



FCTUC
DEQ



Universidade de Coimbra

Faculdade de Ciências e Tecnologia
Departamento de Engenharia Química



NITRAÇÃO DE COMPOSTOS AROMÁTICOS: TRANSFERÊNCIA DE MASSA E REACÇÃO QUÍMICA

Paulo Alexandre Quadros de Oliveira e Santos

Nitração de Compostos Aromáticos:
Transferência de Massa e Reacção Química

Paulo Alexandre Quadros de Oliveira e Santos

Coimbra
2004

DEQ, FCTUC
Coimbra, 2004



UNIVERSIDADE DE COIMBRA
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

REACÇÕES DE NITRAÇÃO DE COMPOSTOS AROMÁTICOS:
TRANSFERÊNCIA DE MASSA E REACÇÃO QUÍMICA

Paulo Alexandre Quadros de Oliveira e Santos

Coimbra 2004

Dissertação apresentada à
Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra
para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química,
especialidade em Processos Químicos

Aos meus **Pais**, à minha **irmã Vera**
e à minha **avó Maria**,
por terem sempre acreditado e pela confiança
e apoio prestados ao longo destes anos.

À **Catarina**,
pelo incentivo, compreensão e por estar
ao meu lado nos bons e maus momentos.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de deixar aqui expresso o meu profundo agradecimento ao mentor inicial deste ambicioso projecto, o Professor Doutor José Almiro e Castro, que infelizmente já não se encontra entre nós. Por toda a sua visão, perseverança e orientação científica que o caracterizavam e que tive o prazer de poder partilhar e assimilar.

À Professora Doutora Cristina Gaudêncio Baptista que, dadas as circunstâncias, demonstrou a coragem necessária para abraçar este projecto a meados do seu decurso, sabendo ultrapassar as adversidades encontradas no supervisionamento deste trabalho. Pelo empenho, amizade, incentivo e disponibilidade demonstrados, o meu muito obrigado.

À Alzira Vilaboa, à Catarina Viana, à Raquel Costa, à Ângela Sousa, à Patrícia Vicente, ao Hugo Silva e ao Pedro Francisco, todos eles membros da equipa da Nitração ao longo destes anos e co-responsáveis pelo trabalho aqui apresentado. Sem eles, todo este trabalho não teria sido possível. A todos, o meu profundo obrigado pelo conhecimento, trabalho e amizade que partilhámos.

À Quimigal S.A., pelo apoio concedido no âmbito do projecto AP2000, fulcral no arranque e desenvolvimento deste trabalho e à colaboração prestada ao longo destes anos. Gostaria aí de salientar o Sr. Condesso pelas suas ideias no aperfeiçoamento da instalação piloto, o Sr. Valente pela disponibilidade e conhecimentos laboratoriais transmitidos e a Eng^a Elsa Lopes por providenciar a logística de fornecimento e recolha de reagentes e resíduos das experiências piloto realizadas no DEQ.

À Fundação para a Ciência e a Tecnologia pelo apoio financeiro prestado através da bolsa SFRH/BD/1266/2000.

Ao Departamento de Engenharia Química, especialmente aos professores e funcionários que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

A todas aquelas pessoas que colaboraram comigo no aperfeiçoamento iterativo da instalação piloto, gostaria de deixar aqui expresso o meu muito obrigado.

Ao Andrey Romanenko, cuja colaboração foi essencial na constante actualização e adaptação do software de aquisição de dados da instalação piloto.

Ao Sr. José Santos, pelas sugestões para ultrapassar os mais diversos contratemplos e por todo o auxílio prestado na resolução dos mais diversos problemas.

Ao Doutor Paulo Afonso pela sua disponibilidade e engenho demonstrados na construção e montagem do tacómetro digital da unidade piloto.

Ao Adrián Silva, meu amigo e colega de longo tempo, companheiro nesta extensa jornada, pelas nossas conversas, desabafos e trocas de experiências que nos alentam e ajudam a prosseguir nos nossos objectivos.

Ao Doutor Nuno Oliveira pela troca de ideias proporcionada e pela cooperação demonstrada na resolução dos modelos mecânicos desenvolvidos nesta tese. Ao Doutor Abel Ferreira pelas indicações dadas para a obtenção de diversas propriedades físico-químicas de compostos e pela ajuda prestada no uso do tensiómetro utilizado nas determinações da tensão interfacial. Ao Eng^o Marco Seabra Reis pela sua disponibilidade e colaboração no desenvolvimento dos modelos de regressão linear multivariáveis.

À Maria João Bastos, à Maria João Barroca, ao Manuel Alves, à Viviana Silva, à Dulce Silva e à Tatiana Póvoas, pela ajuda prestada, pelo simples incentivo proporcionado ou pela amizade e disponibilidade demonstradas.

Desejo ainda agradecer a todas as pessoas envolvidas noutros projectos decorrentes no DEQ que, embora aqui não mencionadas, possam de alguma forma ter contribuído para a prossecução do meu trabalho. Saliento o Miguel Ramos, o João Paulo Simão, a Dina Angélico, o João Córias, a Victória del Pino, a Ana Paula Egas, o Ricardo Rosa e as pessoas envolvidas na fase inicial do projecto da Nitração.

Por último, um agradecimento muito especial à minha família, aos meus amigos e à Catarina, pelo constante incentivo, confiança e compreensão dedicados ao longo destes anos.

RESUMO

A produção de nitrobenzeno assume uma importância relevante a nível mundial no sector da indústria química de compostos intermédios. Portugal não é excepção, com uma capacidade de produção de cerca de 10 % da produção instalada na Europa Ocidental.

No processo industrial mais difundido, a reacção entre o benzeno e o ácido nítrico, catalisada pelo ácido sulfúrico, é processada em contínuo de forma adiabática. As características destes compostos químicos conduzem a um sistema reaccional heterogéneo líquido-líquido, onde ocorrem simultaneamente fenómenos de reacção química e de transferência de massa que competem entre si. As reacções envolvidas são fortemente exotérmicas e a temperatura do meio repercute-se sobre a extensão das reacções que conduzem à formação de produtos secundários indesejáveis. Assim, a interpretação mecanística desta reacção torna-se algo complexa, sendo obrigatoriamente descrita por modelos reaccionais que contabilizam todos estes fenómenos.

