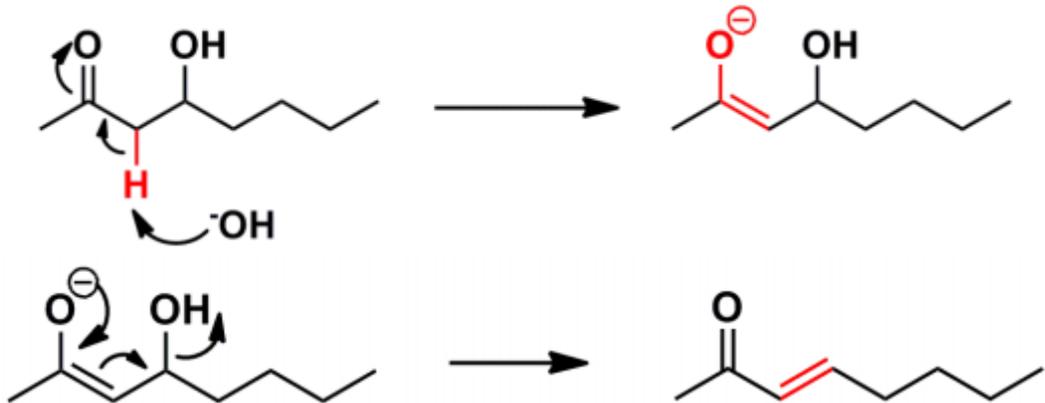
Segundo Brondani (2015), a reação de desidratação ocorre através de uma reação de eliminação. Para as reações de eliminação, dependendo das condições reacionais, são possíveis três rotas: E1, E1<sub>CB</sub> e E2. As rotas do mecanismo estão apresentadas nas Figuras 8, 9 e 10.

**Figura 8** - Mecanismo de reação E1.

Fonte: Brondani (2015).

**Figura 9** - Mecanismo de reação E2.

Fonte: Brondani (2015).

**Figura 10** - Mecanismo de reação E1<sub>CB</sub>.

Fonte: Brondani (2015).

Em relação a esses mecanismos podemos destacar que os mecanismos E1 e E1<sub>CB</sub> são observados em sólidos ácidos e básicos, enquanto que o mecanismo E2 é observado em sólidos anfóteros, ou seja, em locais ácidos e básicos.

Quando uma reação de eliminação ocorre, a estabilidade do produto formado pela reação de eliminação pode ser influenciada pela estabilidade das forças ácidos-bases do meio reacional que pode provocar reação de substituição.

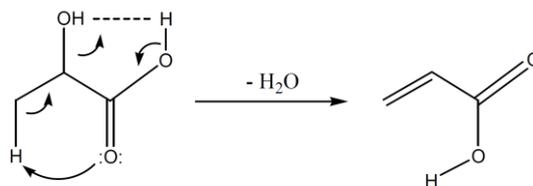
Aida *et al.* (2009) propõem que o mecanismo de desidratação do ácido láctico seja o mecanismo E1<sub>CB</sub> em seus testes realizados em altas pressões e altas temperaturas, entretanto o Zhang *et al.* (2010) propõem o mecanismo de reação correspondente a reação E2 para a desidratação em metil lactato sobre catalisadores de fosfatatos de sódio e Mok, Antal e Jones

(2009) também propõem o mecanismo E2 para desidratação do ácido láctico em água supercrítica.

### 2.6.1 Reação Homogênea

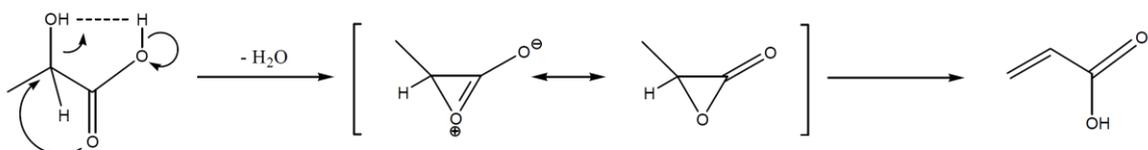
Mok, Antal e Jones (1989) inferiram que a formação de ácido acrílico não é catalisada por um ácido ou uma base, esses compostos apenas inibem a reação. O melhor rendimento foi alcançado com pH neutro, ou seja, a reação seria puramente intramolecular. Nessa pesquisa ainda foram propostos dois prováveis mecanismos de reação. No primeiro (Figura 11), envolve uma eliminação do Tipo E2 iniciada pelo ataque do oxigênio do grupo carbonila em um hidrogênio do grupo metila. No segundo mecanismo (Figura 12), supõe-se que é formado um composto intermediário,  $\alpha$ -lactona, que rapidamente se desidrata em ácido acrílico que consiste de uma transferência intramolecular para a formação do intermediário.

**Figura 11** - Primeiro mecanismo proposto para a desidratação do ácido láctico.



Fonte: Szedlacsek (2013).

**Figura 12** - Segundo provável mecanismo proposto para a desidratação do ácido láctico.



Fonte: Szedlacsek (2013).

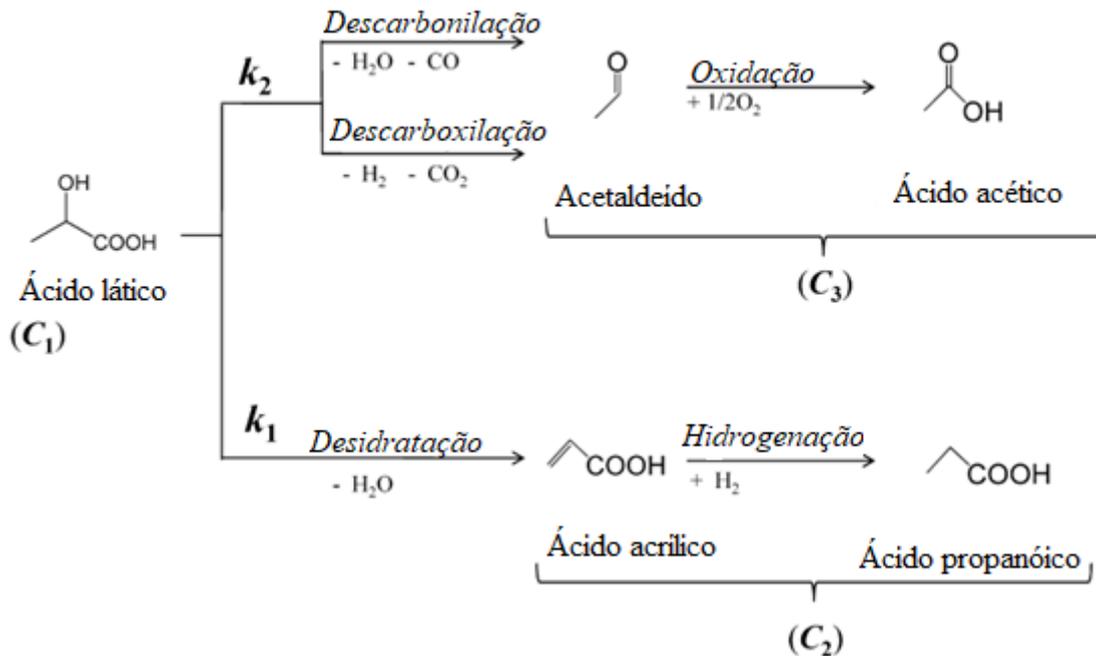
Para os autores, o segundo mecanismo é o mais provável, pois foi observado que em pH neutro obtiveram os melhores rendimentos em ácido acrílico.

Entretanto Lira e McCrackin (1993) contradizem os resultados de Mok, Antal e Jones (1989), onde concluíram que a reação em pH ácido ou básico inibem a formação de ácido acrílico e a adição de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  melhorou o rendimento da reação.

Aida *et al.* 2009 propõem um mecanismo mais simplificado para a reação de desidratação do ácido láctico em ácido acrílico, representado pela Figura 13. O mecanismo consiste da desidratação do ácido láctico em ácido acrílico e da hidrogenação do mesmo para ácido propanóico, além disso, temos a combinação da descarbonilação e descarboxilação em uma

única etapa para formação de acetaldeído e a possível oxidação do acetaldeído em ácido acético.

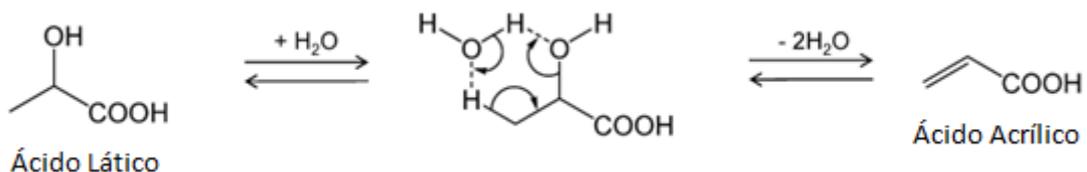
**Figura 13** - Esquema reacional usado para cálculo das constantes cinética do ácido láctico em altas temperaturas com água.



Adaptado: Aida *et al.* (2009).

Além disso, foi observado que o aumento na densidade da água no sistema ocasionou no aumento da velocidade de reação de desidratação, isto é, diferentemente do que Mok, Antal e Jones (1989) haviam proposto o mecanismo reacional de desidratação não é intramolecular, a reação é catalisada pela água. Desta forma, Aida *et al.* (2009) propuseram um novo mecanismo (Figura 14) no qual a água participa diretamente do processo, através da formação de um estado de transição em forma de anel com seis membros, ou seja, ao aumentar a densidade de água no processo, eleva-se a quantidade de moléculas de água no sistema e, assim, o processo de desidratação torna-se mais eficiente.

**Figura 14** - Proposta do mecanismo de desidratação do ácido láctico catalisada por água.



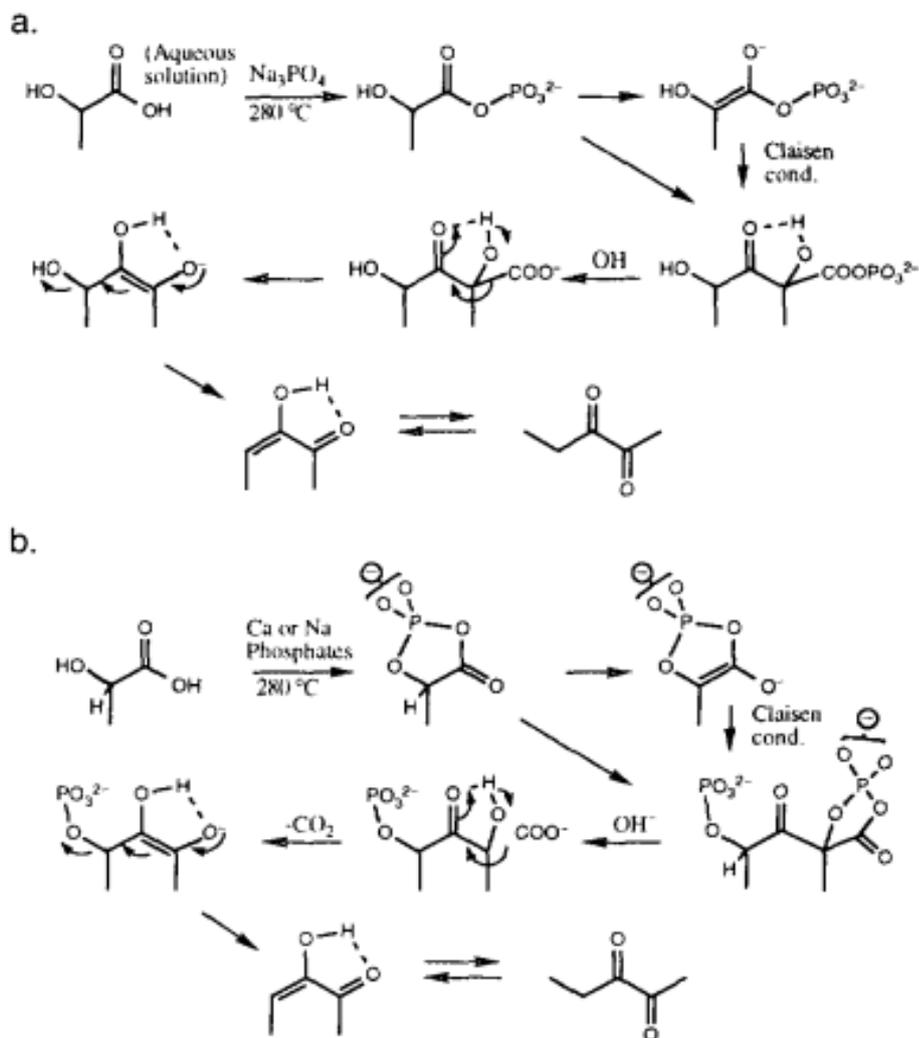
Adaptado: Aida *et al.* (2009).

### 2.6.2 Fase Heterogênea

A maior parte dos estudos de desidratação do ácido lático em ácido acrílico foi feito em sistemas heterogêneos em presença de catalisador sólidos. Abaixo são apresentados alguns estudos encontrados sobre o tema:

Gunter *et al.* (1994) realizaram reações com sais de sódio suportado em sílica e alumina, além disso, desenvolveram uma cinética de reação para a formação de 2,3-pentadiona, no qual em seu trabalho era o produto mais formado para a temperatura entre 280 e 320°C, enquanto que para temperatura entre 350°C e 400°C, a formação de ácido acrílico era maximizados. Na sua cinética, o ácido lático pode formar o acetaldeído, ácido acrílico e 2,3-Pentadiona e o ácido acrílico e o 2,3-pentadiona eram degradados em outros produtos não identificados. Neste trabalho foi feita a medição da quantidade de CO e CO<sub>2</sub>, logo puderam determinar a velocidade de reação do descarnilação e descarxilação. Na cinética usada, a lei de formação e degradação dos produtos foi identificada como de primeira ordem, porém para a formação do 2,3-pentadiona, a lei de formação era de segunda ordem. No mesmo trabalho, propuseram dois mecanismos de formação para a produção de 2,3-pentadiona, porém ambos os modelos foram testados quanto a sua válida e falharam (Figura 15).

**Figura 15** - Mecanismo proposto para a formação do 2,3-Pentadiona proveniente do ácido láctico. (a) reação formato anidrido fosfórico carboxílico acíclico (b) reação formato anidrido cíclico.



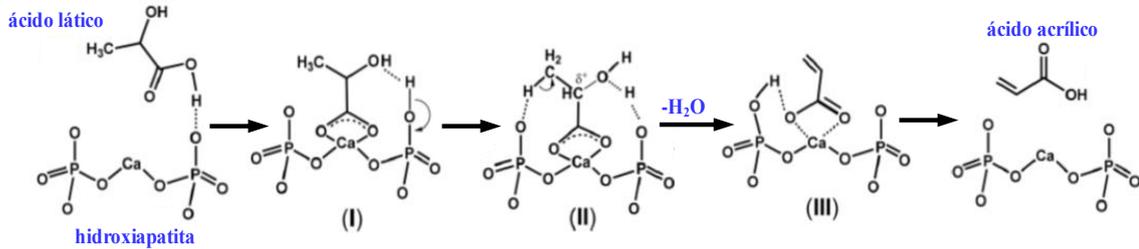
Fonte: Gunter *et al.* (1994).

Wadley, *et al.* (1997) usaram o mesmo modelo cinético usado proposto por Gunter, *et al.* (1994), no qual relatam boa adequação entre os dados experimentais e o modelo. Em seu trabalho, impregnaram nitrato de sódio suportado em sílica e em uma análise de infravermelho notaram a presença de lactato de sódio sem a presença do íon nitrato, que concluíram a vaporização como ácido nítrico, permanecendo somente o lactato de sódio no catalisador.

Yan *et al.* (2014) propuseram um provável mecanismo de desidratação do ácido láctico catalisada pela hidroxiapatita, como exposto na Figura 16. Na primeira etapa (I) ocorreria a adsorção do ácido láctico na superfície do catalisador, formando-se lactato pela interação da hidroxila com os átomos da superfície básica (P=O) e da carbonila com os átomos de cálcio. Assim, a cooperação catalítica ácido-básica propiciaria a desidratação do

lactato na superfície do catalisador, formando-se acrilato (etapa II) e, por fim, ocorreria a dessorção deste último da superfície da hidroxiapatita (III).

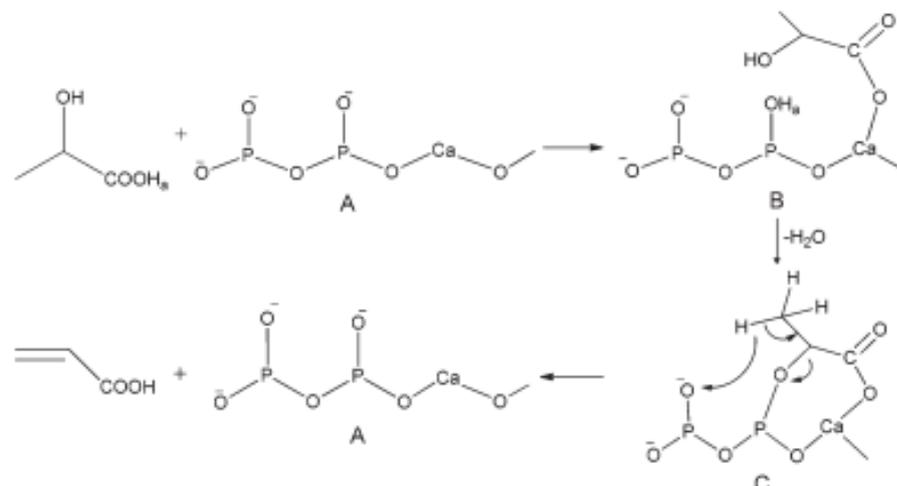
**Figura 16** - Mecanismo proposto para a desidratação de ácido láctico em acrílico catalisada por hidroxiapatita.



Fonte: Adaptado de Yan *et al.* (2014).

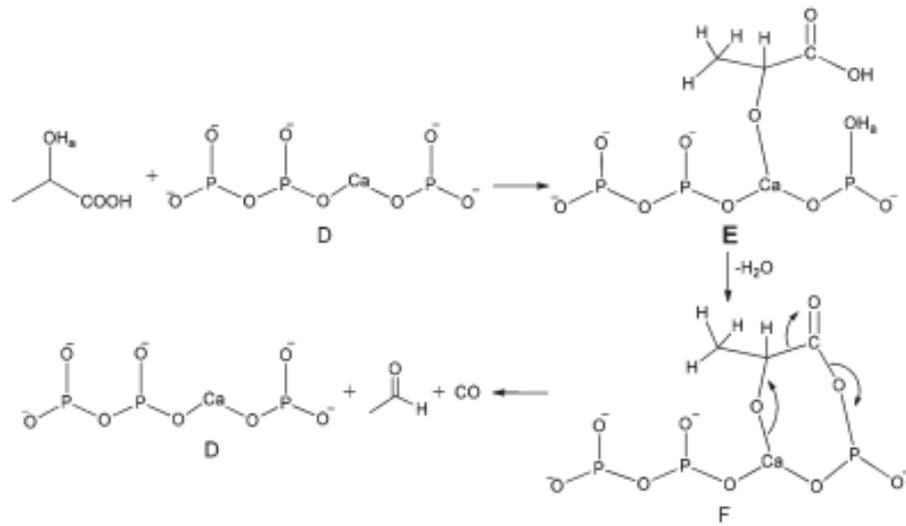
Ghantani *et al.* (2013) propuseram um mecanismo de reação em hidroxiapatitas. A taxa de desidratação está correlacionada com uma deficiência cálcio na superfície e, portanto, na concentração de agrupamentos fosfatos de hidrogênio. De acordo com a hipótese do lactato, os autores propõem que o mecanismo de formação do ácido acrílico passa pela formação do sal de lactato resulta na proteção do grupo carboxílico, evitando a descarbonilação e descarboxilação para acetaldeído formando um grupo fosfato acíclico. Este éster então se decompõe em ácido acrílico. Enquanto a formação do acetaldeído passa pela formação de uma ligação entre o grupo hidróxil do ácido láctico com o cálcio e a ligação do grupo carboxílico com o oxigênio do grupo fosfato formando um fosfato cíclico, então este fosfato cíclico se decompõe em acetaldeído e monóxido de carbono. Os dois mecanismos propostos são mostrados nas Figuras 17 e 18

**Figura 17** - Mecanismo proposto para desidratação do ácido láctico usando hidroxiapatita.



Fonte: Ghantani *et al.* (2013).

**Figura 18** - Mecanismo proposto para descarbonilação do ácido láctico usando hidroxiapatita.



Fonte: Ghantani *et al.* (2013).

### 3. MATÉRIAS E MÉTODOS

A seguir são mostrados os reagentes e metodologia que foram usados no desenvolvimento da tese.

#### 3.1 REAGENTES

- Ácido lático (90%, Merck – Alemanha),
- Ácido sulfúrico (96%, Dinâmica – Brasil)
- Ácido fosfórico (85%, Química Moderna – Brasil)
- Nitrato de cálcio tetra hidratado (Vetec-Brasil )
- Fosfato de amônio bibásico (Dinâmica – Brasil)

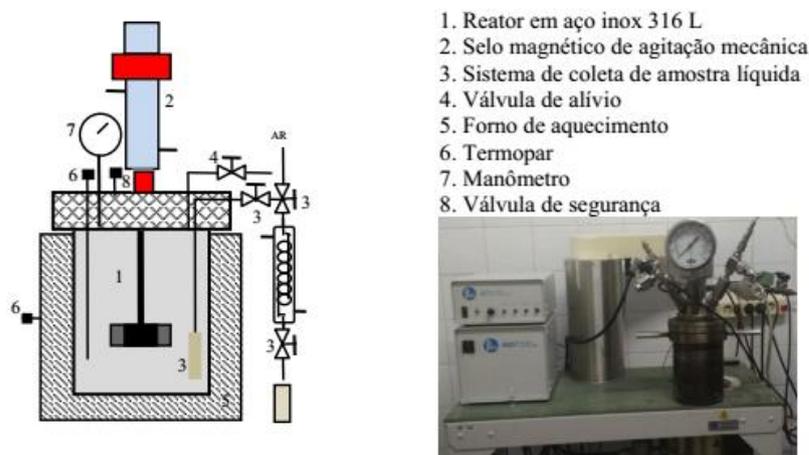
#### 3.2 DESIDRATAÇÃO DO ÁCIDO LÁTICO EM BATELADA

A seguir será descrito os equipamentos e os procedimentos experimentais para as reações de desidratação do ácido lático em batelada.

##### 3.2.1 Equipamentos

As reações hidrotérmicas foram realizadas em um reator tipo batelada (Modelo PARR 4570 HP/HT) em aço inoxidável que possui capacidade de 1 litro (Figura 19). O reator foi projetado para suportar altas pressões (até 34,5 MPa) e altas temperaturas (até 500°C). Além disso, possui dois agitadores com seis pás tipo turbina. O controle de temperatura é realizado por uma resistência externa de aquecimento e uma serpentina interna para resfriamento. Ainda dispõe de dois aferidores de pressão, um manômetro e um transdutor de pressão. Todo o sistema é controlado por um controlador do tipo PID (modelo PARR 4857) com interface computacional.

**Figura 19** - Reator modelo 4570 HP/HT utilizado para reações em batelada da desidratação do ácido lático.



Fonte: Autor (2018).

### 3.2.2 Procedimento Experimental

As reações foram efetuadas com volume final de 500 mL e concentração de ácido láctico igual a  $50\text{g.L}^{-1}$  com tempos de reação entre 180 a 240 minutos. Foram investigados a influência da variação de temperatura (280 a  $320^{\circ}\text{C}$ ) e a adição no processo dos ácidos sulfúrico e fosfórico, ambos com concentrações entre 5 a 20mM. As amostras foram colhidas em intervalos de tempo de 30 minutos.