O objectivo primordial deste trabalho consistiu em aprofundar o conhecimento da reacção de produção do nitrobenzeno sob condições operatórias semelhantes às utilizadas no processo industrial. Para concretizar este objectivo foi construída uma instalação piloto que permitiu reproduzir essas condições de operação, monitorizadas em contínuo. As técnicas de análise desenvolvidas para caracterização da composição das amostras das fases aquosa e orgânica possibilitaram garantir a fiabilidade e a repetibilidade dos resultados experimentais. A execução de experiências à escala piloto, de acordo com um planeamento que visou a avaliação da influência dos diferentes parâmetros de operação, providenciou um extenso conjunto de resultados experimentais para a modelização e optimização do processo, no que concerne a formação do nitrobenzeno e dos subprodutos nitrofenólicos de reacção. Estes ensaios no reactor piloto, contínuo e agitado, permitiram identificar a temperatura, a razão molar do benzeno face ao ácido nítrico na alimentação e a área interfacial como as variáveis que mais influenciam a conversão e a selectividade do processo, o que veio a ser confirmado pelos modelos mecanísticos e heurísticos desenvolvidos. A área interfacial entre as duas fases líquidas não pode ser medida directamente, mas foi alvo de um estudo que possibilitou a sua quantificação através da medição da velocidade de agitação e do conhecimento das características físico-químicas do sistema.

Nas condições operatórias semelhantes às empregues no processo conduzido na Quimigal verificou-se a predominância do regime intermédio de reacção, onde coexistem com idêntica relevância os fenómenos cinéticos e de transferência de massa. Posteriormente foram estudadas condições

operatórias diferentes que conduziram o processo para o regime de reacção rápida, dominado pelas limitações difusionais, alargando o âmbito deste trabalho. Os modelos mecanísticos de Filme e de penetração de Danckwerts foram utilizados para descrever este processo contínuo e adiabático, tendo sido validados nas diversas condições operatórias estudadas.

Este estudo mostrou que a conjugação das condições operatórias pode conduzir à melhoria simultânea da conversão e da selectividade do processo. O recurso a temperatura de reacção, concentração de ácido nítrico e tempo de residência mais reduzidos, face aos actualmente empregues, em conjunto com concentração de ácido sulfúrico, razão molar entre o benzeno e ácido nítrico na alimentação e área interfacial mais elevadas, deve permitir alcançar tais objectivos. A optimização das condições de operação conduzirá a um melhoramento do processo convencional produtivo do nitrobenzeno, permitindo mantê-lo competitivo face aos novos desenvolvimentos tecnológicos, com ganhos inerentes a nível económico e na minimização do impacte ambiental. Por último, o conhecimento adquirido acerca dos fenómenos que descrevem este sistema reaccional líquido-líquido poderá também vir a ser transposto para o desenvolvimento e aperfeiçoamento de novas tecnologias nesta área da Engenharia Química.

ABSTRACT

The nitrobenzene production assumes a relevant contribution to the international chemical industry of intermediate compounds. Portugal is no exception, with an approximate production capacity of 10% of the Western Europe installed production.

In the most used industrial process, the benzene reacts with the nitric acid in the presence of a catalyst, the sulphuric acid. The process is conducted continuously and adiabatically. These compounds lead to a heterogeneous liquid-liquid reaction system, where chemical reaction and mass transfer phenomena compete. The reactions involved are extremely exothermic and the temperature assumes an important role in the reaction yield and by-products' formation. Hence, a mechanistic interpretation of these reactions is complex, requiring the use of reaction models that account for both phenomena.

The main goal of this work consisted in improving the knowledge on the process for nitrobenzene production under operating conditions similar to the ones used in the industry. To accomplish this, a pilot plant was designed and built enabling to reproduce these conditions, which were monitored on-line. Analytical techniques were developed to characterise the aqueous and the organic phases, in order to ensure the results reproducibility and accuracy. Pilot plant runs were conducted accordingly to a design of experiments that enabled to study the influence of different process operating parameters. These experiments provided an extended set of results for process modelling and optimization, in what concerns the nitrobenzene and the by-products' formation. These runs allowed identifying the temperature, the molar feed ratio between benzene and nitric acid and the interfacial area as the most influent variables on reaction extent and process selectivity. The mechanistic and heuristic models developed confirmed these observations. The interfacial area between the two liquid phases cannot be measured directly; however, an experimental study was conducted enabling its quantification by measuring the stirring speed and the knowledge of the chemical-physical properties of the system.

Using pilot plant operating conditions similar to ones used in the Portuguese company Quimigal, the intermediate regime was found to prevail, where both kinetics and mass transfer phenomena compete. To enlarge the scope of this work, different operating conditions were further studied and the process became limited by the mass transfer rate, as reaction was fast. The Film and the penetration

Danckwerts mechanistic models were used to describe this continuous adiabatic heterogeneous reaction process. The models were validated in the range of operating conditions tested.

This study showed that the combination of different operating conditions may allow improving simultaneously the reaction conversion and the process selectivity. This can be accomplished by using reaction temperature, nitric acid concentration and residence time lower than the conditions used in the conventional industry, together with higher sulphuric acid concentration, molar feed ratio between benzene and nitric acid and interfacial area. The optimisation of operating conditions will improve the conventional nitrobenzene industrial process, allowing its competitiveness with the new technological developments. This will produce economical benefits and reduce the environmental impact of this chemical process. Finally, the knowledge acquired may also be used in the development and improvement of new technologies in this field of Chemical Engineering.

ÍNDICE

	Pág.
Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	xiii
1. Introdução	1
1.1. Relevância, motivação e objectivos	3
1.2. Organização da tese	4
2. Estado da arte	7
2.1. Evolução do mercado de MNB	9
2.2. Reacções químicas do processo	12
2.3. Evolução tecnológica	14
2.4. Nitração de compostos aromáticos: reacção química e transferência de massa	23
2.4.1. Nitração em meio homogéneo	23
2.4.2. Nitração em meio heterogéneo	27
2.4.3. Modelização da nitração heterogénea	30
2.4.4. Influência das variáveis processuais	35
2.4.4.1. Temperatura	35
2.4.4.2. Composição do ácido misto	36
2.4.4.3. Área interfacial	37
2.4.4.4. Outros parâmetros processuais	37
2.5. Conclusões	39
2.6. Referências	43
3. A instalação piloto	51
3.1. Do conceito à prática	53
3.2. Evolução da instalação piloto	54
3.3. Operação da instalação piloto	63
3.3.1. Preparação da instalação para um ensaio	63
3.3.2. Execução de um ensaio	67
3.3.3. Conclusão do ensaio e encerramento da instalação piloto	69
4. Procedimentos experimentais	71
4.1. Técnicas de amostragem	73
4.2. Técnicas de análise química	75
4.2.1. Caracterização da fase aquosa	75
4.2.1.1. Repetibilidade dos métodos de caracterização química da fase aquosa	76

4.2.2. Caracterização da fase orgânica	78
4.3. Referências	80
5. Determinação da área interfacial em sistemas líquido-líquido	81
5.1. Introdução	83
5.2. O Método Químico	87
5.2.1. A teoria	87
5.2.2. Seleção de um sistema reaccional adequado à aplicação do método químico	88
5.2.3. Determinação do termo específico de extração	90
5.3. Determinação da área interfacial no reactor piloto	92
5.3.1. Procedimento experimental	92
5.3.2. Influência do modo de operação	94
5.3.3. Área interfacial e diâmetro das gotículas	94
5.3.4. Modelo para o cálculo do diâmetro médio de Sauter	97
5.3.5. Influência da fracção de fase dispersa	100
5.4. Conclusões	102
5.5. Nomenclatura	104
5.6. Referências	105
6. Nitração adiabática do benzeno em contínuo e à escala piloto	107
6.1. Introdução	109
6.1.1. Transferência de massa com reacção química	110
6.2. O modelo de Filme	111
6.3. O modelo de penetração de Danckwerts	116
6.4. Determinação da constante cinética da nitração do benzeno	119
6.5. Condições operatórias dos ensaios piloto	121
6.6. Análise dos resultados experimentais	122
6.7. Validação dos modelos matemáticos	125
6.8. Análise comparativa dos modelos de Filme e de Danckwerts	127
6.9. A relevância das dimensões do filme e do bulk no modelo de Filme	130
6.10. Tempo característico de transferência de massa	133
6.11. Conclusões	134
6.12. Nomenclatura	136
6.13. Referências	138
7. Estudo da formação dos nitrofenóis no processo de nitração do benzeno	141
7.1. Introdução	143
7.2. Os ensaios na instalação piloto	145
7.3. A influência das condições de operação	147
7.3.1. A temperatura de nitração	147
7.3.2. A razão F_B/F_N	149

7.3.3. A velocidade de agitação	151
7.3.4. Análise global do processo	152
7.4. Conclusões	155
7.5. Nomenclatura	157
7.6. Referências	157
8. Nitração do benzeno: optimização do processo à escala piloto	161
8.1. Introdução	163
8.2. Regressão linear multivariável	165
8.2.1. Modelos e hipóteses subjacentes	165
8.2.2. Métricas de qualidade dos modelos de regressão linear	168
8.2.3. Estudo da multicolineariedade	170
8.2.4. Construção de modelos	171
8.3. Modelos de regressão linear na nitração do benzeno	173
8.3.1. Modelo para o MNB	174
8.3.2. Modelo para o DNF	185
8.3.3. Modelo para o TNF	189
8.4. Comparação entre os modelos mecanísticos e de regressão linear para o MNB	193
8.5. Optimização do processo de nitração do benzeno	197
8.6. Conclusões	204
8.7. Nomenclatura	205
8.8. Referências	207
9. Epílogo	209
9.1. Conclusões	211
9.2. Sugestões para trabalho futuro	214
Apêndices	217
Apêndice A – Características técnicas dos equipamentos utilizados na instalação piloto	219
A.1. Características do reactor principal	219
A.2. Características dos tanques de armazenamento e das células de pressão diferencial (DP cells)	219
A.3. Medição e registo da temperatura	221
A.4. Medição e registo da velocidade de agitação	221
A.5. Medição, registo e regulação do caudal de reagentes	223
A.6. Software da instalação e o registo da informação	224
Apêndice B – Especificações e fichas técnicas dos diversos compostos químicos utilizados	227
B.1. Ácido nítrico	227
B.2. Ácido sulfúrico	229

B.3. Benzeno	232
B.4. 2,4 – Dinitrofenol	234
B.5. Fenol	237
B.6. Hidrogenoftalato de potássio	239
B.7. Hidróxido de sódio	241
B.8. Metanol	243
B.9. Nitrato de potássio	246
B.10. Nitrobenzeno	247
B.11. Sulfato de ferro heptahidratado	250
B.12. Tolueno	252
B.13. 2,4,4-Trimetil-1-penteno (DIB-1) + 2,4,4-Trimetil-2-penteno (DIB-2)	254
B.14. 2,4,6 – Trinitrofenol	256
B.15. Descrição da simbologia utilizada	259
B.16. Referências	260
Apêndice C – Equipamentos de protecção individual (EPIs)	261
Apêndice D – Estimativas dos caudais a utilizar num ensaio	263
D.1. Balanço volumétrico ao reactor principal	263
D.2. Balanço mássico parcial ao ácido sulfúrico no ponto de junção <i>j</i>	264
D.3. Razão dos caudais molares de alimentação benzeno/ácido nítrico (F_B/F_N)	264
D.4. Razão de caudais volumétricos de entrada das fases aquosa e orgânica (<i>R</i>)	264
D.5. Percentagem de ácido nítrico no ácido misto (X_N)	264
D.6. Resolução do sistema de equações	265
D.7. Nomenclatura	268
Apêndice E – Procedimentos utilizados na caracterização da fase aquosa	269
Procedimento E.1 – Determinação da acidez total	269
Procedimento E.2 – Preparação e aferição de uma solução de NaOH \approx 1N	270
Procedimento E.3 – Calibração e cuidados a ter com o eléctrodo de pH	272
Procedimento E.4 – Introdução do método NaOH no titulador automático	273
Procedimento E.5 – Introdução do método NaOH _{titre} no titulador automático	275
Procedimento E.6 – Determinação do teor em ácido nítrico	275
Procedimento E.7 – Preparação e aferição de uma solução de FeSO ₄ \approx 1M	277
Procedimento E.8 – Introdução do método FeSO ₄ no titulador automático	279
Apêndice F – Procedimentos utilizados na caracterização da fase orgânica	281
F.1. Cromatografia gasosa (GC)	281
F.1.1. Preparação do cromatógrafo	281
F.1.2. Preparação das soluções padrões e calibração	283
F.1.3. Preparação de amostras	285
F.2. Cromatografia líquida (HPLC)	285