Para a temperatura de  $280^{\circ}\text{C}$ , foi realizada a estimativa dos dados experimentais. As curvas de evoluções temporais foram ajustadas às equações de balanço de massa dos componentes reagentes e produtos, às quais incluíram as correspondentes expressões das taxas de consumo ou produção. Na resolução dos modelos cinéticos, nos quais estão inseridas as taxas de reações da desidratação do ácido láctico em reator de leito fixo foi utilizado o método de Runge Kutta de 4ª Ordem inserido a uma sub-rotina desenvolvida no Fortran versão 6.0.

## 3.3 DESIDRATAÇÃO DO ÁCIDO LÁCTICO EM LEITO FIXO

A seguir será descrito a preparação da hidroxiapatita de cálcio, reator, procedimento experimentais para a reação de desidratação do ácido láctico em leito fixo.

### 3.3.1 Preparação da Hidroxiapatita de Cálcio

A síntese da hidroxiapatita foi baseada no trabalho de Garcia, Paucar e Gaviria (2006). Inicialmente, foram preparadas duas soluções de nitrato de cálcio tetrahidratado e fosfato de amônio bibásico nas concentrações 1 M e 0,48 M, respectivamente.

Foi adicionado o nitrato de cálcio ao fosfato de amônio com o uso de uma bomba seringa na vazão de  $30\text{ mL.h}^{-1}$ . A solução foi agitada por um agitador magnético (Figura 20). O pH era mantido em torno de 10, o controle do pH foi feito através da adição de hidróxido de amônio a 30% na solução. Após a adição da solução de nitrato de amônio, se manteve a agitação da solução por mais 1 hora para uma maior homogeneização da solução.

**Figura 20** - Preparação da hidroxiapatita de cálcio com auxílio de uma bomba seringa, pHmetro e agitação magnética.



Fonte: Autor (2018).

Em seguida, a solução ficou em repouso por cinco dias, a hidroxiapatita de cálcio foi então filtrada e lavada com água deionizada. Posteriormente, foi calcinada na temperatura desejada, a temperatura de calcinação foi um dos fatores estudados, foram elas: 450°C, 550°C e 650°C.

Para os testes de variação de vazão do gás de arraste, temperatura e reator coqueado foi utilizada a hidroxiapatita de cálcio calcinada a 450°C.

### 3.3.2 Reator

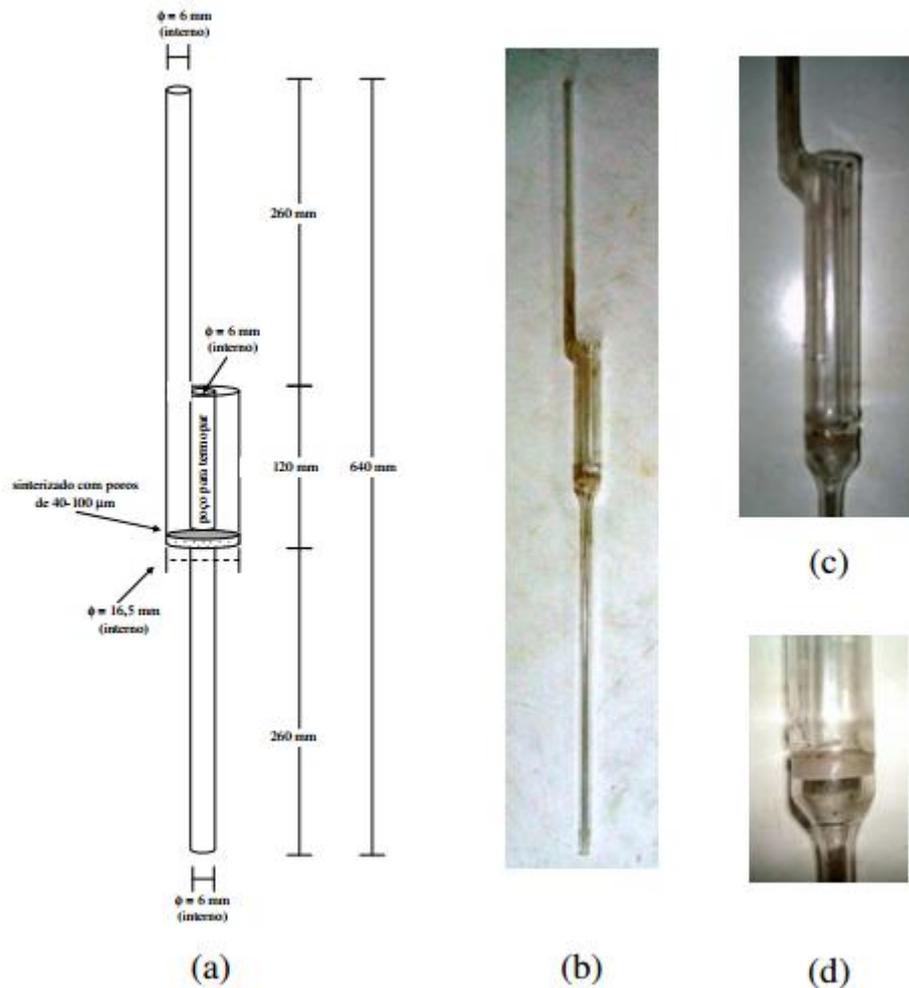
O reator utilizado para os processos de desidratação é estruturado em quartzo, com uma câmara no centro, onde se encontra fixada uma placa porosa, possuindo sobre esta um poço para termopar. As especificações do reator estão detalhadas na Tabela 2 e detalhes de sua estrutura podem ser visualizados na Figura 21.

**Tabela 2** - Especificações do reator de quartzo

Identificação	Dimensão
Fornecedor	IDELGLASS
Comprimento do leito útil	12,0 cm
Diâmetro interno do leito	1,65 cm
Comprimento total	64 cm
Diâmetro interno do fluxo de entrada e saída	6,0 mm
Diâmetro interno do poço para o termopar	6,0 mm
Diâmetro dos poros da placa sinterizada no leito	40-100 $\mu\text{m}$

Fonte: Autor (2018).

**Figura 21** - Reator de quartzo com poço para termopar, utilizado nos testes catalíticos. (a) Dimensões do reator; (b) Reator; (c) Detalhe do Leito útil; (d) Detalhe da placa porosa.



Fonte: Autor (2018).

### 3.3.3 Caracterização da hidroxiapatita

#### 3.3.3.1 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica é a técnica que objetiva a variação da massa de uma substância em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma rampa de aquecimento com programação controlada, avaliando assim a estabilidade térmica dos materiais.

Neste trabalho, a análise termogravimétrica foi usada para confirmar a estabilidade térmica da hidroxiapatita preparada na faixa de temperatura da reação. As análises foram realizadas no LATECLIM/UFPE, em uma termobalança Perkin Elmer, modelo STA 6000, com taxa de aquecimento de  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , sob fluxo de  $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $\text{N}_2$ . A massa de material utilizado nos cadinhos de platina foi fixada em 10 mg e as mesmas foram aquecidas de  $30^{\circ}\text{C}$  a  $800^{\circ}\text{C}$ .

### 3.3.3.2 Espectroscopia de infravermelho

A técnica de Espectroscopia de Infravermelho permite a identificação de grupos funcionais na molécula do composto em análise. Isso porque a radiação infravermelha provoca a interação de moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética, pois a radiação causa um aumento da amplitude de vibrações das ligações covalentes entre os grupos de compostos orgânicos e inorgânicos, possibilitando sua identificação (SOLOMONS; FRYHLE, 2009).

As análises foram realizadas no LATECLIM/UFPE em um espectrômetro de marca Bruker Tensor 27, utilizando a técnica de Reflexão Total Atenuada (ATR). Os espectros de absorção foram obtidos na região do infravermelho de ( $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $600\text{ cm}^{-1}$ ) com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Os resultados obtidos foram tratados através do software OPUS - Versão 7.2.

### 3.3.3.3 Fluorescência de Raios -X por Energia Dispersiva

A fluorescência de raio-x se baseia na indução de transições eletrônicas entre os orbitais mais internos dos átomos utilizando radiações eletromagnéticas de energia adequada (raios X e raios gama). Neste processo, a energia da radiação de fluorescência é específica para cada elemento, enquanto a intensidade da radiação permite que seja medida sua concentração na amostra analisada.

A determinação ocorreu nas seguintes etapas: Uma porção de amostra foi levada a uma mufla a  $1000^{\circ}\text{C}$  por 2 horas para determinação da perda ao fogo. Uma outra porção de amostra seca foi prensada em cápsulas de alumínio com 30 toneladas de força. A pastilha prensada foi analisada em espectrômetro de fluorescência de raios-X Rigaku modelo ZSX Primus II, equipado com tubo de Rh e 7 cristais analisadores. Os resultados da varredura semiquantitativas foram recalculados para 100% após a incorporação do valor da perda ao fogo.

A análise foi realizada no núcleo de estudos geoquímicos no laboratório de isótopos estáveis.

### 3.3.3.4 Difração de Raio-X

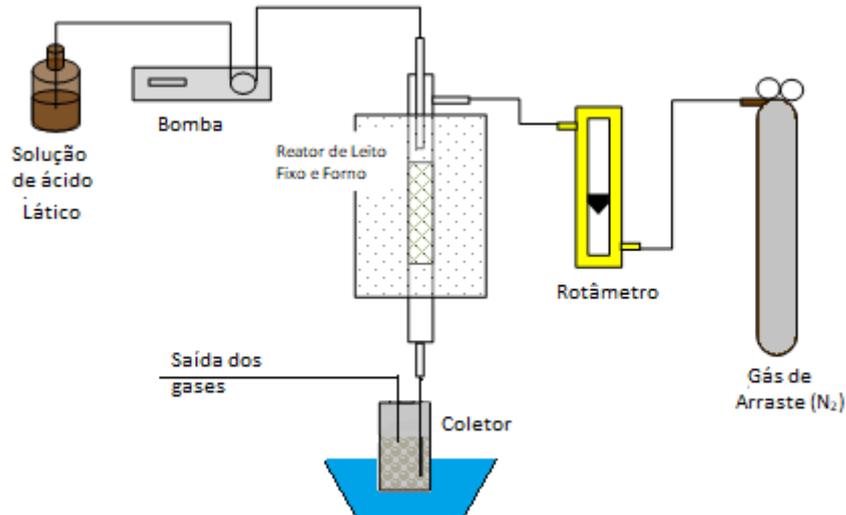
A técnica de difração de raio-X foi usado com objetivo de identificar componentes e estruturas cristalinas através de Raios-X produzidos quando uma amostra é irradiada.

O equipamento utilizado para este tipo de análise foi um Difratorômetro de Raios-X (Shimadzu, modelo XRD 7000), utilizando tubo com ânodo de cobre, no qual o Cu tem  $\lambda=1,54 \text{ \AA}$  e com sistema  $\theta - 2\theta$ . A varredura foi realizada num ângulo de  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $90^\circ$  a uma velocidade de  $0,02 \text{ }^\circ\text{s}^{-1}$ . As análises de DRX foram realizadas no Departamento de Física da UFPE.

### 3.3.4 Procedimento experimental

Para a realização das reações catalíticas foi montada uma planta-piloto de laboratório (Figura 22) que consta de um reator de leito fixo de quartzo descrito anteriormente, um forno de aquecimento do reator, um rotâmetro para controle da vazão do gás de arraste variando entre  $5$  e  $25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , um cilindro de nitrogênio, uma bomba de cromatógrafo com vazão de  $1,2 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ , um coletor de líquidos onde era armazenada amostra com intervalo de 1 hora de reação para ser analisada. Esse coletor de amostra era mantido sobre um banho de gelo. Após a coleta, a amostra foi analisada em um cromatógrafo gasoso.

**Figura 22** - Representação do sistema para a reação de desidratação do ácido láctico em leito fixo.  
Fonte: Autor (2018)



Fonte: Autor (2018).

As reações de desidratação do ácido láctico foram realizadas no sistema descrito na Figura 22. A massa de catalisador utilizada nos experimentos foi de  $0,25\text{g}$ , a vazão volumétrica da solução de ácido láctico foi fixada em  $1,2 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$  com uma concentração de  $400\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , sendo que a vazão do gás de arraste foi variada entre os valores de  $5$ ,  $10$ ,  $15$ ,  $20$  e  $25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Foram feitas análises nas temperaturas de  $350$ ,  $360$ ,  $370$  e  $380^\circ\text{C}$ . Os dados foram

analisados corresponde a alíquota recolhida entre 9 e 10 horas de reação. Quando o reator se encontrava na temperatura da reação, o catalisador era condicionado por 1 hora sobre fluxo de nitrogênio (N<sub>2</sub>).

Como a presença do coque interferiu no rendimento dos produtos (estudo que será apresentado) e para uma boa reprodução das condições experimentais, a cada 4 ensaios realizados o coque formado era queimado. Para isso, o reator era elevado a uma temperatura de 500°C e com uma corrente de ar sintético com vazão de 15 mL.min<sup>-1</sup> por uma hora, objetivando uma boa reprodutibilidade dos dados experimentais.

### 3.4 PROCEDIMENTO ANALÍTICO

Nesta etapa, após a coleta, as amostras foram diluídas. Em seguida, com auxílio de uma microseringa para cromatógrafos (10µL, Hamilton), foi injetado 1µL das soluções resultantes num cromatógrafo a gás (Trace-GC Ultra, Thermo Scientific) equipado com uma coluna capilar do tipo CP-FFAP (25m de comprimento x 0,32mm de diâmetro interno x 0,30µm de espessura de filme), e utilizando argônio como fase móvel a uma vazão de 1 mL.min<sup>-1</sup>. Os compostos foram identificados por um detector tipo Ionização de Chama (FID - *Flame Ionization Detector*). A temperatura do injetor foi mantida a 200°C e a do detector FID a 250°C, a rampa do forno consistia numa temperatura inicial de 50°C que foi mantida por 2 minutos, após foi aquecido a uma rampa de 30°C.min<sup>-1</sup> até atingir a temperatura de 180°C, mantida por 6 minutos. Os resultados foram quantificados por comparação através do uso de curvas analíticas, elaboradas através da injeção no cromatógrafo de substâncias padrão em concentrações conhecidas.

Para o ácido láctico não foi possível quantificá-lo através do uso do cromatógrafo a gás. Segundo Rodrigues (2016), isso ocorre devido ao fato do ácido láctico apresentar baixa volatilidade. Então, optou-se por analisar as amostras desta etapa experimental, a partir da cromatografia líquida de alta eficiência – CLAE com detecção por um detector de arranjo de diodo – DAD (UV-VIS), além da cromatografia a gás, desta maneira permitindo a quantificação mais precisa da concentração inicial de ácido láctico e conversão durante a reação.

O cromatógrafo utilizado (ProStar, Varian) estava equipado com uma válvula de injeção de 20µL e uma coluna do tipo AMINEX HPX-87H a uma temperatura de 50°C. A fase móvel utilizada foi uma solução de 4 mM de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> preparada em água deionizada, com

uma vazão volumétrica da fase móvel de 0,6 mL.min<sup>-1</sup>, sendo a faixa de detecção dos compostos identificados por UV-VIS de 230 nm.

### 3.5 TRATAMENTO DE DADOS

A determinação do consumo de ácido láctico e da formação de ácido acrílico e dos outros produtos foi feita através da determinação dos valores de conversão do reagente, o rendimento e a seletividade dos produtos, a partir das equações, abaixo.

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{C_{i,r} - C_{f,r}}{C_{i,r}} * 100 \quad (1)$$

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{C_p}{C_{i,r}} * 100 \quad (2)$$

$$\text{Seletividade (\%)} = \left( \frac{C_p}{C_{i,r} - C_{f,r}} \right) * 100 = \frac{\text{Rendimento (\%)}}{\text{Conversão (\%)}} * 100 \quad (3)$$

Sendo:  $C_{i,r}$  é a concentração inicial em mol.L<sup>-1</sup> do reagente;

$C_{f,r}$  é a concentração final em mol.L<sup>-1</sup> do reagente após as reações;

e  $C_p$  é a concentração de produtos formados em mol.L<sup>-1</sup>.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Objetivando a produção de ácido acrílico a partir da desidratação do ácido láctico, foram realizados ensaios em reator batelada para reação hidrotérmica na presença e na ausência de catalisador homogêneo (ácido sulfúrico ou ácido fosfórico) e em reator de leito fixo catalítico em sistema contínuo.

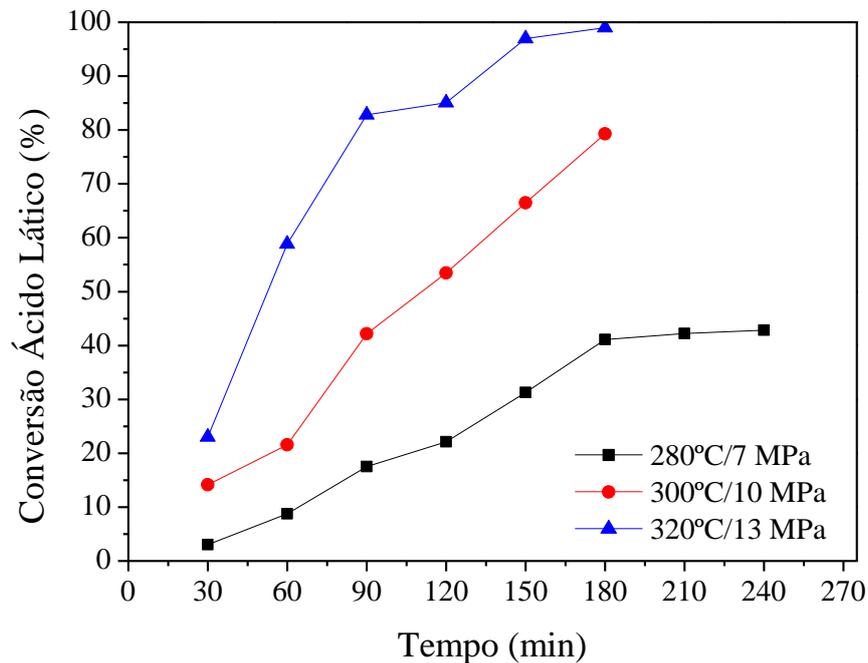
### 4.1 DESIDRATAÇÃO DO ÁCIDO LÁCTICO EM REATOR BATELADA

A seguir será mostrado os resultados das reações de desidratação do ácido láctico em sistema batelada homogêneo.

#### 4.1.1 Reação sem a adição de ácidos

Para ensaios realizados nas temperaturas de 280°C, 300°C e 320°C, durante 3 horas de reação, os resultados encontrados da análise da conversão estão apresentados na Figura 23.

**Figura 23** - Conversão de ácido láctico em água hidrotérmica em diferentes temperaturas. Condições: concentração inicial de ácido láctico: 50 g.L<sup>-1</sup>; agitação: 500 rpm.



Fonte: Autor (2018).

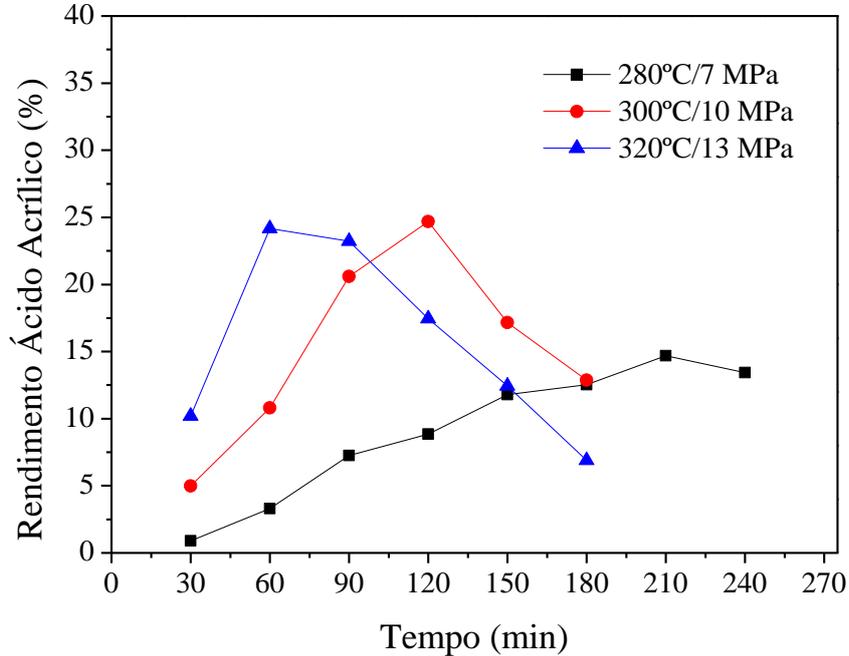
Como pode ser observado na Figura 23, o aumento da temperatura provocou um aumento na conversão do ácido láctico, algo já esperado devido à relação entre temperatura e a velocidade da reação. Na temperatura de 280°C após 180 minutos de reação, o valor da conversão foi de 41%, após mais 60 minutos a conversão aumentou somente 1%. Devido a isso a reação foi interrompida, este aumento lento no valor da conversão pode indicar que

nesta temperatura existe um equilíbrio químico entre os compostos no reator. Na temperatura de 300°C, a conversão apresentou um aumento quase linear, sendo que 180 minutos foi insuficiente para alcançar o tempo de equilíbrio com valor máximo de conversão igual a 79,3%. Para a temperatura de 320°C foi possível uma conversão próxima a 100% e após 150 minutos de reação, o aumento da conversão foi pequena em comparação as amostras com tempo inferior.

Em comparação com a literatura, o sistema em batelada obteve valores de conversões superiores aos reatores contínuos nesse mesmo processo. Mok, Antal e Jones (1989), obtiveram uma conversão máxima de 51% a 385°C e 30,8 MPa. Já Aida *et al.* (2009), obtiveram uma conversão de apenas 23% a 400°C e 100 MPa e um tempo de residência de 0,8 segundos.

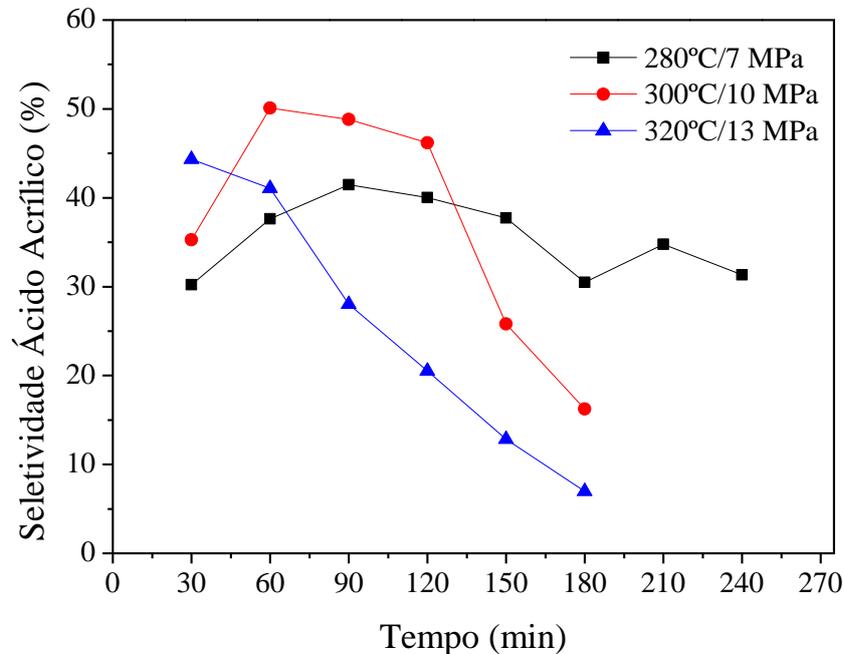
O rendimento e a seletividade em ácido acrílico nesses ensaios estão apresentados nas Figuras 24 e 25, respectivamente.

**Figura 24** - Rendimento de ácido acrílico em diferentes temperaturas. Condições: concentração inicial de ácido láctico: 50 g.L<sup>-1</sup>; agitação: 500 rpm.



Fonte: Autor (2018).