F.2.1. Preparação do eluente e do cromatógrafo	285
F.2.2. Preparação de soluções padrão e amostras	286
A) Preparação de padrões de DNF e TNF em MNB	287
B) Extração dos padrões e preparação das soluções a analisar	287
C) Preparação da solução padrão interno	287
D) Preparação de amostras	288
E) Análise de amostras	288
F.2.3. Calibração	288
Apêndice G – Estimativa de propriedades físicas de compostos e de mistura	291
G.1 Coeficiente de partição, H	291
G.2 Massa molar, M	292
G.3 Massa volúmica, ρ	292
G.3.1. Determinação da massa volúmica do composto i , ρ_i	292
G.3.2. Determinação da massa volúmica de uma determinada fase, ρ_{aq} e ρ_{org}	293
G.3.3. Determinação da massa volúmica de uma mistura de fase aquosa e orgânica, ρ_{mix}	294
G.4 Tensão interfacial, σ	294
G.4.1. Determinação da tensão superficial do composto i , γ_i	294
G.4.2. Determinação da tensão superficial da fase orgânica, γ_{org}	294
G.4.3. Determinação da tensão superficial da fase aquosa, γ_{aq}	295
G.4.4. Determinação da tensão interfacial entre a fase aquosa e a fase orgânica, σ	295
G.5 Viscosidade, μ	295
G.5.1. Determinação da viscosidade do composto i , μ_i	295
G.5.2. Determinação da viscosidade da fase orgânica, μ_{org}	296
G.5.3. Determinação da viscosidade da fase aquosa, μ_{aq}	296
G.5.4. Determinação da viscosidade da mistura, μ_{mix}	296
G.6. Volume molar do benzeno, V_b	296
G.7 Nomenclatura	296
G.8. Referências	297
Apêndice H – Condições operatórias e resultados obtidos nos ensaios piloto	299
Apêndice I – Métodos disponíveis para a construção de modelos lineares	303
I.1. Avaliação de todos os modelos possíveis	303
I.2. Método de eliminação regressivo (<i>backward</i>)	303
I.3. Método de eliminação progressivo (<i>forward</i>)	304
I.4. Métodos de regressão passo-a-passo (<i>stepwise</i>)	304
I.5. Métodos de regressão <i>best subsets</i>	304
I.6. Referências	305

Lista de Figuras

Capítulo 2	Pág.
2.1. Distribuição da capacidade de produção de anilina (Nexant, 2003).	10
2.2. Evolução da produção de MNB na Europa Ocidental e nos EUA desde 1980 até 2010. (1980-1996 – Dados de SRI International (1997); 1999-2010 – Dados de Nexant (2003)).	11
2.3. Evolução do mercado europeu de MNB e da capacidade de produção instalada e respectiva taxa de utilização (Nexant, 2004).	11
2.4. Esquema da reacção de nitração do benzeno.	13
2.5. Reacção de formação dos nitrofenóis subprodutos da reacção de nitração do benzeno.	13
2.6 Diagrama do processo de nitração do benzeno.	14
2.7. Diagrama ternário da mistura $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ a 293 K. As linhas sólidas indicam a dissociação do HNO_3 em NO_2^+ ; A, 100%; B, 80%; C, 60%; D, 40%; E, 20%; F, 10%; G, 5%; H, 0% (adaptado de Edwards e Fawcett, 1994).	26
2.8. Representação esquemática do modelo proposto por Giles <i>et al.</i> (1976).	32
2.9. Diagrama ternário $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ (composições mássicas).	41
 Capítulo 3	
3.1. Representação esquemática da instalação piloto inicial. 1. Tanque de H_2SO_4 ; 2. Tanque de H_2O ; 3. Tanque de HNO_3 ; 4. Tanque de C_6H_6 ; 5. Sonda de pressão diferencial (DP Cell); 6. Válvula manual de corte; 7. Válvula electro-pneumática de corte; 8. Válvula micrométrica; 9. Sonda de temperatura PT100; 10. Reactor; 11. Válvula de amostragem em PFA; 12. Permutador; 13. Reservatório de recolha de efluente; 14. Sistema de aquisição de dados; 15. Computador; 16. Bomba de recirculação de água; 17. Permutador de calor; 18. Botija de azoto para pressurização.	55
3.2. Reservatórios de alimentação e transfega de reagentes.	55
3.3. Zona de reacção e recolha de efluente.	55
3.4. Pormenor das válvulas reguladoras de caudal.	55
3.5. Reactor em vidro com pressurização.	57
3.6. Pormenor do sistema pneumático de agitação e do topo do reactor.	57
3.7. Chicanas e agitadores em aço inox com revestimento de <i>Teflon</i> após utilização no reactor de nitração.	57
3.8. Quadro eléctrico.	58
3.9. Adsorvedor de gases.	58
3.10. Permutador/Decantador de fases.	58
3.11. Display do programa de controlo da instalação.	59
3.12. Painele de controlo da pressurização dos tanques.	59
3.13. Bomba <i>FMI</i> de alimentação do ácido sulfúrico e da água.	59
3.14. Bombas <i>FMI</i> de alimentação do ácido nítrico e do benzeno.	59
3.15. Painele de controlo das Bombas <i>FMI</i> .	60

3.16. Permutador do ácido misto.	60
3.17. Reactor principal construído com vidro da <i>Schott Duran</i> .	61
3.18. Agitador de quatro pás, empanque mecânico e sistema de selagem.	61
3.19. Reactor principal envolvido em isolamento.	61
3.20. Representação esquemática da instalação piloto actual. 1. Tanque de H ₂ SO ₄ ; 2. Tanque de H ₂ O; 3. Tanque de HNO ₃ ; 4. Tanque de C ₆ H ₆ ; 5. Sonda de pressão diferencial (DP Cell); 6. Válvula manual de corte; 7. Válvula electro-pneumática de corte; 8. Bomba doseadora de caudal; 9. Sonda de temperatura PT100; 10. Reactor de ácido misto; 11. Válvula de amostragem de ácido misto em PFA; 12. Permutador; 13. Reactor principal; 14. Motor pneumático; 15. Tacómetro; 16. Válvula de amostragem de mistura reagente em PFA; 17. Permutador; 18. Permutador/ Decantador; 19. Reservatório de recolha de efluente; 20. Sistema de aquisição de dados; 21. Computador; 22. Botija de azoto para pressurização; 23. Bomba de recirculação de água; 24. Permutador; 25. Painel de controlo e medição da pressão de pressurização dos tanques de alimentação (manómetros, manoredutores e válvulas).	62
3.21. Instalação piloto actual – Vista frontal.	63
3.22. Instalação piloto actual – Vista posterior.	63
3.23. Representação esquemática do processo de diluição do ácido sulfúrico.	65
3.24. Reservatório de transfega.	65

Capítulo 4

4.1. Perfil de temperatura obtido num frasco com <i>ballotines</i> .	74
4.2. <i>Titrino 736 GP</i> da <i>Metrohm</i> .	75
4.3. Histograma e distribuição de probabilidade normal da acidez total.	76
4.4. Histograma e distribuição de probabilidade normal do teor de ácido nítrico para uma concentração próxima dos 0,5% em ácido misto.	78
4.5. Histograma e distribuição de probabilidade normal do teor de ácido nítrico para uma concentração próxima dos 5% em ácido misto.	78
4.6. Cromatógrafo Gasoso 9001 da <i>Tremetrics</i> .	78
4.7. Cromatógrafo de HPLC da <i>Knauer</i> .	79

Capítulo 5

5.1. Representação esquemática da célula de mistura.	90
5.2. Variação da concentração total e parcial dos diisobutilenos na fase orgânica na célula de mistura <i>versus</i> tempo.	91
5.3. Variação de d_{32} com o número de Weber – agitador de duas pás.	95
5.4. Variação de d_{32} com o número de Weber – agitador de quatro pás.	95
5.5. Variação da área interfacial e do tamanho das gotículas dispersas em função do número de Weber – Ensaio 2.	96
5.6. Variação da área interfacial e do tamanho das gotículas dispersas em função do número de Weber – Ensaio 7.	96
5.7. Número de gotículas <i>versus</i> número de Weber – Ensaio 2.	96
5.8. Número de gotículas <i>versus</i> número de Weber – Ensaio 7.	96

5.9. Influência do número de Weber sobre o diâmetro das gotículas para os agitadores de duas e quatro pás – Equações 5.8 e 5.9.	99
5.10. Diâmetro das gotículas <i>versus</i> o número de Weber – modelo (Equação 5.11) e dados experimentais dos Ensaio 4 e 9.	99
5.11. Gráfico de paridade entre os valores de d_{32}/D calculados pelas Equações 5.8 e 5.9 e os valores experimentais.	100
5.12. Gráfico de paridade entre os valores de d_{32}/D calculados pela Equação 5.11 e os valores experimentais.	100
5.13. Influência da fracção de fase dispersa e do número de Weber no diâmetro médio de Sauter – Agitador de 2 pás.	101
5.14. Influência da fracção de fase dispersa e do número de Weber na área interfacial efectiva – Agitador de 2 pás.	101
5.15. Representação tridimensional da área interfacial efectiva em função da fracção de fase dispersa e do número de Weber para o agitador de 2 pás – Equação 5.12.	103
5.16. Representação tridimensional da área interfacial efectiva em função da fracção de fase dispersa e do número de Weber para o agitador de 4 pás – Equação 5.12.	103

Capítulo 6

6.1. Representação esquemática do modelo de Filme para a nitração heterogénea do benzeno.	112
6.2. Representação esquemática do reactor piloto utilizando o modelo de Filme.	113
6.3. Representação esquemática das fracções volumétricas no reactor piloto de acordo com o modelo de Filme.	115
6.4. Representação esquemática do reactor piloto utilizando o modelo de penetração de Danckwerts.	117
6.5. Valores de $\log k_{2obs}$ <i>versus</i> a concentração mássica do ácido sulfúrico. Ajustes polinomiais dos dados experimentais de Deno e Stein (1956) para 25°C e Marziano <i>et al.</i> (1998) para 40 e 60°C.	120
6.6. Parâmetros cinéticos (E_a e k_a) em função da fracção mássica do ácido sulfúrico.	120
6.7. Gráfico de paridade entre os valores experimentais (Deno and Stein, 1956; Marziano <i>et al.</i> , 1998) e os valores calculados de $\log(k_{2obs})$ para as temperaturas de 25, 40 e 60°C.	120
6.8. Área interfacial efectiva <i>versus</i> velocidade de agitação – Ensaio 6.	123
6.9. Perfis da temperatura de nitração e da produção de MNB <i>versus</i> velocidade de agitação – Ensaio 6.	123
6.10. Produção de MNB <i>versus</i> número de Hatta – Ensaio 1, 4, 6, 8 e 9.	124
6.11. Número de Hatta registado para diferentes valores da área interfacial – Ensaio 1, 4, 6, 8 e 9.	124
6.12. Produção de MNB <i>versus</i> temperatura de reacção – Ensaio 1, 4, 6, 8 e 9.	125
6.13. Resultados experimentais e previsões dos modelos de Filme e Danckwerts para a concentração de benzeno à saída do reactor em função da velocidade de agitação – Ensaio 8.	126
6.14. Resultados experimentais <i>versus</i> resultados previstos pelos modelos de Filme e Danckwerts para a concentração mássica de MNB na fase orgânica da corrente de saída do reactor.	126
6.15. Diferença observada entre as previsões dos modelos de Filme e de Danckwerts face à fracção mássica experimental de MNB.	128
6.16. Enhancement factors para o modelo de Filme e de Danckwerts <i>versus</i> número de Hatta.	128
6.17. Perfis da concentração de benzeno obtidos pelos modelos de Filme e de Danckwerts (Ensaio 11; N = 394 rpm).	129

6.18. Perfis da concentração de benzeno obtidos pelos modelos de Filme e de Danckwerts (Ensaio 11; $N = 870$ rpm).	129
6.19. Fracções volumétricas da fase orgânica, da fase aquosa e do <i>bulk</i> e filme da fase aquosa <i>versus</i> velocidade de agitação – Ensaio 11.	131
6.20. Representação das dimensões médias das gotículas formadas com distinção entre fase orgânica e filme e <i>bulk</i> da fase aquosa – amostras A1 e A6 do Ensaio 11.	132
6.21. Número de gotículas formadas <i>versus</i> velocidade de agitação – Ensaio 11.	133
6.22. Percentagem de reacção ocorrida no filme aquoso e área interfacial efectiva <i>versus</i> velocidade de agitação – Ensaio 11.	133
6.23. Representação da razão R e do número de Damköhler <i>versus</i> velocidade de agitação – Ensaio 11.	134