**Figura 25** - Seletividade de ácido acrílico em diferentes temperaturas. Condições: concentração inicial de ácido láctico: 50 g.L<sup>-1</sup>; agitação: 500 rpm.



Fonte: Autor (2018).

Na Figura 24, nota-se que a reação a temperatura de 280°C houve um crescimento contínuo até 210 minutos com rendimento de 14,7%, após esse tempo observa-se uma leve queda. Para a temperatura de 300°C, o crescimento no rendimento foi até 120 minutos com valor igual a 24,7%, após esse tempo houve queda no rendimento. Efeito semelhante foi observado na reação a 320°C, onde com 60 minutos possui rendimento igual a 24,2% e após esse tempo houve queda no rendimento do ácido acrílico. O rendimento obtido nas temperaturas de 300°C e 320°C foi próximo, o que pode indicar uma limitação pelo equilíbrio químico do ácido acrílico no meio reacional.

Pela Figura 25, os valores máximos de seletividade para as temperaturas de 280°C, 300°C e 320°C foram 40%, 50% e 44,5%, respectivamente, com o tempo de 90, 60 e 30 minutos, respectivamente. Nota-se que o aumento da temperatura faz com que o valor máximo da seletividade seja alcançado mais rapidamente. No entanto, na temperatura de 300°C apresentou uma seletividade maior que a temperatura de 320°C, que pode ser atribuída ao favorecimento da degradação do ácido acrílico e formação de outras reações paralelas. Para as temperaturas de 300°C e 320°C observa-se que após o valor máximo de seletividade

há uma queda acentuada, chegando a 16,5% e 7%, respectivamente, ao final da reação. Para a temperatura de 280°C, observou-se que os valores variaram entre 30% e 40%.

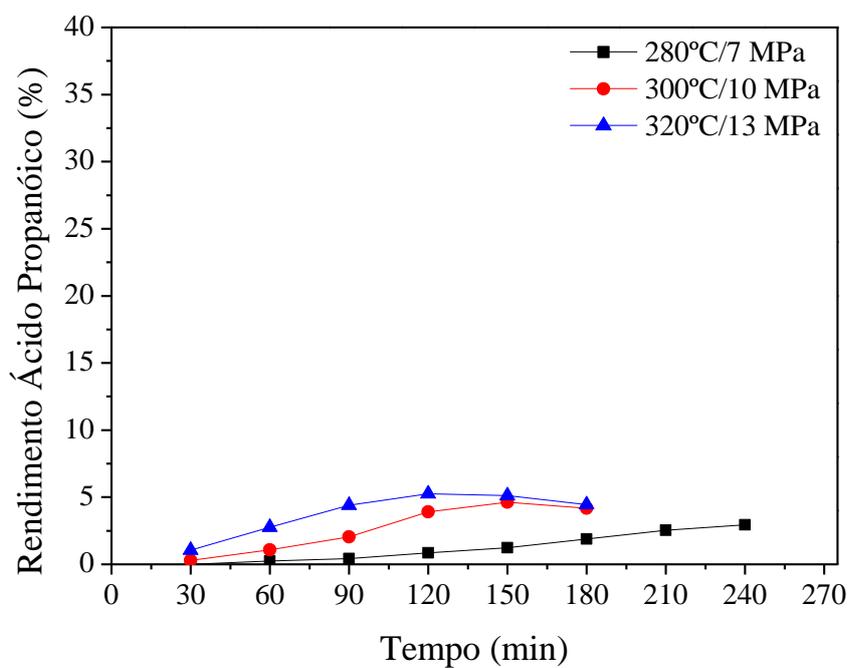
Comparando as Figuras 24 e 25, observa-se que os tempos de rendimentos máximos e seletividades máximas para as mesmas temperaturas são diferentes entre si. A velocidade de formação de ácido acrílico é maior no início da reação indicando um maior valor de seletividade. O tempo de rendimento máximo é o momento em que a velocidade de degradação do ácido acrílico é menor do que a formação de ácido acrílico.

Apesar dos rendimentos relativamente baixos em ácido acrílico obtido em batelada, os resultados ainda foram superiores aos apresentados em sistema contínuo em água sub e supercrítica encontrada na literatura (Aida et al., 2009; Lira e McCrackin, 1993; Mok, Antal e Jones, 1989).

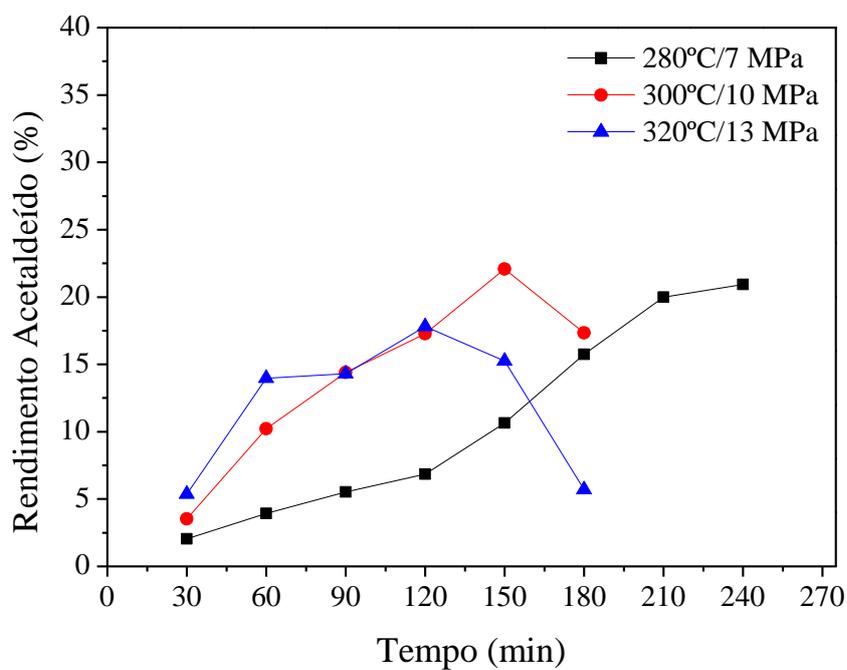
Após a conversão máxima nas reações, a concentração de ácido acrílico diminuiu consideravelmente, este efeito é maior na temperatura de 320°C. Segundo Zhang *et al.* (2016), este comportamento é esperado, uma vez que as condições do processo favorecem a hidrogenação do ácido acrílico em ácido propanóico. O hidrogênio, por sua vez, é produzido pela descarboxilação do ácido láctico e como a reação foi realizada em sistema fechado, ocorre um acúmulo desse hidrogênio no sistema, o que pode acelerar as reações de redução. Além da hidrogenação do ácido acrílico, o ácido propanoico pode ser formado pela redução do ácido láctico (YAN *et al.*, 2014).

O rendimento do ácido propanóico está apresentada na Figura 26a. Além disso, outras reações paralelas podem ocorrer na desidratação do ácido láctico também ocorrem nestas condições reacionais, a formação de acetaldeído (Figura 26b) formado pelas reações de descarboxilação e descarboxilação, e 2,3-Pentadiona (Figura 26c), formado pela condensação do ácido láctico.

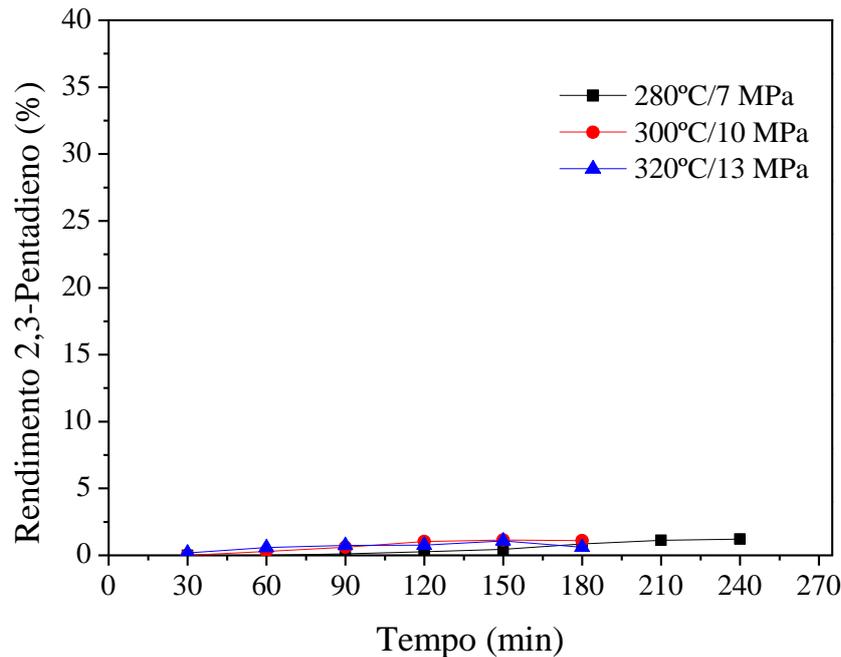
**Figura 26** - Rendimento do ácido propanóico (a), acetaldeído (b) e 2,3-Pentadiona (c) em diferentes temperaturas. Condições: concentração inicial de ácido láctico:  $50 \text{ g.L}^{-1}$ ; agitação: 500 rpm.



(a)



(b)



(c)

Fonte: Autor (2018).

Pela Figura 26a, nas temperaturas de 300°C e 320°C, os três compostos apresentam um ponto de máximo e depois, seus valores decaem, o que pode indicar uma degradação térmica desses produtos. Como não há referências anteriores sobre a desidratação em sistemas fechados, pressupõe-se que os produtos formados devem ser produtos gasosos, tais como: metano e dióxido de carbono. Para a temperatura de 280°C, não foi observada essa degradação podendo ser esta uma temperatura limite para conservação dos produtos, e como a concentração varia pouco com o tempo podendo indicar que entraram em equilíbrio, este efeito também foi visto na conversão. O rendimento de ácido propanoico máximo foi de 5% a 320°C.

Na Figura 26b em comparação a Figura 24, observa-se que o acetaldeído é o segundo composto mais produzido pela desidratação do ácido láctico em batelada, chegando a um valor máximo de rendimento igual a 22,1% em 150 minutos a 300°C. Aida *et al.*(2009) relatam que o acetaldeído é o segundo composto mais formado na desidratação do ácido láctico e a obtenção de ácido acrílico com alto rendimento e alta seletividade sem a presença de um catalisador torna-se difícil devido o ácido láctico ser um ácido carboxílico instável. Na Figura 26c, chega-se ao máximo a 1,5% de rendimento em 2,3-Pentadiona com 240 minutos de reação a 280°C.

#### 4.1.2 Reações com Adição de Ácidos

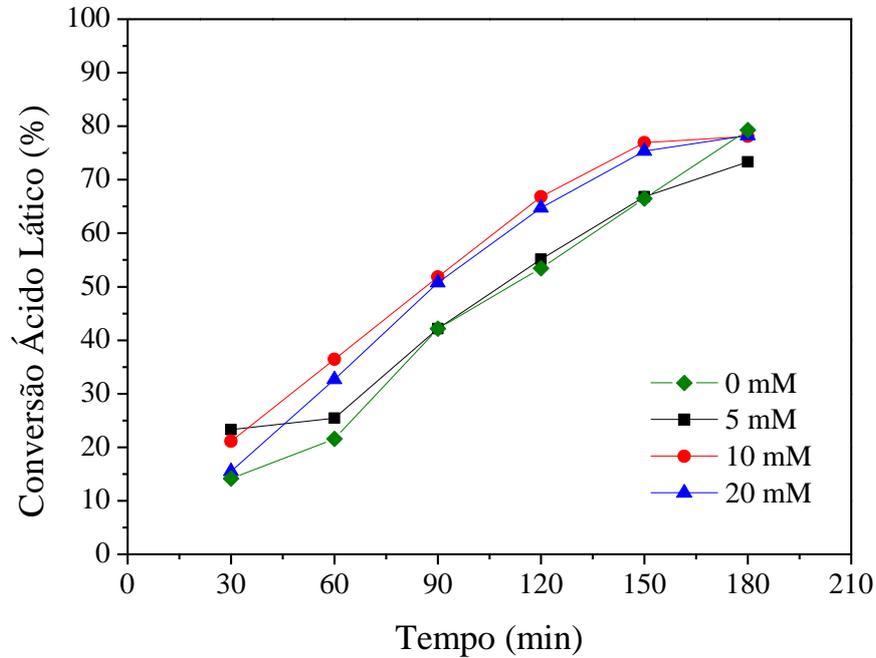
Os ácidos escolhidos a serem trabalhados foram o ácido sulfúrico e fosfórico. O ácido sulfúrico foi escolhido por ser um agente desidratante conhecido e o ácido fosfórico pelo íon fosfato, pois este é um constituinte da hidroxiapatita e acreditarem que a presença do íon fosfato (GHANTANI *et al.*, 2013; YAN *et al.*, 2014 ) melhora a seletividade em ácido acrílico. Segundo Lira e McCrackin (1993), a adição de ácidos minerais no processo hidrotérmico de conversão do ácido láctico diminui a formação de ácido acrílico.

Diante do que foi exposto, foram realizados três ensaios de desidratação do ácido láctico com adição dos ácidos sulfúrico e fosfórico com concentrações iniciais iguais a 5 mM, 10 mM e 20 mM para cada ácido, a fim de analisar como esses ácidos influenciam na desidratação do ácido láctico. A temperatura escolhida foi de 300°C, já que no estudo sem adição de ácido os resultados a 320°C foram semelhantes ou por vezes piores do que o apresentado a 300°C em relação a seletividade e rendimento de ácido acrílico.

##### 4.1.2.1 Ácido Sulfúrico

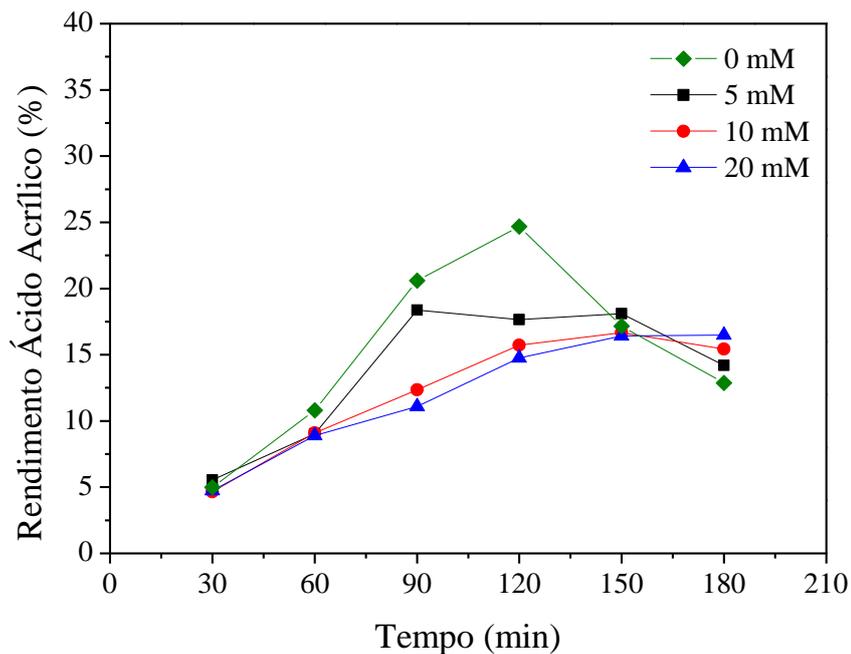
Os resultados da conversão, rendimento e seletividade da desidratação com ácido sulfúrico em ácido acrílico, para diferentes concentrações, estão apresentadas nas Figuras 27, 28 e 29, respectivamente. Para melhor comparação, foram adicionados os dados da reação sem ácido que será tratada como concentração igual a 0 mM.

**Figura 27** - Conversão de ácido lático com diferentes concentrações iniciais de ácido sulfúrico. Condições: concentração inicial de ácido lático: 50 g.L<sup>-1</sup>; agitação: 500 rpm; temperatura: 300°C; pressão de vapor: 10 MPa.



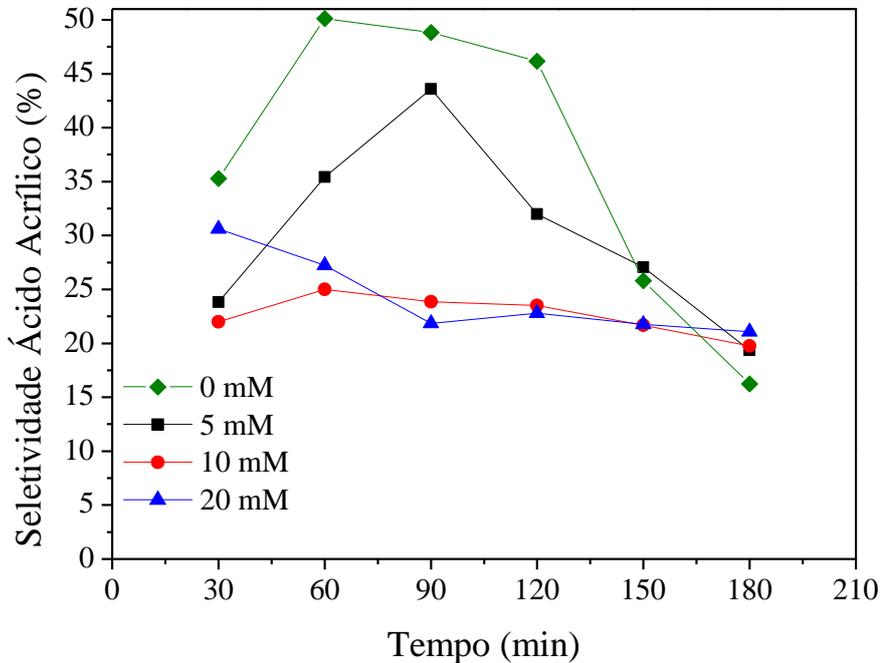
Fonte: Autor (2018).

**Figura 28** - Rendimento de ácido acrílico com diferentes concentrações iniciais de ácido sulfúrico. Condições: concentração inicial de ácido lático: 50 g.L<sup>-1</sup>; agitação: 500 rpm; temperatura: 300°C; pressão de vapor: 10 MPa.



Fonte: Autor (2018).

**Figura 29** - Seletividade de ácido acrílico com diferentes concentrações iniciais de ácido sulfúrico. Condições: concentração inicial de ácido láctico: 50 g.L<sup>-1</sup>; agitação: 500 rpm; temperatura: 300°C; pressão de vapor: 10 MPa.



Fonte: Autor (2018).

Pode ser visto na Figura 27 que as curvas apresentaram comportamento semelhante e quase linear, onde na concentração igual de 5 mM obteve-se conversões abaixo das concentrações de 10 mM e 20 mM com mesmo tempo reacional e para as concentrações de 10 mM e 20 mM houve pequena variação da conversão ao longo do tempo, indicando que o acréscimo da concentração para 20mM não teve influência significativa na conversão do ácido láctico, os valores de conversão para as concentrações 10mM e 20mM foram iguais a 78,1% e 78,3%, respectivamente, para 3 horas de reação. Podemos ainda observar que a adição de ácido sulfúrico na solução aumentou a conversão em comparação à reação sem adição de ácido, aonde sem adição de ácido o valor da conversão chegou a 74%.

Pela Figura 28, observa-se que existe um rendimento máximo obtido e para as concentrações de ácido igual a 5 mM e 10 mM a continuidade da reação provoca uma queda para as concentrações 5 mM e 10 mM, os valores máximos de rendimento foram 18,4% (em 90 minutos de reação) e 16,7% (em 150 minutos de reação), respectivamente. Para a concentração de 20 mM houve um aumento constante durante o tempo reacional apresentando

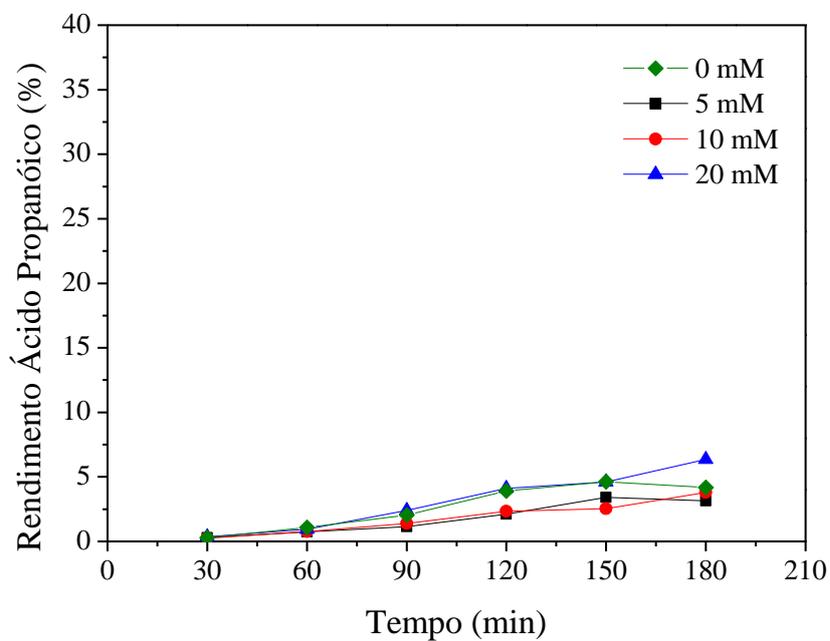
o valor máximo de rendimento igual a 17% com 3 horas de reação. Porém em comparação a reação sem ácido, a adição de ácido sulfúrico reduziu o rendimento de ácido acrílico.

Na Figura 29, observa-se que o ensaio a 5 mM obteve um valor máximo de seletividade 43,6% em 90 minutos e posteriormente, há uma queda quase linear. O ensaio com 10 mM apresentou uma leve queda com o tempo após 60 minutos e o ensaio com 20 mM, apresentou um valor máximo de seletividade igual a 30% com 30 minutos de reação e posteriormente caiu para 22% em 90 minutos de reação, e na sequência, houve pouca variação com o tempo. Nos três ensaios ao término da reação, o valor da seletividade final com ácido ficou em torno de 20%. Da mesma forma que foi observada para o rendimento, cuja adição de ácido sulfúrico reduziu a seletividade em comparação à reação sem ácido.

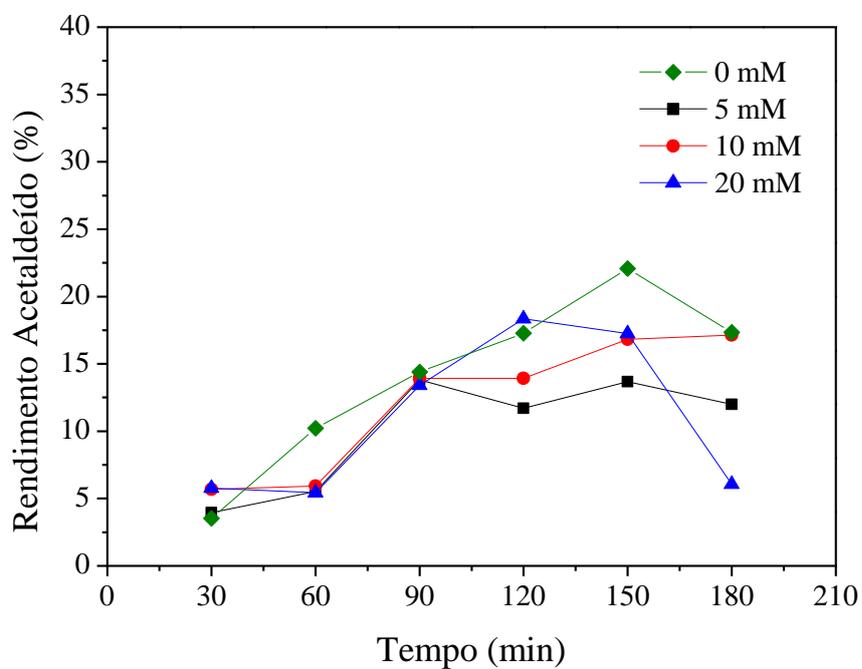
A adição de ácido sulfúrico apresentou rendimentos e seletividade menores do que a reação sem ácido. Na Figura 28, a adição de ácido sulfúrico parece ter provocado uma desaceleração na formação de ácido acrílico (ensaios com 10 mM e 20 mM) e retardamento na degradação do ácido acrílico (ensaio com 5mM). A Figura 29 mostra que a adição de ácido sulfúrico parece ter provocado uma diminuição da variação da seletividade ao longo do tempo reacional, quanto maior a concentração do ácido mais perceptível é este efeito.