Capítulo 7

7.1. Perfis on-line dos caudais de reagentes para um determinado ensaio experimental na instalação piloto.	146
7.2. Perfis on-line da velocidade de agitação, temperatura de nitração e temperatura do ácido misto, para um determinado ensaio experimental na instalação piloto.	147
7.3. Concentração de DNF e TNF em função da temperatura de reacção para diversos ensaios experimentais.	148
7.4. Concentração de MNB, DNF e TNF em função da temperatura de reacção para um ensaio particular.	149
7.5. Total de nitrofenóis formados em função da produção de MNB para diferentes ensaios e condições operatórias.	153

Capítulo 8

8.1. Valores observados <i>versus</i> valores previstos para o MNB – 1ª fase.	175
8.2. Resíduos <i>versus</i> valores previstos para o MNB – 1ª fase.	175
8.3. Distribuição dos resíduos brutos para o MNB – 1ª fase.	175
8.4. Distribuição dos resíduos <i>standard</i> para o MNB – 1ª fase.	175
8.5. Resíduos brutos <i>versus</i> valores previstos para o ajuste ao MNB.	177
8.6. Resíduos brutos <i>versus</i> valores previstos para o ajuste ao $\ln(\text{MNB})$.	177
8.7. Distribuição dos resíduos <i>standard</i> para o ajuste ao MNB.	177
8.8. Distribuição dos resíduos <i>standard</i> para o ajuste ao $\ln(\text{MNB})$.	177
8.9. Valores observados <i>versus</i> previstos pelo modelo MNB (Tabela 8.4).	179
8.10. Valores observados <i>versus</i> previstos pelo modelo $\ln(\text{MNB})$ (Tabela 8.5).	179
8.11. Valores observados <i>versus</i> previstos para o ajuste ao modelo reduzido do MNB.	182
8.12. Resíduos brutos <i>versus</i> valores previstos para o ajuste ao modelo reduzido do MNB.	182
8.13. Valores de t de cada regressor no modelo do MNB – amostra global.	183
8.14. Valores de t de cada regressor no modelo do MNB – conjunto de treino.	183
8.15. Valores observados <i>versus</i> previstos para o conjunto de treino do modelo reduzido do MNB.	184
8.16. Resíduos <i>standard</i> <i>versus</i> valores previstos para o conjunto de treino do modelo reduzido do MNB.	184
8.17. Distribuição dos resíduos <i>standard</i> para o conjunto de treino do modelo reduzido do MNB.	184
8.18. Valores observados <i>versus</i> previstos para o conjunto de teste do modelo reduzido do MNB.	184
8.19. Valores observados <i>versus</i> previstos no modelo do DNF – 1ª fase.	186
8.20. Resíduos brutos <i>versus</i> valores previstos no modelo do DNF – 1ª fase.	186

8.21. Valores de t referentes a cada regressor no modelo $\ln(\text{DNF})$ – conjunto de treino.	187
8.22. Valores observados <i>versus</i> previstos no modelo $\ln(\text{DNF})$ – conjunto de treino.	187
8.23. Resíduos <i>standard versus</i> valores previstos no modelo $\ln(\text{DNF})$ – conjunto de treino.	188
8.24. Distribuição dos resíduos <i>standard</i> no modelo $\ln(\text{DNF})$ – conjunto de treino.	188
8.25. Valores observados <i>versus</i> previstos no modelo $\ln(\text{DNF})$ – conjunto de teste.	188
8.26. Valores observados <i>versus</i> previstos no modelo do TNF – 1ª fase.	190
8.27. Resíduos brutos <i>versus</i> valores previstos no modelo do TNF – 1ª fase.	190
8.28. Valores de t referentes a cada regressor no modelo $\ln(\text{TNF})$ – conjunto de treino.	191
8.29. Valores observados <i>versus</i> previstos no modelo $\ln(\text{TNF})$ – conjunto de treino.	191
8.30. Resíduos <i>standard versus</i> valores previstos no modelo $\ln(\text{TNF})$ – conjunto de treino.	192
8.31. Distribuição dos resíduos <i>standard</i> no modelo $\ln(\text{TNF})$ – conjunto de treino.	192
8.32. Valores observados <i>versus</i> previstos no modelo $\ln(\text{TNF})$ – conjunto de teste.	192
8.33. Número de Hatta em função da produção de MNB observada.	194
8.34. Resultados da produção de MNB obtidos pelos modelos de Filme e de Danckwerts em função dos valores observados.	194
8.35. Produção do MNB nas condições base e para uma variação de +20% univariável em cada condição operatória.	198
8.36. Formação do DNF nas condições base e para uma variação de +20% univariável em cada condição operatória.	198
8.37. Formação do TNF nas condições base e para uma variação de +20% univariável em cada condição operatória.	198
8.38. Variação registada na formação do MNB, DNF e TNF face a um aumento univariável de 20% em cada condição operatória.	198

Apêndices

Apêndice A

A.1. Recta de calibração de uma sonda de temperatura.	221
A.2. Calibração do tacómetro: Velocidade de agitação em função da voltagem medida.	222
A.3. Calibração do caudal de água em função do número de voltas no mostrador da bomba.	224
A.4. Temperaturas registadas no decorrer de um ensaio na instalação piloto.	225
A.5. Velocidade de agitação registada no decorrer de um ensaio na instalação piloto.	225
A.6. Evolução do nível de ácido nítrico no tanque de alimentação ao longo de um ensaio piloto.	226
A.7. Evolução do caudal de ácido nítrico ao longo de um ensaio piloto.	226
A.8. Evolução do coeficiente de correlação (r) e do desvio padrão (s) relativos ao cálculo do caudal de ácido nítrico ao longo do ensaio.	226

Apêndice C

C.1. Máscaras de protecção respiratória.	261
C.2. Óculos e capacete de protecção.	262
C.3. Diversos tipos de luvas utilizadas.	262