A evolução com o tempo dos outros compostos identificados, ácido propanóico, acetaldeído e 2,3 – Pentadiona podem ser vista nas Figuras 30a, 30b e 30c respectivamente.

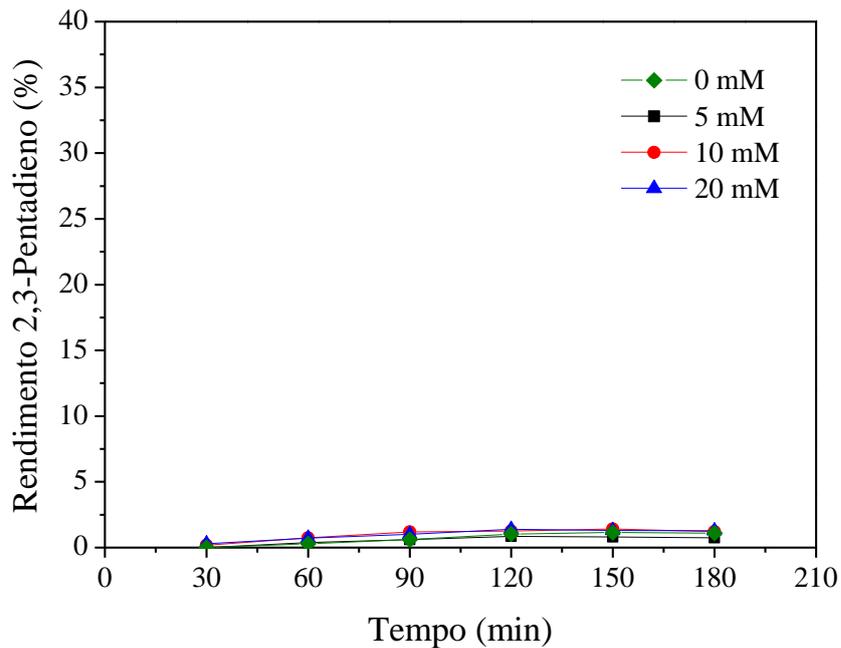
**Figura 30** - Rendimento do ácido propanóico (a), acetaldeído (b) e 2,3-Pentadiona (c), com diferentes concentrações iniciais de ácido sulfúrico. Condições: concentração inicial de ácido láctico: 50 g.L<sup>-1</sup>; agitação de 500 rpm; temperatura a 300°C; pressão de vapor: 10 MPa.



(a)



(b)



(c)

Fonte: Autor (2018).

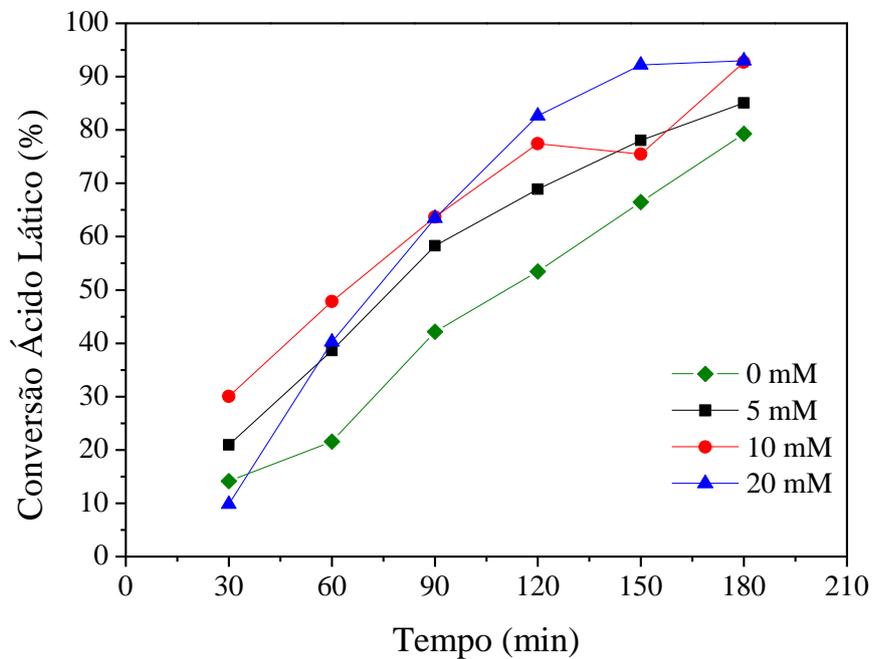
O ácido propanóico apresentou um leve crescimento do rendimento com a concentração de ácido e com o tempo (Figura 30a), chegando a 6% com 180 minutos de reação e 20 mM de ácido. Em comparação com a reação sem ácido, as concentrações 5 mM e 10 mM apresentaram valores próximos a reação sem ácido, enquanto que apenas o ensaio com 20mM apresentou valores de rendimentos ligeiramente maiores.

A formação de acetaldeído sofreu influência da concentração de ácido sulfúrico para os valores de 5 mM para 10 mM pode-se observar um aumento no rendimento enquanto que em 20 mM apresentou um valor máximo com 120 minutos e posteriormente, houve uma queda, provavelmente causado pela degradação do acetaldeído devido a concentração de ácido usado. Essa degradação do acetaldeído se deve, provavelmente, a formação de compostos não identificados no meio reacional. Por fim, os rendimentos de 2,3-Pentadiona foram baixos, inferiores a 2% em todos os ensaios e apresentando uma diminuição no rendimento após o seu valor máximo.

#### 4.1.2.2 Ácido Fosfórico

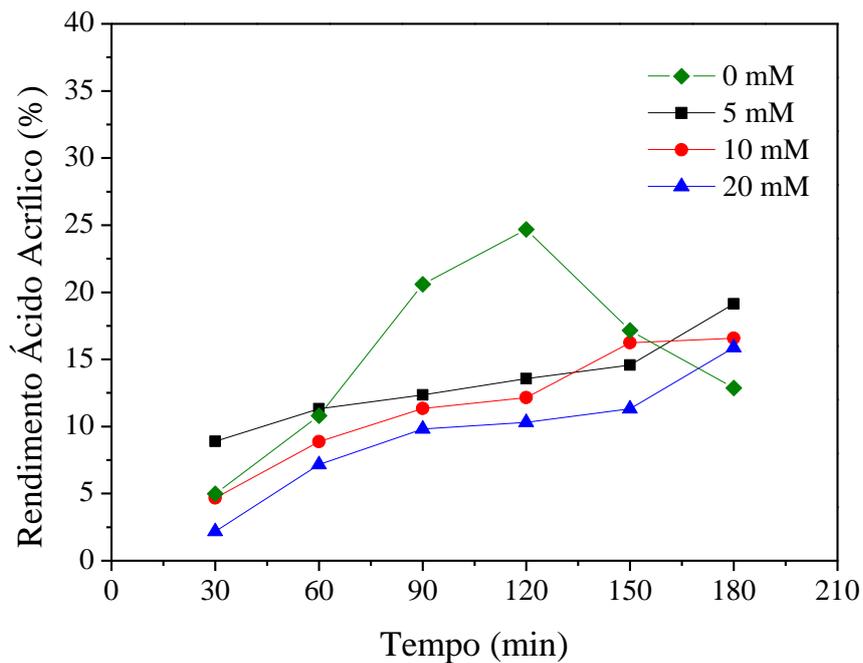
Os resultados da conversão, rendimento e seletividade da desidratação do ácido láctico em ácido acrílico, em presença do ácido fosfórico em para diferentes concentrações estão apresentados nas Figuras 31, 32 e 33, respectivamente. Para melhor comparação, foram adicionados os dados da reação sem ácido que será tratada como concentração igual a 0 mM.

**Figura 31** - Conversão de ácido láctico com diferentes concentrações iniciais de ácido fosfórico. Condições: concentração inicial de ácido láctico:  $50 \text{ g.L}^{-1}$ ; agitação: 500 rpm; temperatura a  $300^\circ\text{C}$ ; pressão de vapor de 10 MPa.



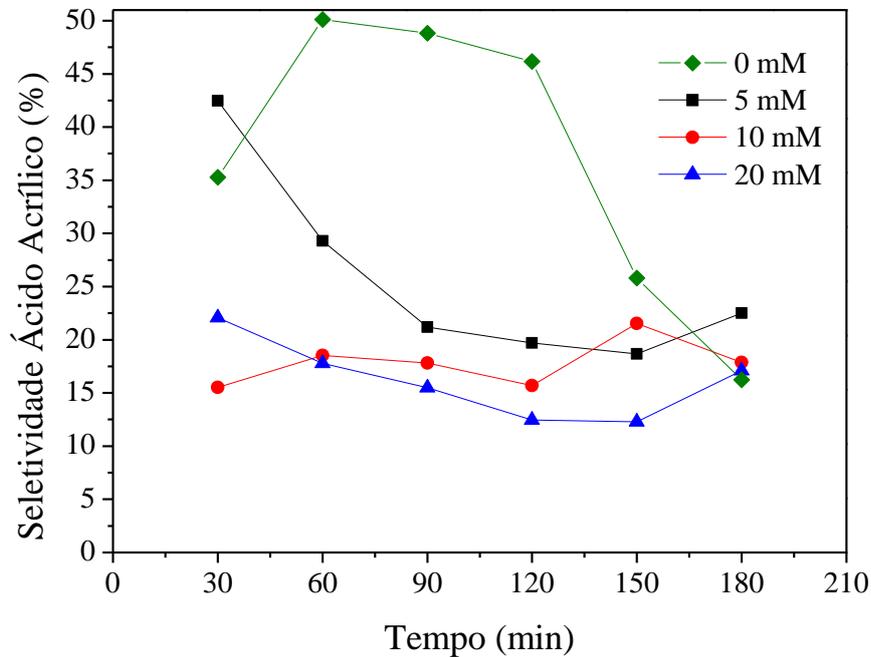
Fonte: Autor (2018).

**Figura 32** - Rendimento de ácido acrílico com diferentes concentrações iniciais de ácido fosfórico. Condições: concentração inicial de ácido láctico:  $50 \text{ g.L}^{-1}$ ; agitação: 500 rpm; temperatura:  $300^\circ\text{C}$ ; pressão de vapor: 10 MPa.



Fonte: Autor (2018).

**Figura 33** - Seletividade de ácido acrílico com diferentes concentrações iniciais de ácido fosfórico. Condições: concentração inicial de ácido láctico: 50 g.L<sup>-1</sup>; agitação: 500 rpm; temperatura: 300°C; pressão de vapor: 10 MPa.



Fonte: Autor (2018).

A Figura 31 mostra que a adição de ácido fosfórico aumentou a conversão, os ensaios com 10 mM e 20 mM apresentaram conversões finais similares, cerca de 93%, enquanto a reação a 5 mM apresentou uma conversão de 85,1%. Em comparação à reação sem ácido, a adição favoreceu um aumento da conversão em relação a reação sem ácido.

Na Figura 32 observa-se que há um aumento gradual do rendimento com o tempo e quanto maior a concentração de ácido, maior o rendimento inicial. Além disso, os maiores valores de rendimento para cada concentração foram obtidos no final da reação e que o aumento da concentração de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> nos testes resultou em menores rendimentos finais de ácido acrílico. Comparando os ensaios sem e com ácido, o rendimento maior foi no ensaio sem ácido a 120 minutos, porém há uma queda no rendimento após esse tempo, efeito que não é observado nos ensaios com ácido.

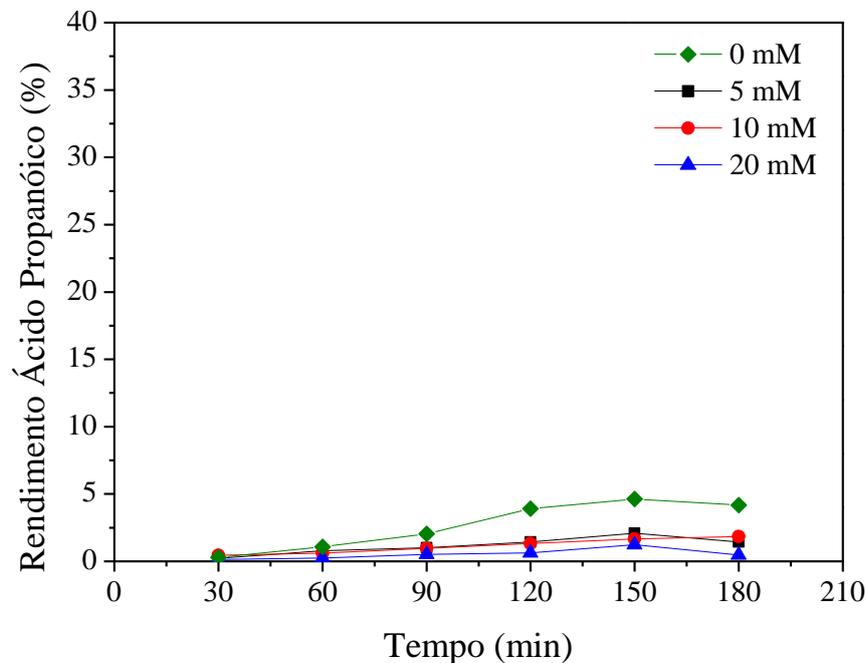
Ademais, observa-se na Figura 33 que a seletividade se reduz com a evolução do tempo reacional e que quanto maior a concentração de ácido, menor é a seletividade em ácido acrílico. Essa redução é mais drástica na concentração 5 mM, onde diminuiu de 42,5% (com 30 minutos de reação) para 18,7% (com 150 minutos de reação).

Segundo Ghantani *et al.* (2013), um dos possíveis motivos para a diminuição da seletividade com adição do ácido fosfórico é que o grupo fosfato facilita a descarboxilação resultando em maior produção de acetaldeído. Neste trabalho, os autores utilizaram hidroxiapatita de cálcio e afirmaram que o lactato de cálcio é um intermediário que facilita a produção de ácido acrílico. No ensaio, não foi adicionado nenhum cátion  $\text{Ca}^{2+}$  na solução, o que pode ter reduzido o rendimento em ácido acrílico.

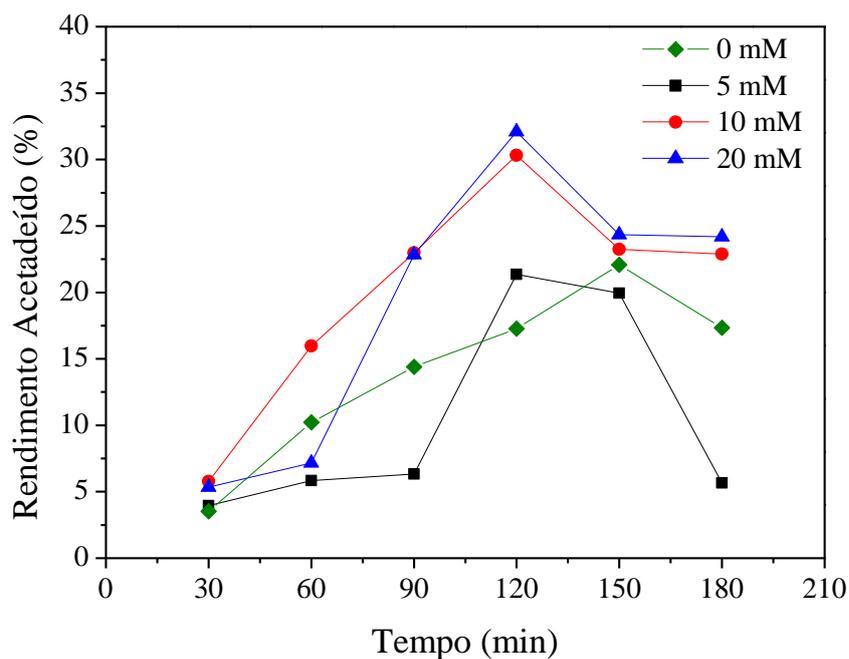
Entretanto, segundo Gunter, Miller e Jackson (1994), o íon fosfato pode ajudar na estabilidade do grupo carboxila do ácido láctico, diminuindo assim a descarboxilação para a formação de acetaldeído. A reação de descarboxilação forma acetaldeído e hidrogênio, sendo este último responsável pela redução a ácido propanoico. Assim uma menor concentração de hidrogênio reduz a reação de redução do ácido acrílico e consequentemente, reduz a degradação do ácido acrílico.

Os rendimentos de ácido propanóico, acetaldeído e 2,3-Pentadiona estão descritos na Figura 34a, 34b e 34c, respectivamente.

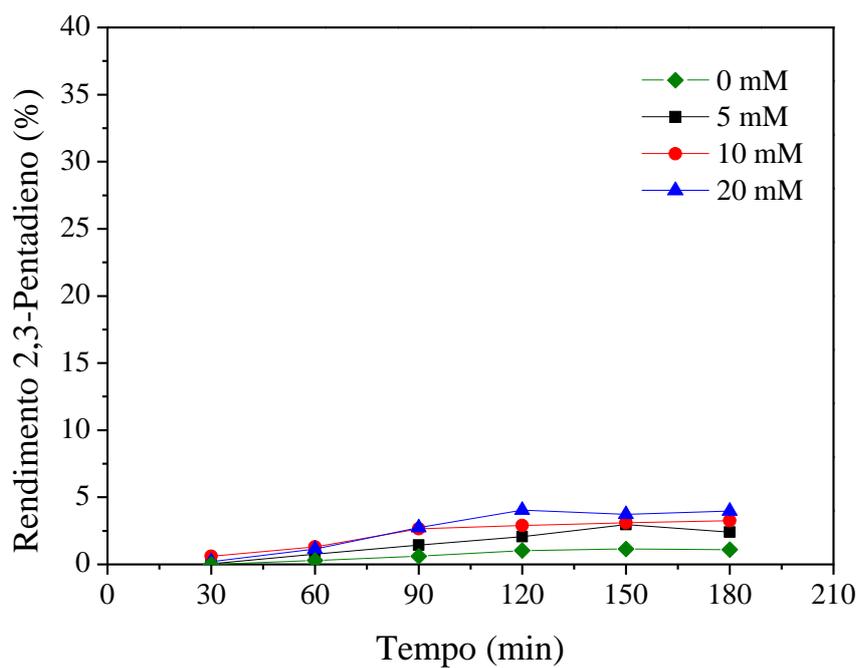
**Figura 34** - Rendimento do ácido propanóico (a), acetaldeído (b) e 2,3-Pentadiona (c), com diferentes concentrações iniciais de ácido fosfórico. Condições: concentração inicial de ácido láctico:  $50 \text{ g.L}^{-1}$ ; agitação: 500 rpm; temperatura:  $300^\circ\text{C}$ ; pressão de vapor: 10 MPa.



(a)



(b)



(c)

Fonte: Autor (2018).

Observa-se a partir da Figura 34a um efeito inversamente proporcional aonde o aumento da concentração  $H_3PO_4$  diminui o rendimento em ácido propanóico. Os rendimentos máximos obtidos para as concentrações 5 mM, 10 mM e 20 mM de  $H_3PO_4$  foram respectivamente iguais a 2,1, 1,8 e 1,2%. Este efeito pode ser explicado por Gunter, Miller e

Jackson (1994), que afirmam que o íon fosfato desfavorece a descarboxilação e, conseqüentemente, reduz produção de hidrogênio e a hidrogenação do ácido acrílico em ácido propanóico.

A Figura 34b mostra que os maiores rendimentos de acetaldeído foram obtidos com as concentrações iguais a 10 mM e 20 mM, iguais a 30,3% e 32,1%, respectivamente. Foram obtidos no mesmo tempo, em 120 minutos de reação e em ambas as concentrações, com a continuidade da reação houve uma queda no rendimento indicando uma possível degradação em produtos não identificados. A reação com concentração igual a 5 mM de  $H_3PO_4$  obteve o maior rendimento 21,4%, no mesmo tempo que os ensaios com 10mM e 20mM e após os 120 minutos, o rendimento caiu. Em comparação à reação sem catalisador, a presença do ácido produziu mais acetaldeído, exceto a reação 5mM que produziu quantidades semelhantes, o que pode indicar que a concentração de 5 mM pode ser insuficiente para influenciar a formação de acetaldeído, porém maiores concentrações favorecem a formação de acetaldeído.

O rendimento de 2,3-Pentadiona aumentou com adição de ácido fosfórico, os maiores rendimentos obtidos a 5 mM, 10 mM e 20 mM foram de 3,0%, 3,3%, e 4,0%, respectivamente (Figura 34c). Em comparação ao ensaio sem ácido, a presença do ácido fosfórico aumentou a formação de 2,3-Pentadiona. Segundo, Gunter, Miller e Jackson (1994), a presença dos íons fosfatos na reação pode promover a condensação de ácido láctico, indicando assim uma conformidade dos experimentos com o proposto pelos autores.

#### 4.1.2.3 Comparação dos Resultados

Para melhor visualização e comparação dos diversos ensaios realizados, os maiores valores de conversão e seletividade dos compostos identificados foram colocados na Tabela 3 realizados na temperatura de 300°C e 10 MPa, com e sem a presença dos ácidos sulfúrico e fosfórico.

**Tabela 3** - Comparação dos resultados do tratamento hidrotérmico do ácido láctico. Condições: concentração inicial de ácido láctico: 50 g.L<sup>-1</sup>; rotação dos agitadores: 500 rpm; temperatura: 300°C; pressão de vapor: 10 MPa.

Reações	Sem Ácidos	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		
		5mM	10mM	20mM	5mM	10mM	20mM
<b>Conversão de Ácido Láctico (%)</b>	79,3	73,4	78,1	78,3	85,1	92,7	93,0
<b>Ácido Acrílico</b>							
<b>Rendimento (%)</b>	24,7	18,4	16,7	16,5	19,1	16,6	15,9
<b>Seletividade (%)</b>	31,1	25,1	21,4	21,1	22,4	17,9	17,1
<b>Ácido Propanóico</b>							
<b>Rendimento (%)</b>	4,6	3,4	2,5	4,6	2,1	1,8	1,2
<b>Seletividade (%)</b>	5,8	4,6	3,2	5,9	2,5	1,9	1,3
<b>Acetaldeído</b>							
<b>Rendimento (%)</b>	22,1	13,8	17,1	18,3	21,4	30,3	32,1
<b>Seletividade (%)</b>	27,9	18,8	21,9	23,4	25,1	32,7	34,6
<b>2,3-Pentadiona</b>							
<b>Rendimento (%)</b>	1,2	0,9	1,4	1,4	3,0	3,3	4,0
<b>Seletividade (%)</b>	1,5	1,2	1,8	1,8	3,5	3,6	4,3

Fonte: Autor (2018).

Como pode ser observada na Tabela 3, a adição de cada um dos ácidos na reação ocasionou comportamentos diferentes. A adição de ácido sulfúrico reduziu a conversão, enquanto que a adição de ácido fosfórico aumentou a conversão em comparação com o ensaio sem ácido. Para os testes com ácido sulfúrico com as concentrações de 10 mM e 20 mM, o valor da conversão de ácido láctico é ligeiramente menor do que sem ácido, porém o ensaio com 5 mM, a conversão foi menor com uma diferença de 5,9%. Para os testes com ácido fosfórico, o aumento da concentração de ácido favorece num aumento da conversão. Para a concentração de 5 mM, a conversão aumentou 5,8%, para maiores concentrações, maiores diferenças de conversão são encontradas.

A adição de ácido fosfórico aumentou a conversão, entretanto isso não refletiu no rendimento em ácido acrílico já que apresentou rendimentos menores do que o ensaio sem ácido. A concentração de ácido usado, tanto do H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, é inversamente proporcional ao rendimento e seletividade em ácido acrílico. O aumento da concentração de ácido fosfórico favorece uma queda mais acentuada do rendimento e seletividade em ácido acrílico do que o

ácido sulfúrico. A queda no rendimento e seletividade com a adição dos ácidos é semelhante ao observado por Lira e McCrackin (1993) ao estudarem a influência da adição dos ácidos no processo de desidratação em água supercrítica do ácido láctico em um reator contínuo.

Em relação ao acetaldeído, a adição de ácido sulfúrico reduziu a formação do mesmo, porém conforme a concentração do ácido aumentava, a formação de acetaldeído aumentava também. Logo podemos concluir que baixas concentrações de ácido sulfúrico podem reduzir a formação de acetaldeído. Em relação ao ácido fosfórico, a formação de acetaldeído aumentava com a concentração de ácido, este efeito já foi comentado, pois o íon fosfato favorece a reação de descarboxilação.

Sobre o ácido propanoico, o aumento na concentração de ácido fosfórico reduz a formação de ácido propanóico. Este efeito pode ser explicado no trabalho de Gunter, Miller e Jackson (1994), no qual comentam sobre o fato de que íon fosfato desfavorece a descaboxilação e conseqüentemente, reduz a formação de hidrogênio que pode reduzir o ácido acrílico. Sobre a influência do ácido sulfúrico sobre o ácido propanóico nada pode ser inferido.

A respeito do 2,3 – Pentadiona, a adição de ácido fosfórico favoreceu a condensação em 2,3 – Pentadiona, alcançando rendimento igual a 4% para concentração de 20 mM, enquanto que a reação sem ácido, o rendimento máximo foi 1,2%. Enquanto o ácido sulfúrico parece não ter influenciado a formação do 2,3 – Pentadiona.

Diante do que foi exposto podemos inferir que a mudança de pH não é fator determinante na mudança dos parâmetros da reação, mas o íon adicionado tem forte impacto no valor da conversão e rendimento dos produtos. O ácido fosfórico aumentou a conversão, porém reduzindo o rendimento em ácido acrílico e ácido propanoico e aumentou o rendimento em acetaldeído e em 2,3 – pentadiona em comparação a reação sem ácido. O ácido sulfúrico reduziu a conversão e o rendimento em ácido acrílico e em acetaldeído.

## 4.2 MODELAGEM CINÉTICA

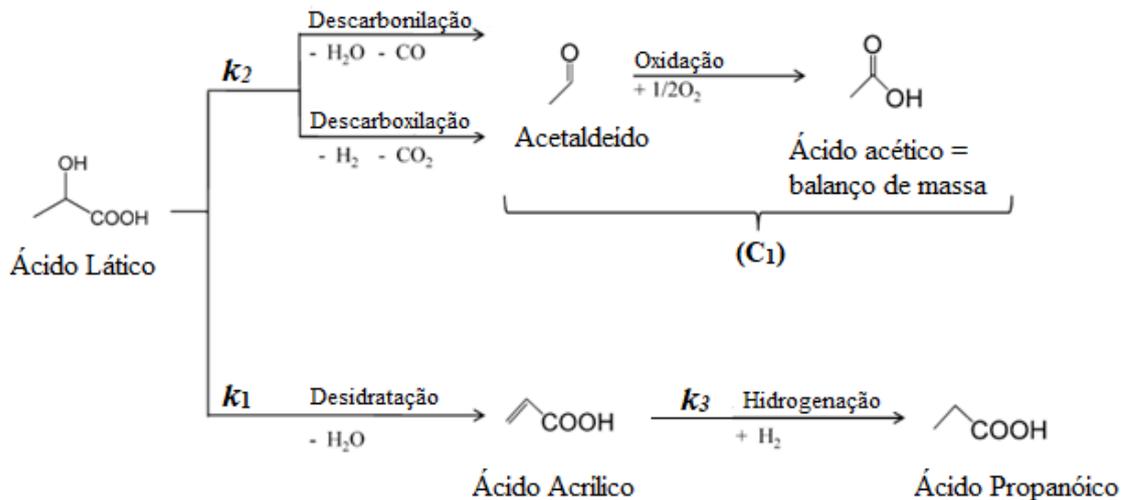
Além dos testes reacionais em sistema em batelada, foi feita uma modelagem matemática para a temperatura de 280°C. A seguir é mostrada a cinética proposta, balanço de massa e avaliação cinética.

#### 4.2.1 Mecanismo Proposto e Cinática da reação

Para a realização da modelagem matemática para a reação em batelada, a cinética reacional foi baseada no trabalho de Aida *et al.* (2009), no qual pode ser visto na Figura 13, o qual está na revisão bibliográfica. Na sua cinética, o grupo C2 corresponde à soma das concentrações de ácido acrílico e ácido propanóico e o grupo C3 corresponde à soma das concentrações de acetaldeído e ácido acético, logo temos que o composto C1 (equivale ao ácido láctico) pode formar C2 ou C3 em reações paralelas.

Porém, na realização deste trabalho não foi feita a medição da concentração de ácido acético. Então se propôs que a diferença no balanço de massa seria provavelmente ácido acético e se somou sua massa a massa do acetaldeído na modelagem cinética. Além disso, foi adicionado um  $k_3$  que equivale à reação do ácido acrílico em ácido propanóico. Logo, o modelo proposto usado pode ver visualizado na Figura 35.

**Figura 35** - Modelo proposto utilizado para o desenvolvimento da modelagem cinética baseado no modelo proposto no trabalho de Aida *et al.* (2009).



Fonte: Autor (2018).

A cinética reacional foram todas consideradas de primeira ordem e as reações foram realizadas em reator batelada, assim podemos descrever o balanço de massa para o ácido láctico, ácido acrílico, ácido propanóico e C<sub>1</sub>, como:

$$\frac{dC_{AL}}{dt} = -(k_1 + k_2) * C_{AL} \quad (4)$$

$$\frac{dC_{AA}}{dt} = k_1 * C_{AL} - k_3 * C_{AA} \quad (5)$$

$$\frac{dC_{AP}}{dt} = k_3 * C_{AA} \quad (6)$$

$$\frac{dC_{AA}}{dt} = k_1 * C_{AL} - k_3 * C_{AA} \quad (7)$$

$$\frac{dC_{C_1}}{dt} = k_2 * C_{AL} \quad (8)$$

Sendo: AL = ácido láctico

AA = ácido acrílico

AP = ácido propanóico

C<sub>1</sub> = acetaldeído e mais diferença pelo balanço de massa.

#### 4.2.2 Determinação dos parâmetros Cinéticos

O sistema de equações diferenciais encontrados foi resolvido numericamente pelo método de integração Runge-Kutta de 4ª ordem, de forma a obter-se os valores das constantes envolvidas no processo. O procedimento de otimização recorre à minimização de uma função objetivo ( $f_0$ ) definida como a diferença quadrática entre os valores experimentais e os calculados das concentrações dos componentes da reação ( $f_0 = \sum(C_{i,exp} - C_{i,cal})^2$ ).

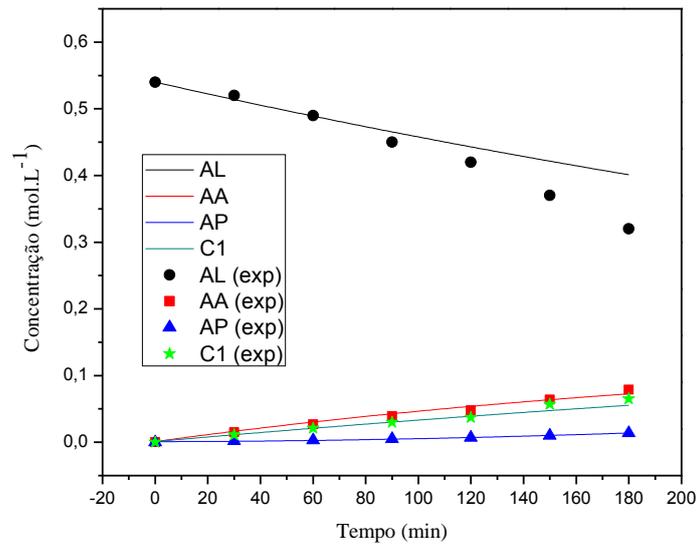
Os cálculos foram efetuados utilizando-se como ferramenta computacional o software Visual Fortran versão 6.0, proporcionando a resolução do sistema de equações diferenciais elaborado. Os valores calculados de C<sub>AL</sub>, C<sub>AA</sub>, C<sub>AP</sub> e C<sub>C<sub>1</sub></sub> são comparados aos valores experimentais. Sendo utilizado o procedimento de minimização (método do complexo Box, 1956), procurando minimizar a função objetivo construtiva entre os valores experimentais e os calculados, a partir do modelo proposto.

#### 4.2.3 Avaliação Cinética

Para se determinar os parâmetros cinéticos da desidratação do ácido láctico em ácido acrílico em sistema descontínuo foram utilizados os dados a 280°C. As reações a 300°C e 320°C não foram modeladas, pois o modelo não se adaptou bem nesses casos, provavelmente devido o aumento de temperatura ter aumentado o efeito de degradação dos produtos.

Como citado anteriormente, o modelo proposto é baseado numa adaptação do trabalho da *Aida et al.*(2009) expressam uma cinética de primeira ordem para as 3 reações. A correlação dos dados e dos pontos experimentais pode ser observada na Figura 36, os valores da constante de reação na Tabela 4 e na Tabela 5 estão os erros associados a cada componente da reação e o erro relativo médio.

**Figura 36** - Perfil de concentração dos dados experimentais (símbolos) e da modelagem (linha) no tempo.



Fonte: Autor (2018).

**Tabela 4** - Valores das constantes na modelagem

Parâmetro	Valor	Unidades
$k_1$	$6,4727 \cdot 10^{-4}$	$h^{-1}$
$k_2$	$1,0039 \cdot 10^{-3}$	$h^{-1}$
$k_3$	$1,7491 \cdot 10^{-3}$	$h^{-1}$

Fonte: Autor (2018).

**Tabela 5** - Medida dos erros associados a cada componente na modelagem cinética e o erro médio da modelagem.

Componente	Erro (%)
Ácido Lático	7,078
Ácido Acrílico	7,338
Ácido propanóico	7,223
C1	5,723
Médio	6,853

Fonte: Autor (2018).

Pela Figura 36, nota-se que a modelagem obteve boa correspondência com os produtos da reação (ácido acrílico, ácido propanóico e C1), enquanto que para o ácido lático na última hora da reação há um maior distanciamento entre os dados experimentais e a curva da modelagem.

Na Tabela 4, observa-se que o valor de  $k_2$  é menor do que  $k_1$ , logo há maior formação dos compostos C1 do que de ácido acrílico, o que pode ser visualizado na Figura 36 também.

Pela Tabela 5, mostra um erro relativo pequeno em relação aos componentes, logo pode-se concluir boa adequação do modelo aos dados experimentais.

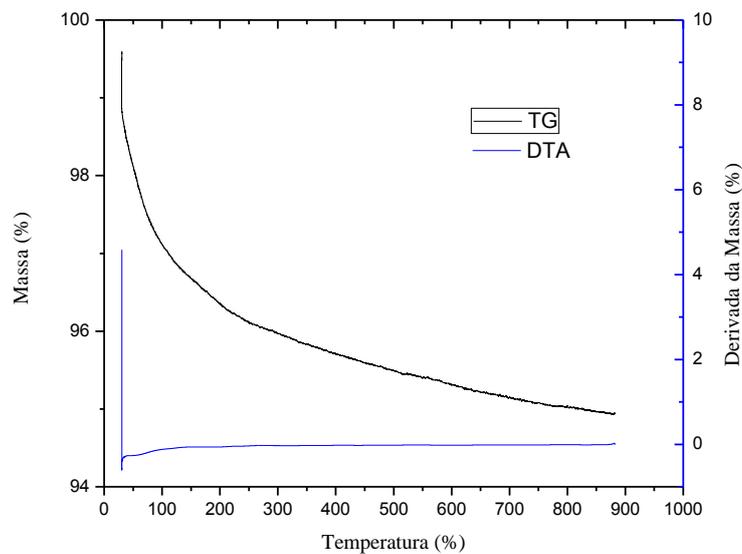
### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DA HIDROXIAPATITA

O óxido misto hidroxiapatita é um composto que precisa de condições propícias para a sua formação. A caracterização da hidroxiapatita objetiva se sua obtenção foi bem sucedida e estudo de algumas de suas características para compreensão do seu uso como catalisador.

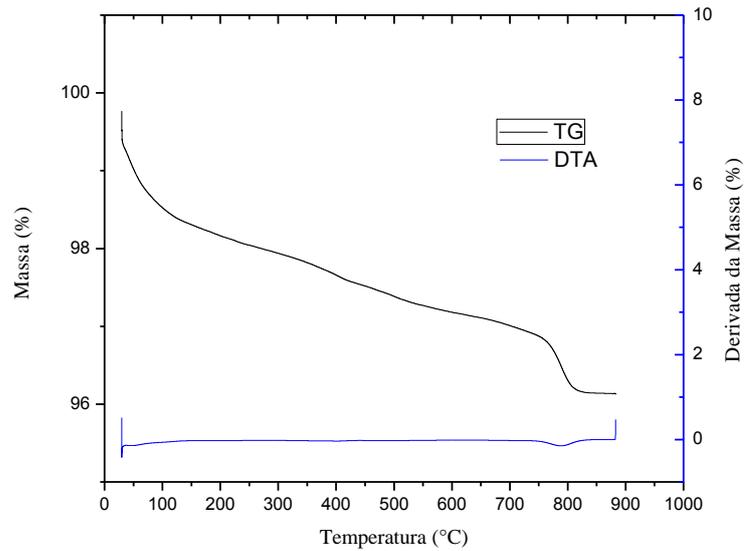
#### 4.3.1 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi usada objetivando observar a variação de massa nas temperaturas de reação (350°-380°C). A análise foi aplicada a hidroxiapatita calcinada a 3 temperaturas diferentes: 450°C, 550°C e 650°C, que podem ser visualizadas nas Figura 37a (450°C), 37b (550°C) e 37c (650°C).

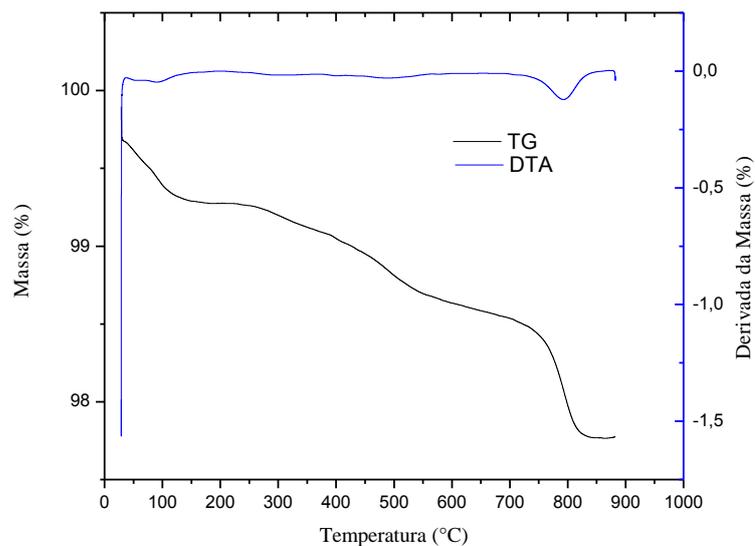
**Figura 37** - Análise térmica gravimétrica da hidroxiapatita de cálcio calcinada a 450°C (a), 550°C (b) e 650°C (c)



(a)



(b)



(c)

Fonte: Autor (2018).

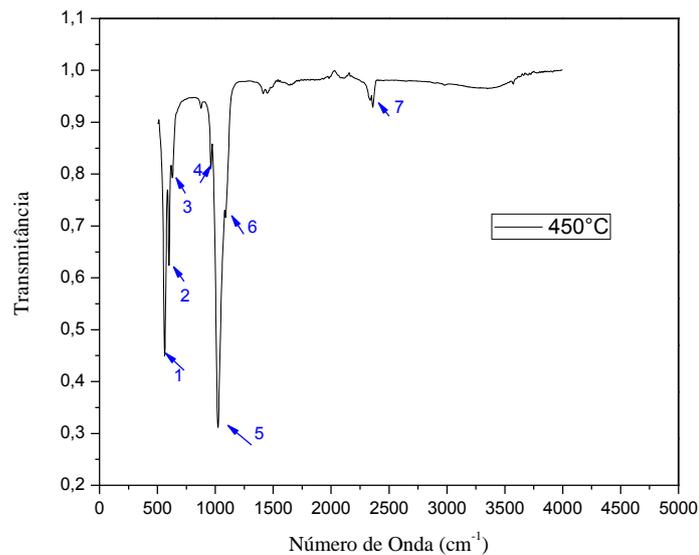
Pode-se observar pela Figura 37, que a variação de massa foi maior para as hidroxiapatitas calcinadas a 450°C e 550°C chegando a perder cerca de 4% na temperatura acima de 800°C e a calcinada a 650°C chegou a perder 2% de massa com temperatura acima de 800°C. Para as hidroxiapatitas calcinadas a 550°C e 650°C há uma perda de massa para temperatura em torno de 800°C, onde podem ser observado pela derivada de massa essa variação. Na faixa de temperatura dos testes reacionais (entre 350°C e 380°C) não são

observados grande variações de perda de massa, mostrando boa estabilidade do material nas temperaturas de reação.

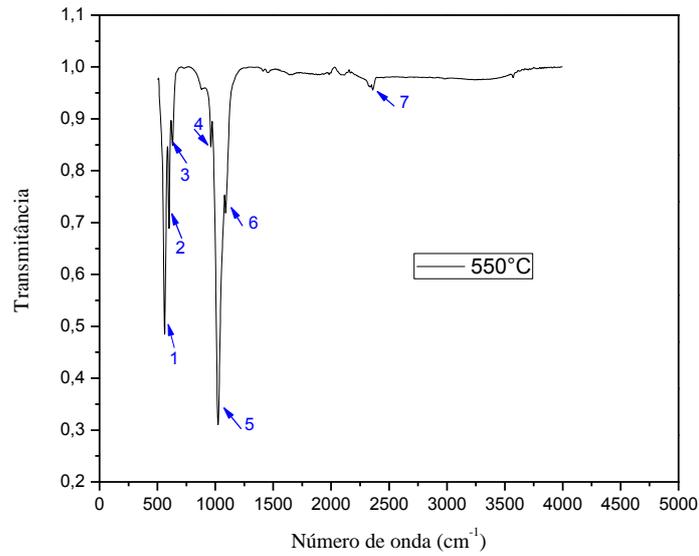
#### 4.3.2 Espectrofotometria de Infravermelho

Essa técnica é muito utilizada para fornecer informações a respeito da identidade, pureza e presença de grupos funcionais característicos para a hidroxiapatita. A análise foi aplicada para identificação dos grupos:  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ . Nas Figuras 37a, 37b e 37c são apresentados os espectros da hidroxiapatitas calcinadas a  $450^\circ\text{C}$ ,  $550^\circ\text{C}$  e  $650^\circ\text{C}$ , respectivamente. Para representar a identificação dos picos do espectro associado a cada grupo foi usado setas azuis enumeradas para melhor visualização, posteriormente na Tabela 6 são mostrados as correlações entre cada seta e seu respectivos grupo.

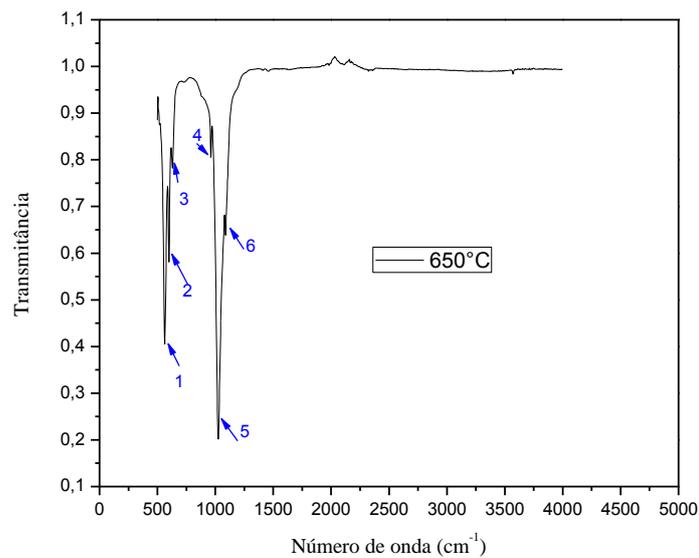
**Figura 38** - Espectro de infravermelho da hidroxiapatita calcinada a:  $450^\circ\text{C}$ (a),  $550^\circ\text{C}$  (b) e  $650^\circ\text{C}$  (c).



(a)



(b)



(c)

Fonte: Autor (2018).

Nas Figuras 38, podem-se observar as bandas de vibração características do grupo OH e  $\text{PO}_4^{3-}$ .

A presença do grupo fosfato  $\text{PO}_4^{3-}$  é confirmada pelos modos de estiramento simétrico do P-O em  $963 \text{ cm}^{-1}$  e em  $594 \text{ cm}^{-1}$  e do modo de estiramento assimétrico numa faixa de  $1030 - 1098 \text{ cm}^{-1}$ , o modo do grupo O-P-O foi observado em  $568 \text{ cm}^{-1}$  no modo de deformação angular assimétrica (Mendes Filho, 2006).

As bandas típicas da vibração do estiramento O-H da hidroxiapatita, ocorreu em  $632\text{ cm}^{-1}$ . Uma indicação da presença de impurezas de carbonatos  $\text{CO}_3^{2-}$  é o pico em  $2351\text{ cm}^{-1}$  localizados para as amostras calcinadas a  $450^\circ\text{C}$  e  $550^\circ\text{C}$ , que são de intensidade bem reduzida, sugerindo uma amostra com apatita levemente carbonatada (Tharcilla, 2013). Na temperatura de  $650^\circ\text{C}$ , não é a presença de carbonato na amostra possivelmente devido uma degradação nesta faixa de temperatura calcinada.

Na Tabela 6, serão associados os números dos picos nos espectros de infravermelho com seu grupo característico.

**Tabela 6** - Descrição das bandas de absorção em destaque na Figura 36.

Nº na Figura	Nº de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupo característico
1	568	Deformação angular assimétrica O-P-O
2	594	Estiramento simétrico P-O
3	632	Estiramento do grupo OH
4	970	Estiramento simétrico do grupo P-O
5	1030	Estiramento simétrico do grupo P-O
6	1098	Estiramento assimétrico do grupo P-O
7	2351	Deformação axial da ligação C=O

Fonte: Autor (2018).

#### 4.3.3 Fluorescência de Raio-X

A análise de fluorescência de raio-x da hidroxiapatita foi usada principalmente para medição dos teores de Ca e P e assim, determinar a razão Ca/P nas amostras (Tabela 5), já que para a hidroxiapatita de cálcio temos uma razão Ca/P é igual a 1,67. Na Tabela 7, as hidroxiapatitas serão diferenciadas pela temperatura de calcinação usada.

**Tabela 7** - Resultados da caracterização da análise química da hidroxiapatita calcinada a  $450^\circ\text{C}$ ,  $550^\circ\text{C}$  e  $650^\circ\text{C}$ .

Massa (%)	$450^\circ\text{C}$	$550^\circ\text{C}$	$650^\circ\text{C}$
Ca	63,98	64,71	65,78
P	30,62	30,48	31,22
Razão Molar (Ca/P)	1,62	1,64	1,63

Fonte: Autor (2018).