Apêndice D

D.1. Esquema das correntes de reagentes consideradas para efeitos de cálculo.	263
---	-----

Apêndice F

F.1. Cromatograma obtido para uma solução padrão de GC.	284
F.2. Recta de calibração do benzeno.	284
F.3. Recta de calibração do MNB.	284
F.4. Cromatograma de um padrão de HPLC.	289
F.5. Cromatograma de uma amostra de HPLC.	289
F.6. Recta de calibração do DNF.	290
F.7. Recta de calibração do TNF.	290

Lista de Tabelas

Capítulo 2	Pág.
2.1. Empresas produtoras de MNB instaladas na Europa Ocidental e nos EUA e respectivas capacidades de produção previstas para o ano de 2004 (Nexant, 2003).	12
2.2. Evolução tecnológica dos processos de produção de nitrobenzeno patenteados desde 1941.	21
2.3. Condições operatórias dos principais processos da nitração do benzeno patenteados.	40
2.4. Condições operatórias da nitração do benzeno em estudos científicos realizados à escala laboratorial.	40
Capítulo 4	
4.1. Parâmetros estatísticos obtidos no estudo de repetibilidade na determinação da acidez total.	77
4.2. Parâmetros estatísticos obtidos no estudo de repetibilidade na determinação do teor de ácido nítrico para uma concentração próxima dos 0,5 %.	77
4.3. Parâmetros estatísticos obtidos no estudo de repetibilidade na determinação do teor de ácido nítrico para uma concentração próxima dos 5 %.	77
Capítulo 5	
5.1. Dimensões da célula de mistura.	90
5.2. Termos de extração específicos obtidos a diferentes velocidades de agitação.	92
5.3. Características dos agitadores utilizados.	92
5.4. Condições experimentais dos ensaios com o agitador de 2 pás.	93
5.5. Condições experimentais dos ensaios com o agitador de 4 pás.	93
5.6. Constantes para o cálculo da área interfacial efectiva – Equação 5.10.	98
Capítulo 6	
6.1. Condições experimentais utilizadas nos ensaios piloto.	121
6.2. Comparação dos resultados obtidos para os EE 2, EE 3 e EE 6 dos Ensaios 4, 1 e 6.	123
Capítulo 7	
7.1. Gamas das condições de operação testadas nos ensaios experimentais.	145
7.2. Resultados obtidos para vários conjuntos de condições operatórias – influência de F_B/F_N .	150
7.3. Resultados obtidos para vários conjuntos de condições operatórias – influência da velocidade de agitação.	152

Capítulo 8

8.1. Condições operatórias utilizadas nos conjuntos de ensaios realizados na unidade piloto.	163
8.2. Parâmetros obtidos na elaboração do modelo do MNB – 1ª fase.	174
8.3. Coeficientes de determinação e estimativa do desvio padrão obtidos para o modelo do MNB – 1ª fase.	174
8.4. Parâmetros obtidos na elaboração do modelo do MNB – 2ª fase.	176
8.5. Parâmetros obtidos na elaboração do modelo do $\ln(\text{MNB})$ – 2ª fase.	176
8.6. Coeficientes de determinação e estimativa do desvio padrão obtidos nos modelos do MNB – 2ª fase.	177
8.7. Tabela de correlação bi-variável.	180
8.8. Factores de inflação da variância (<i>VIFs</i>) e selecção dos potenciais regressores	180
8.9. Parâmetros obtidos na elaboração do modelo reduzido do MNB.	181
8.10. Coeficientes de determinação e estimativa do desvio padrão e erro quadrado médio obtidos no modelo reduzido do MNB.	181
8.11. Parâmetros obtidos na elaboração do modelo reduzido do MNB – conjunto de treino.	183
8.12. Coeficientes de determinação e erro quadrado médio no modelo do MNB – conjunto de treino.	184
8.13. Parâmetros obtidos na elaboração do modelo do DNF – 1ª fase.	185
8.14. Coeficientes de determinação e estimativas dos erros associados ao modelo do DNF – 1ª fase.	185
8.15. Parâmetros obtidos na elaboração do modelo reduzido do $\ln(\text{DNF})$ – conjunto de treino.	186
8.16. Coeficientes de determinação e erros quadrados médios para o modelo $\ln(\text{DNF})$ – conjunto de pontos de treino.	187
8.17. Parâmetros obtidos na elaboração do modelo do TNF – 1ª fase.	189
8.18. Coeficientes de determinação e estimativas dos erros associados ao modelo do TNF – 1ª fase.	189
8.19. Parâmetros obtidos para o modelo reduzido do $\ln(\text{TNF})$ – conjunto de treino.	190
8.20. Coeficientes de determinação e erros quadrados médios para o modelo $\ln(\text{TNF})$ – conjunto de treino.	191
8.21. Erros associados aos modelos testados e respectivo número de pontos considerados.	194
8.22. Condições operatórias base para o cálculo da formação de MNB, DNF e TNF.	197
8.23. Formação do MNB, DNF e TNF nas condições base e para uma variação de +20% em cada uma das condições operatórias.	197
8.24. Conjunto de restrições aplicadas aos modelos de regressão linear utilizados para otimizar o processo de nitrção do benzeno.	200
8.25. Conjunto de condições operatórias optimizadas e resultados dos produtos formados segundo as restrições impostas pela Tabela 8.24.	200
8.26. Conjunto de restrições aplicadas às condições operatórias semelhantes ao processo industrial.	201
8.27. Conjunto de condições operatórias optimizadas e resultados dos produtos formados segundo as restrições processuais impostas pela Tabela 8.26.	202
8.28. Conjunto de restrições impostas à optimização do processo de nitrção.	202
8.29. Conjunto de condições operatórias optimizadas e produtos formados segundo as restrições processuais impostas pela Tabela 8.28.	203

Capítulo 9

9.1. Conjunto de condições operatórias que optimizam a selectividade e conversão do processo.	213
---	-----

Apêndices

Apêndice A

- A.1. Dimensões do reactor contínuo agitado. 219
- A.2. Dimensões e características dos reservatórios de alimentação de reagentes. 220

Apêndice D

- D.1. Caudais de entrada de reagentes para um determinado conjunto de condições operatórias.
Razão $F_B/F_N = 1,08$; razão $R = 8$; $T_{\text{ambiente}} = 20\text{ }^\circ\text{C}$. 266
- D.2. Caudais de entrada de reagentes para um determinado conjunto de condições operatórias.
Tempo de residência de 2 min; $XN = 3\%$; $SD = 70\%$; $T_{\text{ambiente}} = 20\text{ }^\circ\text{C}$. 267