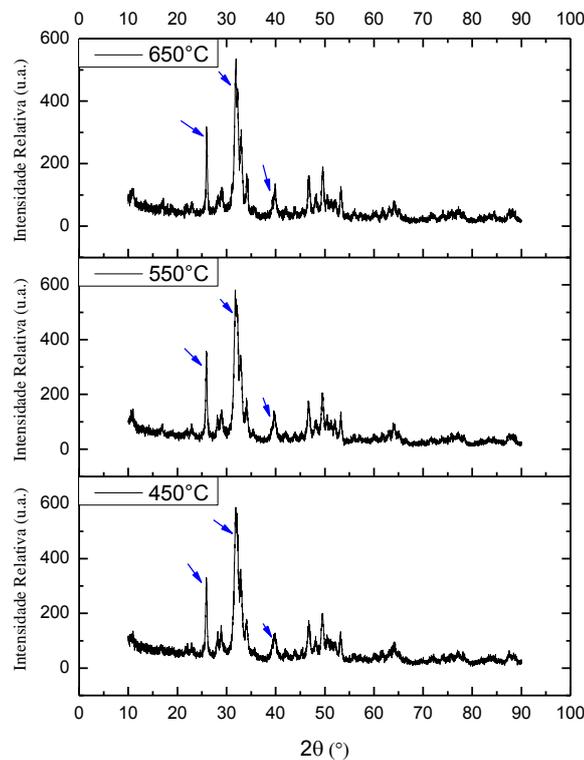
Pode-se observar que a razão Ca/P obtido para a hidroxiapatita sintetizada em laboratório é menor que a razão pela estequiometria, porém na análise de fluorescência é

possível observar a presença de outros cátions na estrutura da hidroxiapatita, o que provavelmente está ocupando o lugar do cálcio na estrutura. Os outros cátions presentes foram: Na, Mg, Si, Al, Sr, Fe e Zn.

#### 4.3.4 Difração de Raio-X

A Figura 39 mostra os difratogramas de raio-x das hidroxiapatita calcinadas a 450°C, 550°C e 650°C. A análise comparativa do difratograma padrão disponível no banco de dados JCPDS (ficha 9-432) verifica-se a presença de picos característicos da hidroxiapatita nas amostras. Logo, a ficha JCPDS 9-432 foi comparada ao difratogramas das hidroxiapatitas sintetizadas.

**Figura 39** - Difratograma de DRX das amostras de Hidroxiapatita calcinada a 450°C, 550°C e 650°C.



Fonte: Autor (2018).

Pelo banco de dados JCPDS (ficha 9-432), a presença de picos característicos da hidroxiapatita estão presente onde  $2\theta = 26,0^\circ$  e o outro grupo está variando de  $2\theta=31,8^\circ$  e  $39,8^\circ$ , onde se encontrando sinalizadas no difratograma através de setas azuis.

Nos 3 difratogramas apresentando na Figura 39, é possível observar que os 3 picos de maior intensidade estão localizados na região anteriormente falado pela JCPDS (ficha 9-432), mostrando que a hidroxiapatita foi obtida com sucesso.

#### 4.4 REAÇÃO EM SISTEMA CONTÍNUO

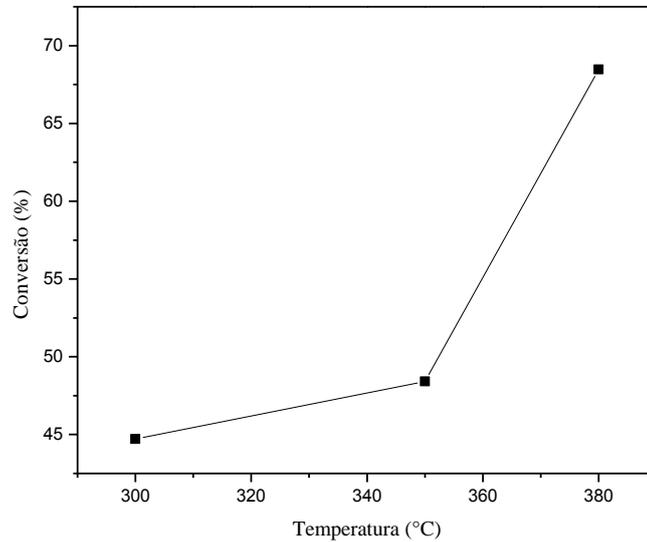
A síntese de ácido acrílico a partir da reforma do ácido láctico foi avaliada em sistema de leito fixo sobre catalisadores de hidroxiapatita de cálcio. Para se avaliar o sistema usado foi realizado um estudo da reação sem catalisador procedimento realizado nos trabalhos de Jaimes (2013) e Blanco (2010).

As avaliações reacionais foram realizados a partir da variação da vazão do gás de arraste e da temperatura, e juntamente a esses efeitos foi constatado a influência da presença do coque formado a partir da reação na placa porosa do reator, além da influência da temperatura de calcinação do hidroxiapatita de cálcio.

##### **4.4.1 Avaliação reacional contínua na ausência de catalisador**

Os ensaios reacionais em reator contínuo na ausência do catalisador, nas mesmas condições de reação, é um procedimento já realizado em vários trabalhos da literatura, utilizando reator de leito fixo. Para determinação dessa interação fez-se necessário a realização da avaliação do reator, após limpeza química, e na ausência do catalisador, verificando-se a formação de produtos semelhantes à desidratação na presença do catalisador, nas temperaturas de 300°C, 350°C e 380°C. E como hipótese das causas prováveis das reações de desidratação do ácido láctico, mesmo na ausência do catalisador, podendo ser atribuídas aos efeitos dos sítios ácidos formados a partir do próprio coqueamento do ácido láctico depositado na placa porosa. A Figura 40 mostra a evolução da conversão do ácido láctico, na ausência do catalisador, em função da temperatura.

**Figura 40** - Conversão de ácido láctico na ausência do catalisador para diferentes temperaturas. Condições: concentração inicial de ácido láctico:  $400 \text{ g.L}^{-1}$ ; vazão da fase líquida:  $1,2 \text{ mL.h}^{-1}$ ; vazão do gás de arraste:  $20 \text{ mL.min}^{-1}$ ; Coleta da amostra: 9 horas de reação.

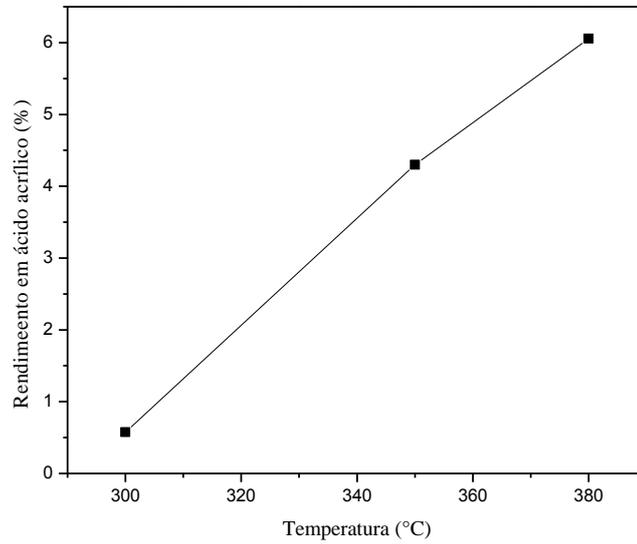


Fonte: Autor (2018).

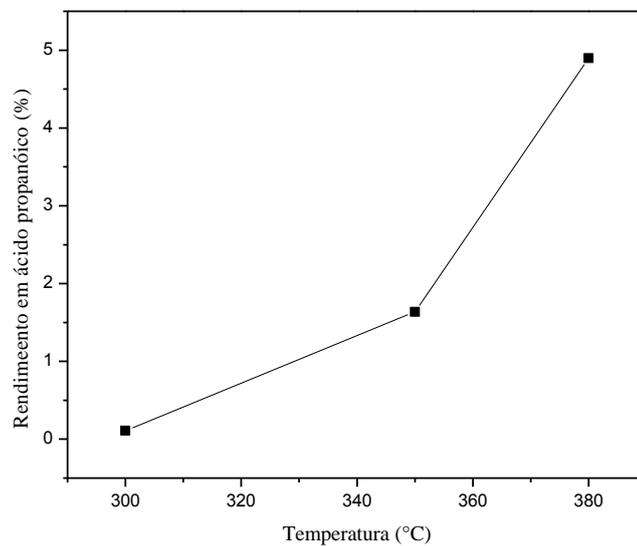
Pela Figura 40 observa-se que o ácido láctico apresentou alta reatividade com 45% de conversão com  $300^{\circ}\text{C}$  e 68% para a temperatura de  $380^{\circ}\text{C}$ . Isso pode ser atribuído à hipótese, que a degradação térmica do ácido láctico a princípio, favoreceu a formação do coque na superfície da placa porosa de quartzo, utilizada para sustentação do leito no reator. Jaimes (2013) em seu trabalho relata uma degradação de 35% usando lã de vidro que é um suporte com maior porosidade do que placa de quartzo sinterizada que foi usado na realização dos testes.

A seguir serão mostrados os rendimentos de ácido acrílico, ácido propanoico, acetaldeído e 2,3-Pentadiona nas Figuras 41a, 41b, 41c e 41d, respectivamente.

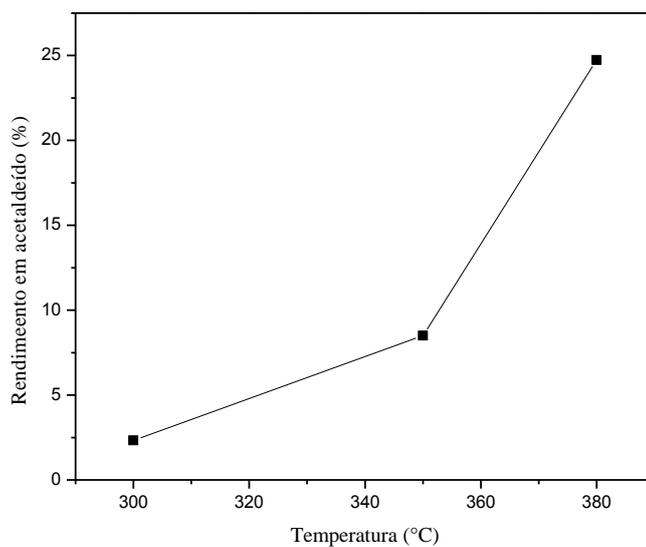
**Figura 41** - Rendimento em ácido acrílico (a), ácido propanóico (b), acetaldeído (c) e 2,3-Pentadiona (d) com reator sem catalisador para diferentes temperaturas. Condições: concentração inicial de ácido láctico: 400 g.L<sup>-1</sup>; vazão da fase líquida: 1,2 mL.h<sup>-1</sup>; vazão do gás de arraste: 20mL.min<sup>-1</sup>; Coleta da amostra: 9 horas de reação.



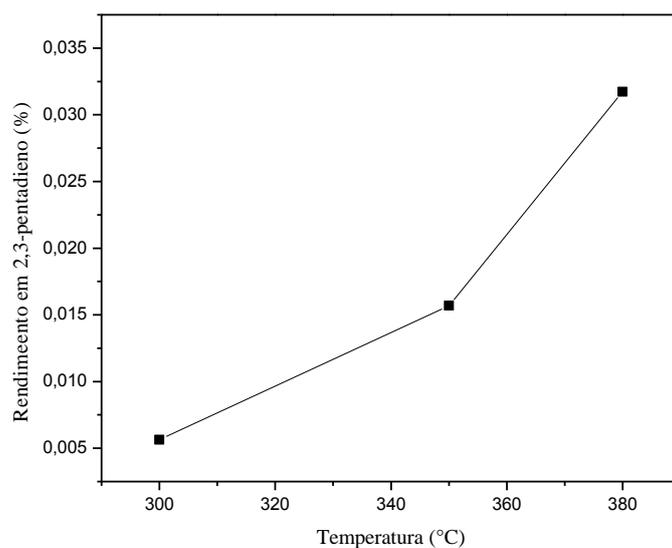
(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: Autor (2018).

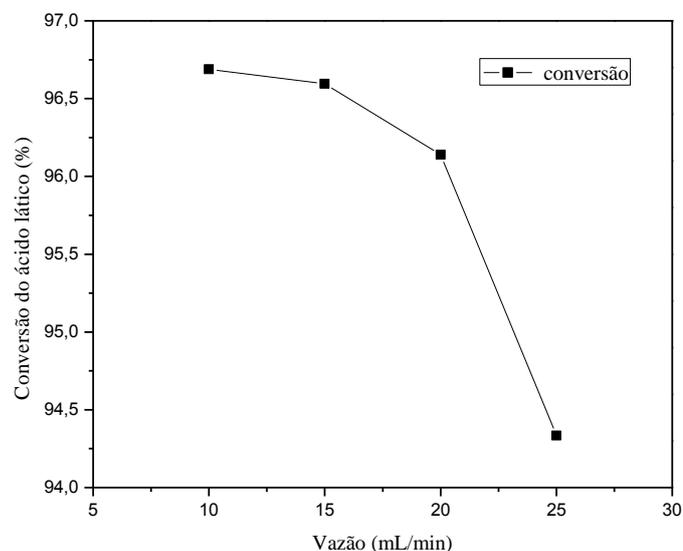
Pela Figura 41, nota-se que o aumento de temperatura favorece uma maior formação de todos os produtos analisados. O rendimento máximo encontrado para o ácido acrílico, ácido propanoico, acetaldeído e 2,3-Pentadieno foram 6%, 4,9%, 24,7% e 0,032%, respectivamente para a temperatura de 380°C. Contudo constata-se a existência de uma forte degradação do ácido láctico em coque e produtos leves não analisados, já que a conversão a mesma temperatura foi de 68%.

#### 4.4.2 Influência da vazão do gás de arraste em presença de catalisador

Na literatura, a maioria dos trabalhos está mais focada em desenvolver catalisadores sem um estudo prévio de suas condições ótimas de trabalho. Para as reações de desidratação em sistema contínuo foi realizado um estudo da vazão de gás ótima, tomando como base a vazão utilizada nos trabalhos de Yan *et al.* (2014) e Ghantani *et al.* (2013) na que foi igual a  $15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , então se escolheu um valor de vazão imediatamente menor e maiores valores.

Os valores das vazões do gás de arraste avaliados foram 10, 15, 20 e  $25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  a  $350^\circ\text{C}$ , que influencia diretamente no tempo de contato. O monitoramento da vazão volumétrica do gás de arraste foi realizada na saída do reator leito fixo, ou seja, após a passagem do catalisador. Os resultados obtidos para influência da vazão estão apresentados na Figura 42.

**Figura 42** - Conversão de ácido láctico a diferentes vazões de gás de arraste. Condições: concentração inicial de ácido láctico:  $400 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ; massa de catalisador:  $0,25\text{g}$ ; vazão da fase líquida:  $1,2 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ ; temperatura:  $350^\circ\text{C}$ ; Coleta da amostra: entre 9 e 10 horas de reação.

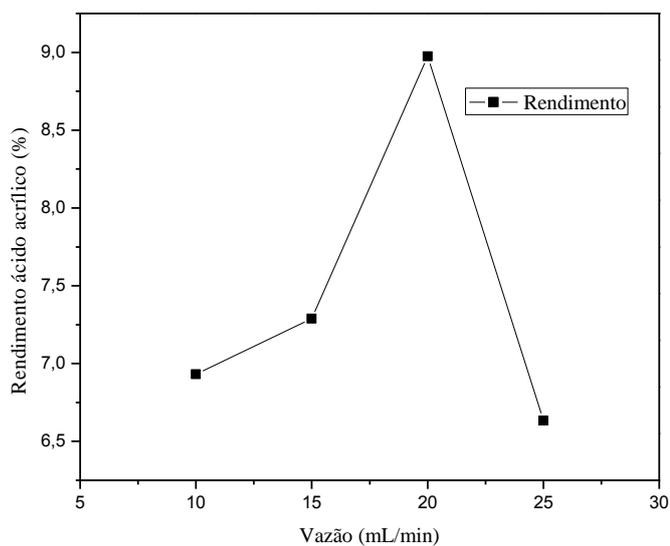


Fonte: Autor (2018).

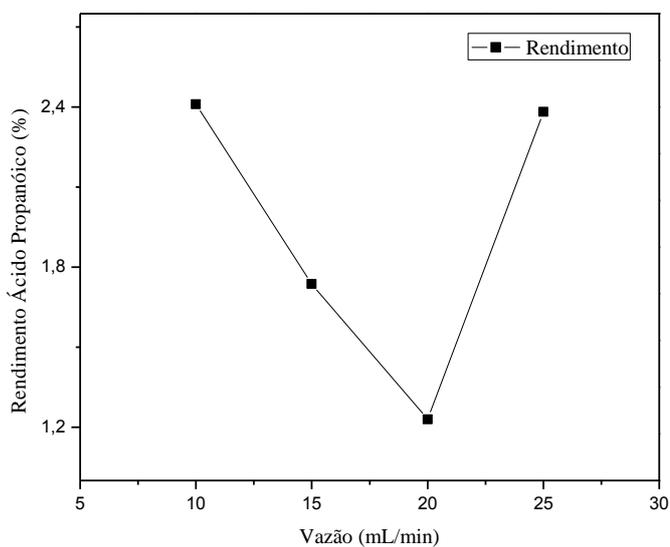
Na Figura 42, nota-se que o aumento da vazão de arraste, diminui a conversão, efeito já é esperado, pois o aumento da vazão de gás diminui o tempo de residência com o catalisador. Mesmo com o aumento da vazão de arraste, a conversão apresentou altos valores de conversão mostrando que o catalisador é bem ativo. Na vazão de  $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , o valor de conversão foi de 96,7%.

Os rendimentos da reação para o ácido acrílico, ácido propanóico, acetaldeído e 2,3-Pentadiona são mostrados nas Figuras 43a, 43b, 43c e 43d, respectivamente.

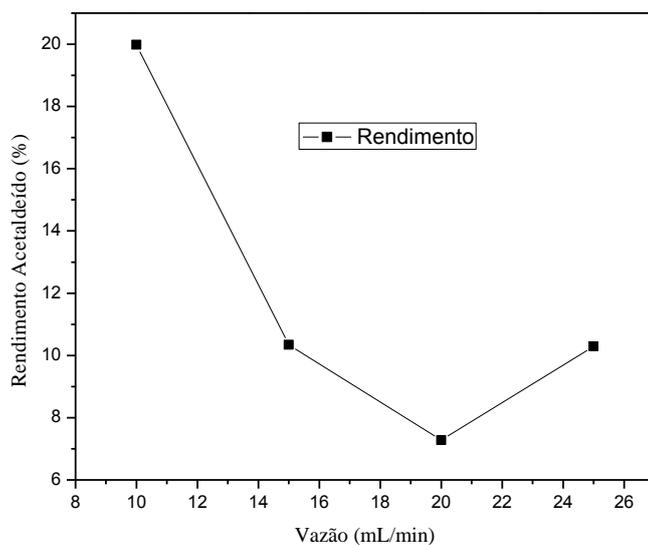
**Figura 43** - Rendimento em ácido acrílico (a), ácido propanóico (b), acetaldeído (c) e 2,3-Pentadiona (d) com diferentes vazões de gás de arraste. Condições: concentração inicial de ácido láctico:  $400 \text{ g.L}^{-1}$ ; massa de catalisador:  $0,25\text{g}$ ; vazão da fase líquida:  $1,2 \text{ mL.h}^{-1}$ .



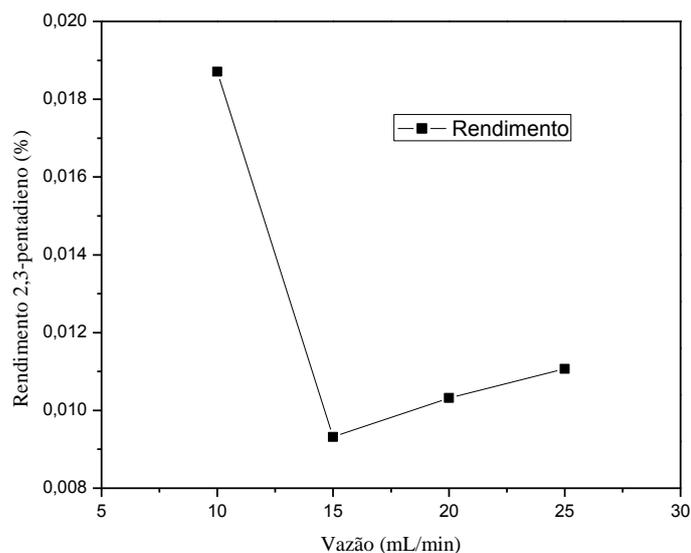
(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: Autor (2018).

Como pode ser visto na Figura 43a, o melhor rendimento em ácido acrílico para as condições estudadas foi obtido, para a vazão de nitrogênio igual a  $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . E a diminuição da vazão do gás, causou uma diminuição do rendimento, o que pode ser atribuído diretamente ao aumento excessivo do tempo de residência de reagente (ácido láctico) e produto (ácido acrílico), que provoca o aparecimento das reações consecutivas favorecendo a

degradação do ácido acrílico formado em outros produtos como o ácido propanóico e o acetaldeído.

A Figura 43b, mostra que o aumento da vazão de nitrogênio, usado como gás de arraste, reduziu o rendimento em ácido propanoico, pois como já foi dito anteriormente o aumento da vazão do gás, diminui a possibilidade da formação das reações consecutivas. Com isso, o melhor rendimento obtido em ácido propanoico, foi para a vazão do gás de  $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , igual a 2,4%, pois o aumento da vazão do gás para  $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , fez com que o rendimento cai-se para 1,2%, efeito inverso ao observado no rendimento em ácido acrílico, mas justificado pela diminuição das reações consecutivas. E contraditório a partir do aumento da vazão de gás para  $25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , onde aconteceu um aumento do rendimento em ácido propanoico, uma possível explicação é a redução da degradação do próprio ácido propanóico proveniente do próprio ácido láctico.

Na Figura 43c observa-se um efeito similar ao observado na Figura 43b referente ao rendimento em ácido propanóico, onde o aumento de vazão do gás de arraste para  $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , ocorre uma redução do rendimento em acetaldeído com valor de 7,3%, provavelmente, essa queda no rendimento em acetaldeído se deve a queda da degradação do ácido acrílico. Com o aumento da vazão acima de  $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , ocorreu um aumento do seu rendimento que pode ser atribuído, provavelmente, a queda da degradação do acetaldeído que foi gerado diretamente pelo ácido láctico.

Os rendimentos em 2,3-Pentadiona foram abaixo 0,02%, como se pode ver na Figura 43d. Um dos possíveis motivos para esses baixos rendimentos é que o 2,3-Pentadiona é um produto oleoso e este pode ter ficado aderido nas paredes do reator no resfriamento, na saída do reator, pois a fase aquosa não conseguia solubilizar o 2,3- Pentadiona. A vazão de  $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  apresentou um maior valor de rendimento igual a 0,0185%, o que provavelmente se deve a degradação dos produtos em 2,3-Pentadiona. Maiores valores de vazão provocaram queda nesse rendimento.

Observa-se que o balanço de massa está incompleto, provavelmente foram gerados produtos gasosos que não foram analisados. Além disso, o ácido láctico é um composto muito instável quando vaporizado, sendo perdido na forma de coque presente no reator, de acordo com CHEN (2011).

Na literatura não foram encontrados trabalhos que façam um estudo de vazão ótima do gás de arraste. O trabalho mais completo que estuda as condições operacionais é o de

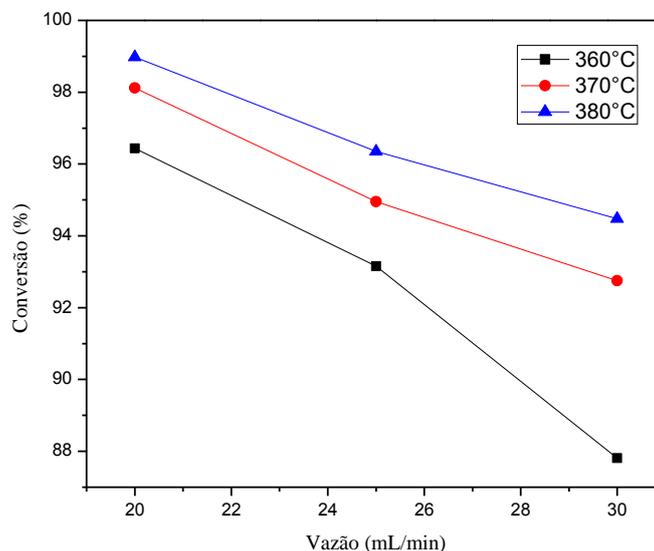
Ghantani *et al.* (2013) que estudaram a variação de temperatura, concentração de ácido láctico e a razão entre a massa de catalisador e vazão do líquido.

#### 4.4.3 Estudo do efeito da variação da temperatura associada a variação da vazão do gás de arraste

Pelo estudo anterior, obteve-se um rendimento ótimo com vazão igual a 20 mL.min<sup>-1</sup> a 350°C. Porém, o aumento da temperatura pode influenciar no valor da vazão ótima, então foi feito um estudo da variação da temperatura variando também a vazão de gás de arraste. As temperaturas de reação estudadas foram: 360°C, 370°C e 380°C e as vazões variadas foram 20, 25 e 30 mL.min<sup>-1</sup>.

Na Figura 44 é apresentada a conversão do ácido láctico para as diferentes temperaturas e vazões.

**Figura 44** - Conversão do ácido láctico para diferentes temperaturas e diferentes vazões do gás de arraste. Condições: concentração inicial de ácido láctico: 400 g.L<sup>-1</sup>; massa de catalisador: 0,25g; vazão da fase líquida: 1,2 mL.h<sup>-1</sup>; temperatura: 350°C; Coleta da amostra: 9 horas de reação.



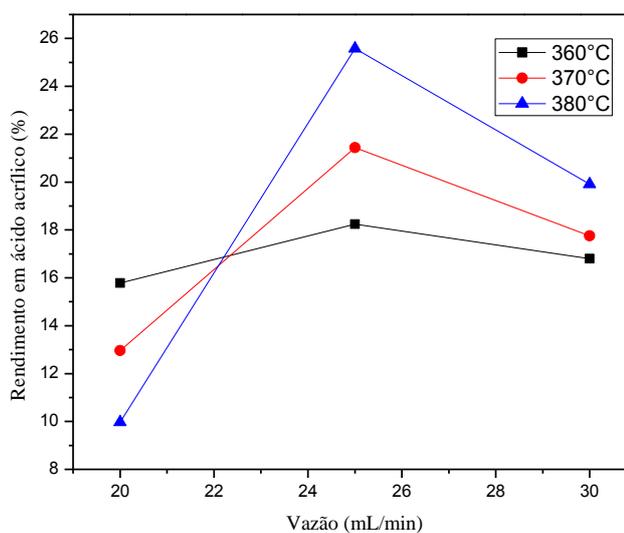
Fonte: Autor (2018).

Na Figura 44, nota-se que o aumento da vazão do gás de arraste diminui a conversão, efeito já esperado, pois diminui o tempo de contato entre o ácido láctico e catalisador. Ainda pode-se falar que o aumento de temperatura aumentou a conversão, como consequência do aumento da velocidade da reação. Para as três temperaturas, a queda da vazão do gás de

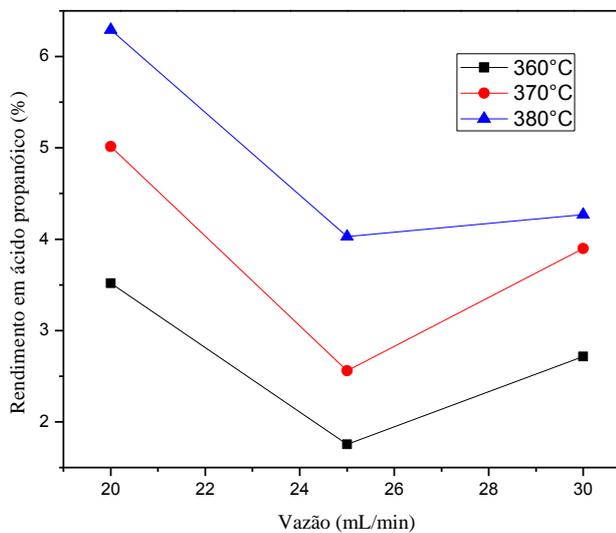
arraste é quase linear, a temperatura de 380°C com 20 mL.min<sup>-1</sup> foi a que apresentou maior valor de conversão igual a 99%.

Os rendimentos da reação para o ácido acrílico, ácido propanóico, acetaldeído e 2,3-Pentadiona são mostrados nas Figuras 45a, 45b, 45c e 45d.

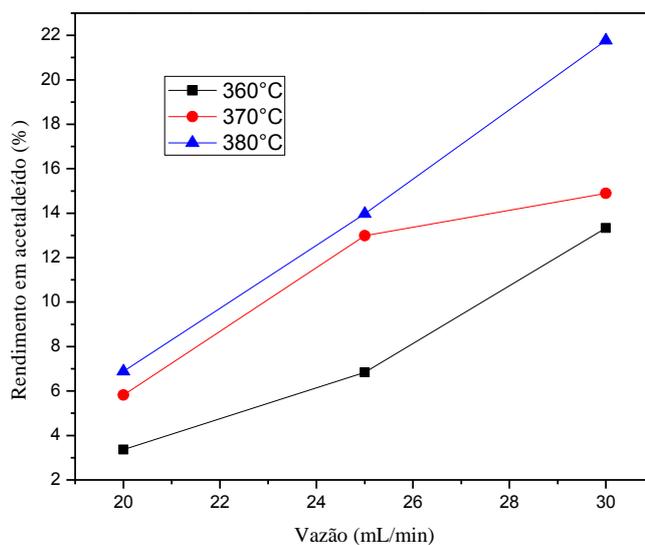
**Figura 45** - Rendimento em ácido acrílico (a), ácido propanóico (b), acetaldeído (c) e 2,3-Pentadiona (d) com diferentes vazões de gás de arraste. Condições: concentração inicial de ácido láctico: 400 g.L<sup>-1</sup>; massa de catalisador: 0,25g; vazão da fase líquida: 1,2 mL.h<sup>-1</sup>; Coleta da amostra: 9 horas de reação.



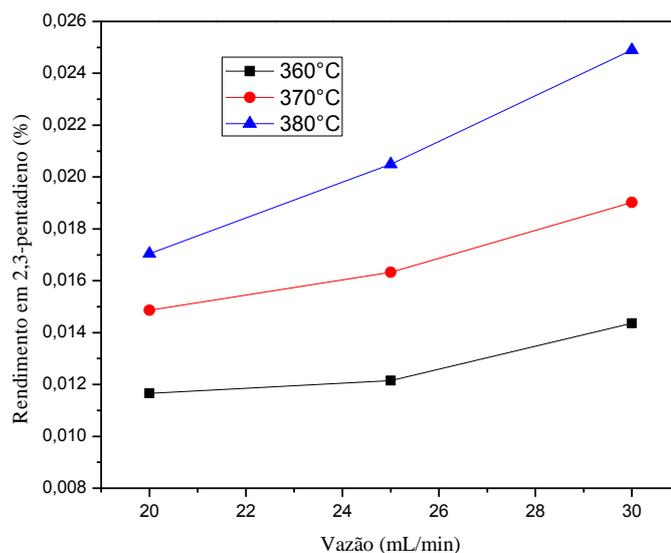
(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: Autor (2018).

Pela Figura 45a, a vazão ótima para o rendimento em ácido acrílico foi  $25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  para as temperaturas de  $360^\circ\text{C}$ ,  $370^\circ\text{C}$  e  $380^\circ\text{C}$ , diferentemente do que foi obtido para  $350^\circ\text{C}$  que tinha sido  $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Para a vazão de  $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , nota-se que o aumento da temperatura diminui o rendimento em ácido acrílico, o que provavelmente está acontecendo devido a degradação do mesmo. O aumento da vazão para  $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  diminui o rendimento em ácido acrílico, o que provavelmente se deve um tempo de contato insuficiente

para maximizar o rendimento em ácido acrílico. O rendimento máximo alcançado foi 25,5%, para a temperatura de 380°C e vazão do gás de arraste igual a 25 mL.min<sup>-1</sup>.

Pela Figura 45b observa-se um comportamento inverso do apresentado na Figura 45a, onde a vazão de 25 mL.min<sup>-1</sup> apresentou o menor rendimento. Logo, pode se afirmar que o ácido propanóico é um produto que pode ser obtido pela degradação do ácido acrílico. O aumento da vazão para 30 mL.min<sup>-1</sup> diminuiu o rendimento, o que pode ter sido causado por uma redução da degradação do próprio ácido propanóico. Além disso, o aumento de temperatura aumentou o rendimento em ácido propanóico. O maior rendimento em ácido propanóico foi a 380°C com 20 mL.min<sup>-1</sup> e valor igual a 6,3%.

Pela Figura 45c, nota-se que o aumento da vazão do gás de arraste aumentou o rendimento em acetaldeído, isso pode ser devido uma degradação do acetaldeído em produtos mais leves, fato que é reduzido com menor tempo de contato. O aumento da temperatura aumenta o rendimento em acetaldeído, o que pode ter duas possíveis explicações: aumento da velocidade de reação para as reações de descarboxilação e descarbonilação ou aumento da degradação do ácido acrílico e ácido propanóico pelo aumento da temperatura. O maior rendimento obtido foi com a temperatura de 380°C e 30 mL.min<sup>-1</sup> com valor igual a 21,7%.

Pela Figura 45d, o aumento da temperatura aumentou a formação de 2,3-Pentadiona. Ainda pode-se falar que o aumento da vazão aumentou o rendimento 2,3-Pentadiona. Mesmo com o aumento do rendimento em 2,3 – Pentadiona devido a temperatura e vazão, os rendimentos encontrados apresentaram valores baixos. O maior rendimento foi a 380°C e 30 mL.min<sup>-1</sup> com valor igual a 0,025%.

Segundo Zhang *et al.* (2016), o ácido propanóico pode ser obtido diretamente pela hidrogenação do ácido acrílico. Uma mudança na vazão do gás de arraste proporcionou uma redução do ácido acrílico. Além da hidrogenação do ácido acrílico, o ácido propanóico pode ser formado pela redução do ácido láctico (YAN *et al.*, 2014).

No trabalho de Ghantani *et al.* (2013), realizaram um estudo da temperatura para a reação, a melhor temperatura encontrada foi 375°C e na temperatura de 400°C relataram uma queda de rendimento. A temperatura ótima encontrada pelos autores foi próxima à temperatura encontrada no presente estudo que foi 380°C.

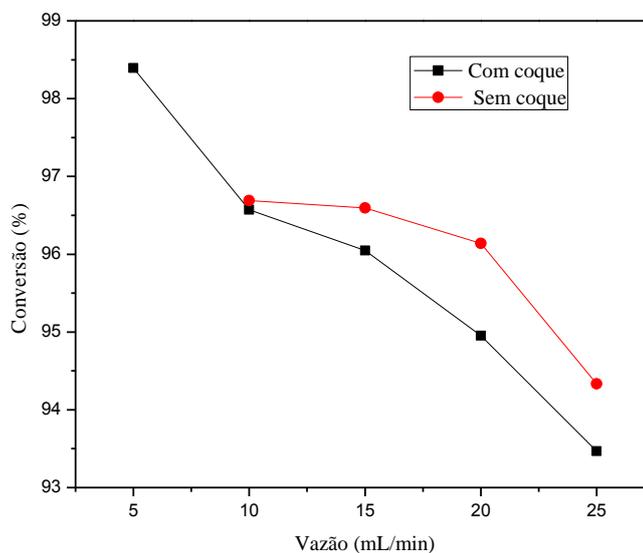
#### 4.4.3 Efeito do coqueamento no reator em presença de catalisador

Durante a realização dos testes reacional, percebe-se que o coqueamento no reator interferia no rendimento dos produtos. Esse coqueamento do reator estava muito concentrado no suporte de sustentação do leito, para fazer essa avaliação foi usado um manômetro de coluna d'água para medir a perda de carga no reator ocasionada pelo coqueamento do poroso de quartzo. Em condições normais de operação, a diferença da coluna de água era igual a 10 cm, porém para os resultados apresentados na Figura 46, a diferença de altura apresentada foi de 35 cm.

A partir daí foi realizado uma nova avaliação da vazão do gás de arraste para verificação da vazão ótima, mas desta vez, o reator se encontrava coqueado. As vazões testadas foram: 5, 10, 15, 20 e 25 mL.min<sup>-1</sup>. Para melhor comparação entre o reator nos dois estados (com coque e sem coque), os resultados do estudo anterior da vazão ótima foram colocados juntamente nas Figuras relacionadas a conversão e rendimento dos produtos.

Na Figura 46, a evolução da conversão do ácido láctico é acompanhada para as diferentes vazões.

**Figura 46** - Conversão de ácido láctico com reator coqueado e sem coque para diferentes vazões de gás de arraste. Condições: concentração inicial de ácido láctico: 400 g.L<sup>-1</sup>; massa de catalisador: 0,25g; vazão da fase líquida: 1,2 mL.h<sup>-1</sup>; temperatura: 350°C; Coleta da amostra: 9 horas.



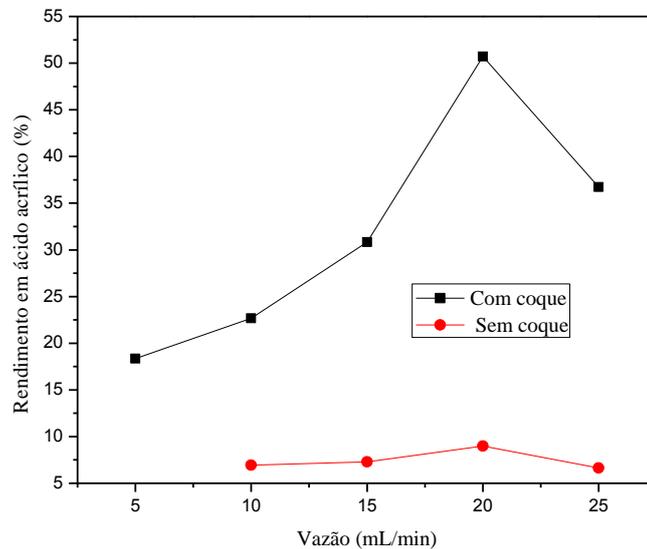
Fonte: Autor (2018).

Pela Figura 46, ressalta-se que há uma queda quase linear da conversão com o aumento da vazão, esse efeito já foi observado em estudo anterior devido à diminuição do

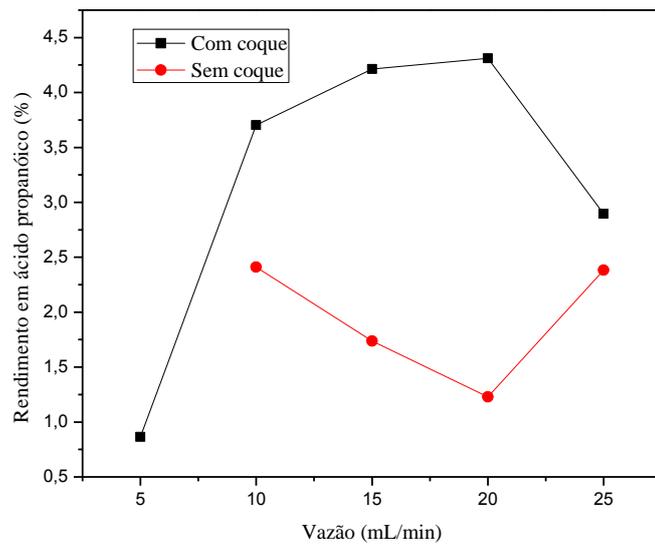
tempo de residência. A conversão máxima obtida foi 98,4% a uma vazão de 5 mL.min<sup>-1</sup>. Em comparação a reação sem coque, observa-se que o reator sem coque possui valores de conversão maiores do que o reator com coque, para explicar foi sugerido 2 hipóteses: o coque no “flick” diminui a quebra térmica dos compostos na passagem por ele ou o coque pode estar funcionando como catalisador para a reação, a reação seria no caso auto-catalítica.

A seguir nas Figuras 47a, 47b, 47c e 47d estão mostrados os rendimentos em ácido acrílico, ácido propanóico, acetaldeído e 2,3-Pentadiona.

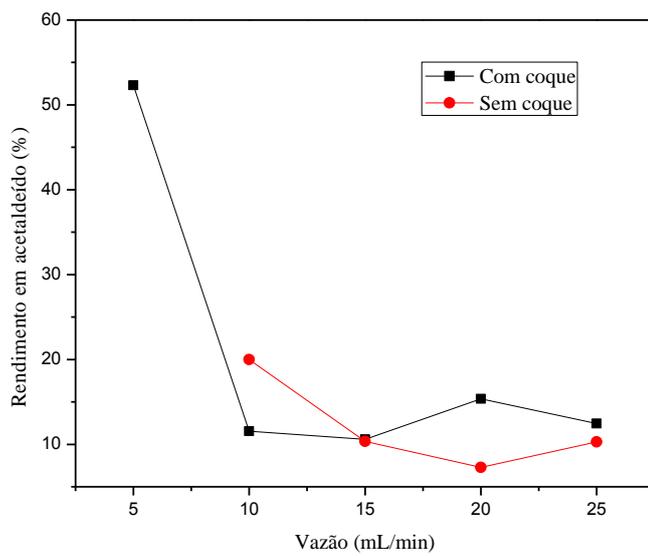
**Figura 47** - Rendimento em ácido acrílico (a), ácido propanóico (b), acetaldeído (c) e 2,3-Pentadiona (d) com diferentes vazões de gás de arraste para o reator coqueado e reator sem coque. Condições: concentração inicial de ácido láctico: 400 g.L<sup>-1</sup>; massa de catalisador: 0,25g; Temperatura: 350°C; vazão da fase líquida: 1,2 mL.h<sup>-1</sup>; Coleta da amostra: 9 horas de reação.



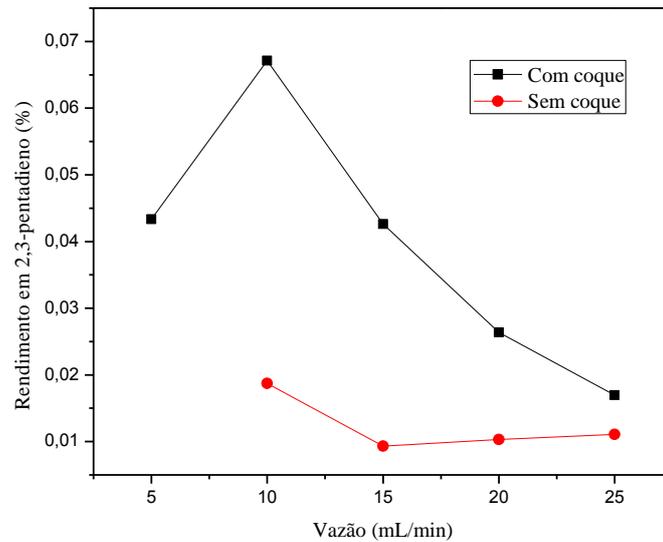
(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: Autor (2018).

Estudo semelhante ao sobre a vazão ótima a  $350^{\circ}\text{C}$ , a vazão ótima foi também a vazão a  $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , (Figura 47a). Para vazões menores, observa-se que uma degradação do ácido acrílico ocorreu com excessivo tempo de residência e para a vazão maior, um tempo de contato insuficiente para maximizar o rendimento em ácido acrílico. O maior rendimento foi  $50,7\%$  com a vazão de  $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (Figura 47a). Em comparação ao reator sem coque, nota-se que há aumento significativo no rendimento em ácido acrílico, isto se deve ao fato que o poroso coqueado diminui seu efeito sobre os produtos da reação e, além disso, o coque funciona para deslocar a reação no sentido da manutenção dos produtos formados, evitando assim sua degradação.

Pela Figura 47b, ressalta-se que igualmente ao rendimento em ácido acrílico, o rendimento máximo do ácido propanóico foi a  $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  igual a  $4,31\%$ . Observa-se que para as vazões menores do que  $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , há um crescimento do rendimento com o aumento da vazão indicando que vazão menor do que  $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  ocorre a degradação do ácido propanóico. A vazão de  $25\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  apresentou um rendimento menor do que  $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , o que provavelmente pode ter sido devido a redução do tempo de contato com o catalisador. Em comparação a reação sem coque, o comportamento da curva do rendimento sem coque e com coque são diferentes, isso provavelmente se deve ao efeito de suporte no rendimento do ácido propanóico. O rendimento do ácido propanóico no reator com coque é

maior do que sem coque, podendo indicar que o suporte interage com o ácido propanóico também.

Na Figura 47c, a vazão de  $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  apresentou o maior rendimento em acetaldeído igual a 52,3%, provavelmente devido a degradação do ácido acrílico formado, o aumento da vazão reduz o rendimento. Em  $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , apresentou um novo aumento do rendimento para 15,3%. Em comparação a reação sem coque, apresentou comportamento diferente sem uma relação visível.

Observando a Figura 47d, nota-se que o rendimento máximo obtido foi 0,067% a uma vazão e gás de arraste  $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . O aumento da vazão reduz o rendimento em 2,3-Pentadiona continuamente. Na vazão  $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , o rendimento cai provavelmente, devido a degradação do 2,3-Pentadiona. Em comparação a reação com reator sem coque, os rendimentos em 2,3-petadieno com reator coqueado são maiores do que os rendimentos do reator sem coque, porém os rendimentos são baixos, não chegando 0,1%.

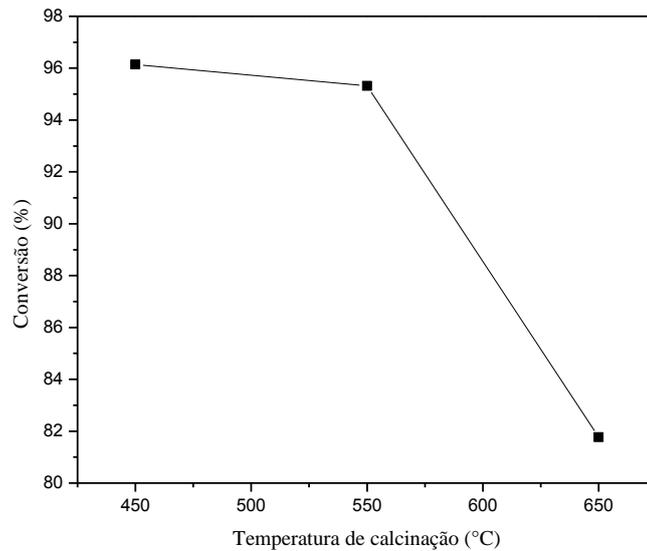
No trabalho de Lira e McCrackin (1993) relataram que a reação após 60-70 horas diminui a degradação dos produtos, dando o nome: efeito de envelhecimento do reator. Este efeito há uma continua formação de coque que reduz a degradação dos produtos, como foi mostrado nesse trabalho.

#### **4.4.4 Teste da variação da temperatura de calcinação**

Os resultados mostrados até agora foram ensaios voltados sobre as condições operacionais como: temperatura, vazão e característica do reator (presença ou não de coque). Então foi feito um estudo sobre a temperatura de calcinação do hidroxapatita de cálcio. As temperaturas testadas foram:  $450^\circ\text{C}$ ,  $550^\circ\text{C}$  e  $650^\circ\text{C}$ .

Na Figura 48, são apresentados a conversão em função da temperatura de calcinação da hidroxapatita de cálcio.

**Figura 48** - Conversão de ácido láctico em função das diferentes temperaturas de calcinação usada. Condições: concentração inicial de ácido láctico:  $400 \text{ g.L}^{-1}$ ; massa de catalisador:  $0,25 \text{ g}$ ; vazão da fase líquida:  $1,2 \text{ mL.h}^{-1}$ ; vazão do gás de arraste:  $20 \text{ mL.min}^{-1}$ ; Temperatura:  $350^\circ\text{C}$ ; Coleta da amostra: 9 horas de reação.

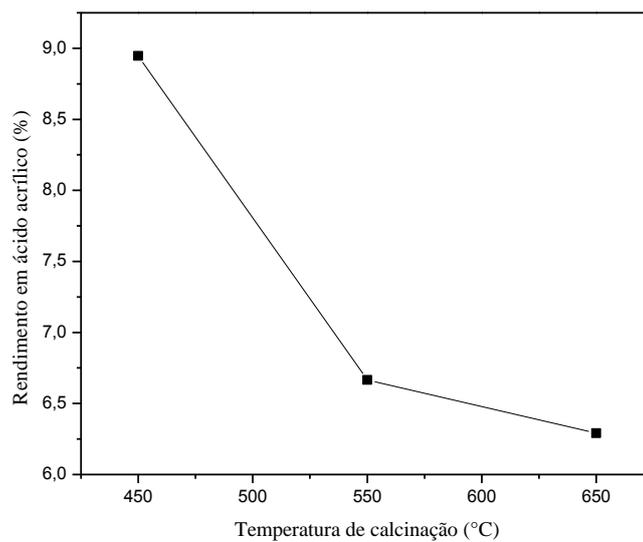


Fonte: Autor (2018).

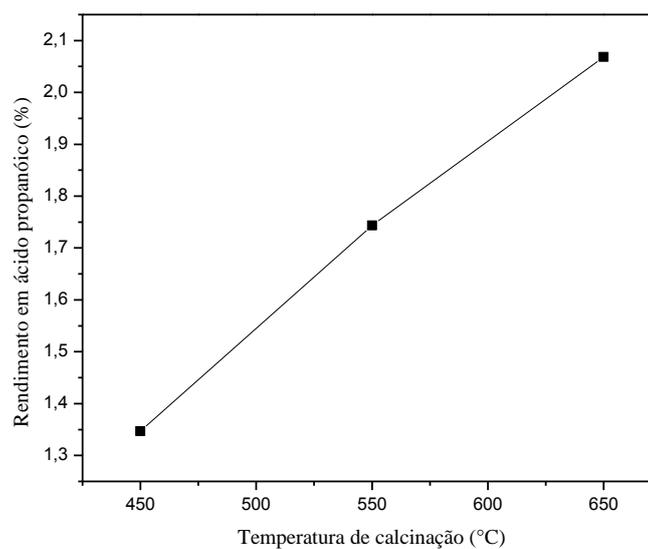
Percebe-se pela Figura 48, que o aumento da temperatura de calcinação reduz a conversão do ácido láctico. Isso pode ter acontecido devido a redução da área superficial. O aumento da temperatura para  $650^\circ\text{C}$  provoca uma queda brusca da conversão para 81,7%.

Na Figura 49a, 49b, 49c e 49d são apresentados os rendimentos do ácido acrílico, ácido propanoico, acetaldeído e 2,3-Pentadiona, respectivamente.

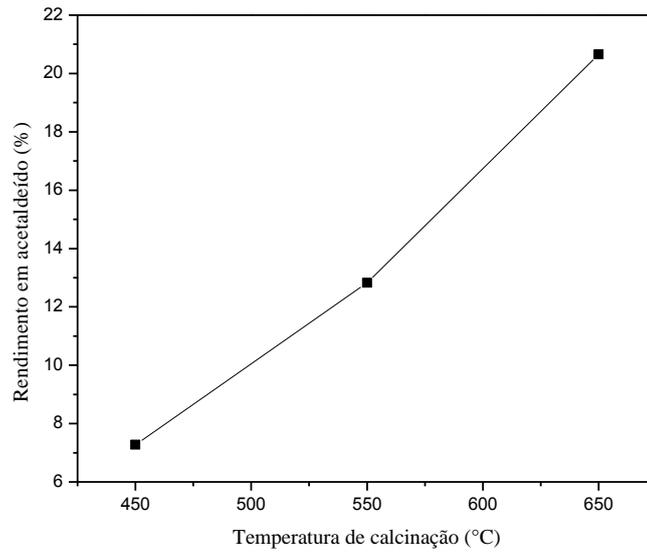
**Figura 49** - Rendimento em ácido acrílico com variação da temperatura de calcinação da hidroxiapatita de cálcio: (a), ácido propanóico (b), acetaldeído (c) e 2,3-Pentadiona (d) com reator sem catalisador para diferentes temperaturas. Condições: concentração inicial de ácido láctico:  $400 \text{ g.L}^{-1}$ ; massa de catalisador:  $0,25 \text{ g}$ ; vazão da fase líquida:  $1,2 \text{ mL.h}^{-1}$ ; vazão do gás de arraste:  $20 \text{ mL.min}^{-1}$ ; Coleta da amostra: 9 horas de reação.



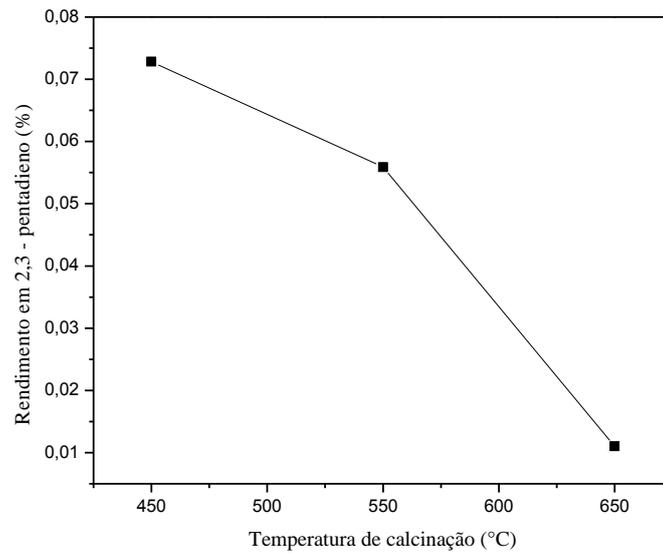
(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: Autor (2018).

Pela Figura 49a, nota-se que o aumento de temperatura reduz o rendimento em ácido acrílico. Pode-se presumir que uma calcinação em temperatura mais baixa pode melhorar ainda mais o rendimento em ácido acrílico. Uma calcinação em temperatura próxima a temperatura de reação pode ser ideal para maximizar o rendimento em ácido acrílico,

considerando os ensaios a 350°C, uma calcinação a 450°C pode favorecer um maior rendimento em ácido acrílico do que o obtido.

Diferentemente do rendimento em ácido acrílico, o aumento da temperatura de calcinação aumentou o rendimento em ácido propanoico. Pela Figura 49b, a temperatura de 650°C apresentou o maior rendimento chegando a 2%.

Pela Figura 49c, nota-se que o rendimento em acetaldeído aumenta com o aumento da temperatura de calcinação, semelhante ao observado ao rendimento em ácido propanóico. Então, pode-se dizer que o aumento da temperatura de calcinação favorece a formação de produtos de degradação. Na temperatura de 650°C, o rendimento alcançado foi 20,7%. Já o rendimento em 2,3-Pentadiona (Figura 49d), se reduz com o aumento da temperatura de calcinação.

## 5 Conclusões e Perspectivas

### 5.1 CONCLUSÕES

A reação em sistema fechado somente com água mostrou valores de conversão, rendimento e seletividade em ácido acrílico iguais a 79,3%, 24,1% e 31,1%, respectivamente, maiores do que os resultados encontrados sistemas contínuos sobre água sub e supercrítica na literatura (MOK, ANTAL e JONES, 1989; AIDA *et al.*, 2009; LIRA e MCCRACKIN, 1993), porém quando comparados aos resultados em sistema heterogêneos ainda são inferiores (YAN *et al.*, 2014; YUAN *et al.*, 2015).

Em relação á adição de ácido sulfúrico e ácido fosfórico podemos observar que o ácido fosfórico aumentou a conversão, porém reduzindo o rendimento em ácido acrílico e ácido propanoico e aumenta o rendimento em acetaldeído e em 2,3 – Pentadiona em comparação a reação sem ácido. O ácido sulfúrico reduziu a conversão e o rendimento em ácido acrílico e em acetaldeído.

A modelagem matemática apresentou uma boa aproximação dos dados experimentais com erro médio igual a 6,8% para os dados à 280°C sem adição de ácido, porém precisasse desenvolver novos modelos para explicar as reações à 300°C e a 320°C.

A caracterização da hidroxiapatita de cálcio mostrou que o mesmo foi obtido com sucesso, mostrando resultados similares a trabalho similares no IV e picos no difratograma na mesma região do banco de dados JCPDS (ficha 9-432), usado para caracterização da hidroxiapatita.

Em relação ao sistema contínuo, sem o catalisador a vazão de gás de 20 mL.min<sup>-1</sup> foi considerada a vazão ótima com rendimento em ácido acrílico de 9% para a temperatura de 350°C. Porém, o aumento de temperatura alterou o valor ótimo da vazão para 25 mL.min<sup>-1</sup> com a temperatura de 380°C e rendimento igual a 25%, comparando com o resultado a 350°C, tem-se uma melhora no rendimento.

Além disso, foi observado que a presença do coque no reator favorece a produção de ácido acrílico, onde a 350°C com vazão de 20 mL.min<sup>-1</sup>, obteve-se um rendimento igual a 51% em ácido acrílico com a presença de coque no reator, enquanto que, para o reator limpo o rendimento foi de apenas 9%. Ainda foi avaliada a influência da temperatura de calcinação da hidroxiapatita de cálcio, onde as temperaturas avaliadas foram 450°C, 550°C e 650°C, nota-se

que a menor temperatura de calcinação favorece um aumento da conversão do ácido láctico e do rendimento em ácido acrílico.

Em comparação a desidratação do ácido láctico em batelada e em leito fixo, os rendimentos em leito fixo são melhores chegando a 51% com o reator coqueado, diferente do 24,1% de rendimento em batelada.

## 5.2 PERSPECTIVAS

Como sugestão para trabalhos futuros:

- Investigar o uso de reator fluidizado para a reação de desidratação;
- Estudar as características e comportamento do coque formado na reação;
- Sintetizar catalisadores suportados, no qual o suporte tenha em sua composição carbono, como: carvão ativado e o grafeno;
- Investigar a reação contínua do hidrotratamento do glicerol para ácido láctico e posteriormente, a desidratação do ácido láctico para ácido acrílico em sistema contínuo, que pode ser feita em um etapa ou dois etapas.

## REFERÊNCIAS

AIDA, T. M.; IKARASHI, A.; SAITO, Y.; WATANABE, M.; SMITH jr, R. L.; ARAI, K. Dehydration of lactic acid to acrylic acid in high temperature water at high pressures. **The Journal of Supercritical Fluids**, v.50, p257-264, 2009.

Basf, **BASF inaugura Complexo Acrílico de escala mundial em Camaçari**, 2015. <<https://www.basf.com/br/pt/company/news-and-media/news-releases/2015/06/201506019-r1.html>> Acessado em 15 de maio de 2015.

Basic **Acrylic Monomer Manufacturers, Inc. Acrylic Acid: A summary of Safety and Handling**. 4<sup>o</sup> edição, 2013.

BELLO, F. O. **Desenvolvimento Tecnológico Orientado ao Mercado – Um Estudo de Caso da Cadeia Produtiva do Ácido Acrílico**. Dissertação de Mestrado, Rio de Janeiro, RJ. UFRJ, 2008.

BENEVENUTI, C. S. J.; PEREIRA, N. Prospecção tecnológica da produção de ácido láctico no contexto de biorrefinaria: Tendências e oportunidades. **Revista Espacios**. V. 37, p-10, 2016.

BESHOURI, S. M.; GARCIA, T.L. **Carbonylation Process**. N<sup>o</sup> da Petente: U.S. 5,632,400, 19 de maio de 1997.

BLANCO, É. **Catalyseurs phosphates pour la déshydratation de l'acide lactique em acide acrylique**. Tese de Doutorado. Lion, França: Université Claude Bernard - Lyon I, 2014.

BLANCO, E.; DELICHERE, P.; MILLET, J. M. M.; LORIDANT, S. Gas phase dehydration of lactic acid to acrylic acid over alkaline-earth phosphates catalysts. **Catalysis Today**, v.226, p185-191, 2014.

Brondani, P. B. **Reações de Eliminação**, 2015. Disponível em: <<http://nuquiocat.quimica.blumenau.ufsc.br/files/2015/08/Rea%C3%A7%C3%B5es-de-Elimina%C3%A7%C3%A3o.pdf>>. Acesso em: 20 de julho de 2018.

CHEN, L. **Conversion of glycerol to lactic acid under low corrosive conditions with homogeneous and heterogeneous catalysts**. Tese de doutorado. Tennessee, Estados Unidos: University of Tennessee, Knoxville, 2011.

CUI, Y.; XIA, Y.; ZHAO, J.; LI, L.; FU, T.; XUE, N.; PENG, L.; GUO, X.; DING, W. Super high selectivity of acrolein in oxidation of propene on molybdenum promoted hierarchical assembly of bismuth tungstate nanoflakes. **Applied Catalysis A: General**. Doi: <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.apcata.2014.05.021>, 2014.

DATTA, R.; HENRY, M. Lactic acid: recent advances in products, processes and technologies — a review. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 81, n. 7, p. 1119–1129, jul. 2006.

DELEPLANQUE, J.; DUBOIS, J. L.; DEVAUX, J. F.; UEDA, W. Production of acrolein and acrylic acid through dehydration and oxydehydration of glycerol with mixed oxide catalysts. **Catalysis today**. V. 157, p.351-358, 2010.

FAN, Y.; ZHOU, C.; ZHU, X. Selective Catalysis of Lactic Acid to Produce Commodity Chemicals. **Catalysis Reviews**, v. 51, n. 3, p. 293–324, 2009.

FOO, D. C. Y.; CHEMMANGATTUVALAPPIL, N.; Ng, D. K. S.; ELYAS, R.; CHEN, C. L.; ELMS, R. D.; LEE, H. Y.; CHIEN, I. L.; CHONG, S.; CHONG, C. H. **Chemical Engineering Process Simulation**. p275-277, 2017.

GAO, C.; MA, C.; XU, P. Biotechnological routes based on lactic acid production from biomass. **Biotechnology Advances**, v.29, p930-939, 2011.

GARCIA, C. PAUCAR, C.; GAVIRIA, J. ESTUDIO DE ALGUNOS PARÁMETROS QUE DETERMINAN LA SÍNTESIS DE HIDROXIAPATITA POR LA RUTA DE PRECIPITACIÓN. **Dyna rev.fac.nac.minas**, vol.73, p9-15, 2006.

GHANTANI, V. C.; LOMATE, S. T.; DONGARET, M. K.; UMBARKAR, S. B. Catalytic dehydration of lactic acid to acrylic acid using calcium hydroxyapatite catalysts. **Green Chemistry**, v.15, p1211-1217, 2013.

GUNTER, G. C.; LANGFORD, R. H.; JACKSON, J. E.; MILLER, D. J. Catalysts and supports for Conversion of lactic acid to acrylic acid and 2.3-pentadione. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. V. 34, p.974-980, 1995.

GUPTA, A.; VERMA, J. P. Sustainable bio-ethanol production from agro-residues: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. V.41, p.550–567, 2015.

IHS Markit. **Chemical Economics Handbook: Acrylic Acid and Esters**, 2007 <<https://ihsmarkit.com/products/acrylic-acid-acrylate-esters-chemical-economics-handbook.html>> Acessado em 15 de maio de 2018

JAIMES, J. H. B. **Produção de Ácido Acrílico de Fonte Renovável a Partir do Ácido Láctico por Fermentação do Melaço de Cana-de-Açúcar**. Dissertação de Mestrado. Campinas, SP: UNICAMP, 2013.

JEKEWITZ, T.; BLICKAN N.; ENDRES, S.; DROCHNER A.; VOGEL, H. The influence of water on the selective oxidation of acrolein to acrylic on Mo/V/W-mixed oxides. **Catalysis Communications**, v. 20, p25-28, 2012.

JIE, Y.; DINGHUA, Y.; HENG, L.; PENG, S.; HE, H.; NaY zeolites modified by  $\text{La}^{+3}$  and  $\text{Ba}^{+2}$ : the effect of synthesis details on surface structure and catalytic performance for lactic acid to acrylic acid. **Journal of Rare Earths**, v.28, p803, 2010.

JIE, Y.; DINGHUA, Y.; PENG, S.; HE, H.; Alkaline Earth metal modified NaY for lactic acid dehydration to acrylic acid: Effect of basic sites on the catalytic performance. **Chinese Journal of catalysis**, V.32, p405-411, 2011.

LI, C.; WANG, B.; ZHU, Q.; TAN, T. Efficient catalytic dehydration of methyl lactate to acrylic acid using sulfate and phosphate modified MCM-41 catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v.487, p219-225, 2014.

LIRA, C. T.; McCrackin, P. J. Conversion of lactic acid to acrylic acid in near-critical water. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.32, p2608-2613, 1993.

LIU, J.; MOHAMED, F.; SAUER, J. Selective oxidation of propene by vanadium oxide monomers supported on sílica. **Journal of Catalysis**, v.317, p75-82, 2014.

LOPES, A. R. **Produção de Ácido Láctico por Lactobacilos em Diferentes Meios de Cultivo**. Dissertação de Mestrado. Rio Claro, SP:UNESP, 2008.

MÄKI-ARVELA, P.; SIMAKOVA, I. L.; SALMI, T.; MURZIN, D. Y. Production of Lactic Acid/Lactates from Biomass and Their Catalytic Transformations to Commodities. **Chemical Reviews**. DOI: [dx.doi.org/10.1021/cr400203v](https://doi.org/10.1021/cr400203v), 2014.

MARTINEZ, F. A. C.; BALCIUNAS, E. M., SALGADO, J. M., GONZÁLEZ, J. M. D., CONVERTI, A.; OLIVEIRA, R. P. S. Lactic acid properties, applications and production: a review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 30, p. 70-83, 2013.

MATSUURA, Y.; ONDA, A.; OGO, S.; YANAGISAWA, K. Acrylic acid synthesis from lactic acid over hydroxyapatite catalysts with various cations and anions. **Catalysis Today**, v.226, p192-197, 2014.

MATSUURA, Y.; ONDA, A.; YANAGISAWA, K.; Selective conversion of lactic acid into acrylic acid over hydroxyapatite catalysis. **Catalysis Communications**, v.48, p5-10, 2014.

Mendes Filho, A. A. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROXIAPATITA E COMPÓSITOS A PARTIR DE MATÉRIA-PRIMA RECICLADA**. Tese de doutorado. Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil. Universidade Federal de Ouro Preto, 2006.

MOK, W. S.; ANTAL, M. J. Formation of acrylic acid from lactic acid in supercritical water. **Journal of Organic Chemistry**, v.54, p4596-4602, 1989.

MURPHY, B. M.; LETTERIO, M. P.; XU, B. Catalytic dehydration of methyl lactate: reaction mechanism and selectivity control. **Journal of Catalysis**, v.339, p21-30, 2016.

NÄFE, G.; LÓPEZ-MARTINEZ, M. A.; DYBALLA, M.; HUNGER, M.; TRAA, Y.; HIRTH, T.; KLEMM, E. Deactivation behavior of álcali-metal zeolites in the dehydration of lactic acid to acrylic acid. **Journal of Catalysis**, v.329, p413-424, 2015.

OHARA, T.; SATO, T.; SHIMIZU, N.; PRESCHER, G.; SCHWIND, H.; WEIBERG, O.; MARTEN, K.; GREIM, H. Acrylic Acid and Derivatives. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, v. 60, n. 10 C, p. 1–18, 2012.

RAZALI, N.; ABDULLAH, A. Z. Production of lactic acid from glycerol via chemical conversion using solid catalyst: A review. **Applied Catalysis A, General**. DOI: <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.apcata.2017.07.002>. 2017.

Research in china, **global and china acrylic acid and esters industry report**, 2012. <<http://www.researchinchina.com/htmls/report/2012/6579.html>> Acessado em 15 de maio de 2018.

SAD, M. E.; PEÑA, L. F. G.; PADRÓ, C.L.; APESTEGUÍA, C.R. Selective synthesis of acetaldehyde from lactic acid on acid zeolites. **Catalysis Today**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2017.03.024>, 2017.

SANTOS, J. M.C. **PREPARAÇÃO DE BIOADESIVOS A PARTIR DE ÁCIDO LÁTICO**. Dissertação de Mestrado. Coimbra, Portugal: Universidade de Coimbra, 2014.

Souza, T. S. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADOR A BASE DE HIDROXIAPATITA PARA A ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO ALÉICO**. Dissertação de Mestrado. Ilhéus, Bahia, Brasil. Universidade Estadual de Santa Cruz, 2013.

SUN, P.; YU, D.; FU, K.; GU, M.; WANG, Y.; HUANG, H.; YING, H. Potassium modified NaY: a selective and durable catalyst for dehydration of lactic acid to acrylic acid. **Catalysis Communications**, v.10, p1345-1349, 2009.

SZEDLACSEK, H. S. **On the dehydration of lactic acid in near- and supercritical water**. Dissertação de Mestrado. Darmstadt, Alemanha: Darmstadt University of Technology, 2013.

TANG, C.; PENG, J.; FAN, G.; LI, X.; PU, X.; BAI, W. Catalytic dehydration of lactic acid to acrylic acid over dibarium pyrophosphate. **Catalysis Communications**, v.43, p231-234, 2014.

TANG, C.; ZHAI, Z.; LI, X.; SUN, L.; BAI, W. Sustainable production of acetaldehyde from lactic acid over the magnesium aluminate spinel. **Journal of the Taiwan Institute of chemical Engineers**. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2015.06.014>, 2015.

UOL, **Petrobras estuda planta de ácido acrílico com Dow e Elekeiroz**, 2005. <<https://noticias.uol.com.br/economia/ultnot/2005/02/16/ult29u39015.jhtm>> Acessado em 15 de maio de 2018.

VU, D.T.; KOLAH, A.K.; ASTHANA, N. S.; PEEREBOOM, L.; LIRA, C. T.; MILLER, D. J. Oligomer distribution in concentrated lactic acid solutions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 236, p.125-135, 2005.

WITTCOFF, H.A.; REUBEN, B.G.; PLOTKIN, J. S. **Industrial organic chemicals**. Wiley-Interscience Publication, 3ª edição, p222-226, 2013.

XU, Z.; ZHU, L.; CHEN, H. Acrylic Acid. **Comprehensive Biotechnology**, p. 201–206, 2011

YAN, B.; TAO, L. Z.; LIANG, Y.; XU, B. Q. Sustainable production of acrylic acid: Catalytic performance of hydroxyapatites for gas-phase dehydration of lactic acid. **ACS Catalysis**, v.4, p1931-1943, 2014.

YUAN, C.; LIU, H.; ZHANG, Z.; LU, H.; ZHU, Q.; CHEN, Y. Alkali-metal-modified ZSM-5 zeolites for improvement of catalytic dehydration of lactic acid to acrylic acid. **Chinese Journal of Catalysis**, v.36, p1861-1866, 2015.

ZHAI, Z.; GETSOIAN, A. B.; BELL, A. T. The kinetics of selective oxidation of propene on bismuth vanadium molybdenum oxide catalysts. **Journal of Catalysis**, v.308, p25-36, 2013.

ZHAI, Z.; WÜTSCHERT, M.; LICHT, R. B.; BELL, A. T. Effects of catalyst crystal structure on the oxidation of propene to acrolein. **Catalysis Today**. v. 261, p146-153, 2016.

ZHANG, J.; FENG, X.; ZHAO, Y.; JI, W.; AU, C. T. Sodium nitrate modified SBA-15 and fumed silica for efficient production of acrylic acid and 2,3-pentadione from lactic acid. **Journal of industrial and Engineering Chemistry**, v.20, p. 1353-1358, 2014.