Apêndice E

- E.1. Titulação do ácido nítrico – valores indicativos. 276

Apêndice F

- F.1. Preparação das soluções padrão. 283
- F.2. Caracterização das soluções padrão de GC preparadas. 283
- F.3. Caracterização das soluções padrão de HPLC. 289

Apêndice G

- G.1 Constantes para o cálculo do coeficiente de distribuição do benzeno (Zaldivar *et al.*, 1995). 292
- G.2 Massas molares (Daubert e Danner, 1994). 292
- G.3. Constantes para o cálculo da densidade molar (Daubert e Danner, 1994). 293
- G.4. Constantes para o cálculo da tensão superficial de cada composto (Zaldivar *et al.*, 1996). 294
- G.5. Constantes para o cálculo da viscosidade de cada composto (Daubert e Danner, 1994). 295

Apêndice H

- H.1. Condições operatórias e resultados obtidos para os ensaios piloto relativos ao Conjunto 1. 300
- H.2. Condições operatórias e resultados obtidos para os ensaios piloto relativos ao Conjunto 2. 301

CAPÍTULO 1.

INTRODUÇÃO

Nesta introdução é fundamentada a relevância deste trabalho no domínio da Engenharia Química onde se insere, sendo enunciados os principais objectivos estipulados. Complementarmente, é apresentada uma descrição simplificada dos temas abordados em cada capítulo.

1.1. Relevância, motivação e objectivos	3
1.2. Organização da tese	4

1.1. Relevância, motivação e objectivos

A nitração do benzeno para produção do nitrobenzeno é um caso concreto da nitração de compostos aromáticos que envolve fenómenos de reacção química e de transferência de massa. Não obstante o título desta tese se reportar de uma forma genérica à nitração de compostos aromáticos, o estudo aqui realizado centra-se na nitração do benzeno. Todavia, o título geral permite não restringir o trabalho realizado ao caso concreto do benzeno, uma vez que este poderá ser um contributo noutras áreas da engenharia da reacção de nitração de aromáticos.

O nitrobenzeno é um importante produto químico que encontra a sua maior aplicação industrial na produção de anilina. Esta, por sua vez, é a precursora do metileno difenil isocianato, um composto químico fundamental em diversas aplicações quotidianas que recorrem ao uso de espumas e elastómeros, como é o caso da indústria automóvel e o sector da construção. Dada a sua ampla utilização, estima-se que o mercado mundial de nitrobenzeno actual ascenda aos 4 milhões de toneladas anuais, sendo os maiores produtores e consumidores a Europa e os Estados Unidos. Em Portugal, a produção de nitrobenzeno assume também uma considerável relevância no sector da indústria química, nomeadamente por intermédio da *Quimigal, Química de Portugal S.A.*, situada no parque industrial de Estarreja, com uma capacidade anual instalada de aproximadamente 160 mil toneladas, as quais representam cerca de 10 % da produção europeia de nitrobenzeno.

O processo tecnológico mais amplamente difundido consiste na nitração adiabática do benzeno com uma mistura de ácidos nítrico e sulfúrico, designada comumente por ácido misto. Esta reacção pode ser conduzida em diferentes tipos de reactores, sendo o processo vigente na Quimigal realizado numa bateria de 4 reactores contínuos agitados em série. Dada a complexidade da mistura líquida heterogénea reaccional, a velocidade da reacção de nitração é controlada por fenómenos difusionais inerentes à transferência de massa entre as duas fases e pela reacção química intrínseca do processo.

Não obstante a larga utilização do nitrobenzeno a nível mundial, são escassos os estudos científicos envolvendo este processo. Para tal, deverão em muito contribuir as limitações em reproduzir a nível laboratorial as condições de operação industriais, dadas as características físico-químicas dos reagentes envolvidos. No que concerne a optimização das condições de operação, com vista à maximização da conversão e selectividade do processo, os estudos científicos são praticamente inexistentes, excepção feita a algumas patentes de processo.

Face a este panorama, é fácil compreender a elevada motivação associada ao desenvolvimento de um trabalho científico no domínio da nitração do benzeno, acrescida pelo facto de este se realizar em condições operatórias semelhantes às utilizadas na indústria química. Assim, foram delineados vários

objectivos com vista a atingir um contributo marcante nesta área do saber. O primeiro objectivo deste trabalho consistiu em construir uma instalação piloto que permitisse processar continuamente a reacção de nitração adiabática do benzeno, sob condições operatórias de interesse para a realidade industrial. Com esta instalação, seria possível realizar uma série de ensaios que permitiriam obter dados relevantes acerca da formação do nitrobenzeno e dos subprodutos da nitração, sendo que estes últimos são um assunto praticamente inexistente na literatura científica actual.

Um aspecto essencial ao progresso do conhecimento científico sobre um determinado processo consiste no estabelecimento de leis e modelos que descrevam os fenómenos físico-químicos aí prevalentes. Estes permitem o estudo e interpretação do processo face aos resultados experimentais obtidos. Todavia, para a sua aplicação é necessário obter diversa informação no que concerne ao processo reaccional. Desta forma, torna-se imprescindível a estimativa de propriedades físico-químicas e de transporte do sistema, assim como a definição da cinética intrínseca da reacção.

Por último, pretende-se aqui estabelecer gamas de condições de operação e/ou alterações processuais que maximizem a conversão e selectividade do processo de nitração do benzeno, não esquecendo o benefício do processo industrial nas suas vertentes económica e ambiental.

1.2. Organização da tese

Esta tese é composta por diferentes capítulos autónomos, os quais se pretendeu interligar e sequenciar de uma forma lógica. Assim, foram considerados quatro temas principais, nomeadamente, o estudo da nitração do benzeno, dividido na vertente de produção de nitrobenzeno e na problemática dos subprodutos nitrofenólicos, o estudo da área interfacial em sistemas heterogéneos líquido-líquido e a optimização do processo face à conversão e selectividade da reacção.

Deste modo, no Capítulo 2 é apresentado o estado da arte actual sobre o processo de nitração do benzeno. Sendo este um processo com elevada aplicação e interesse industrial, torna-se fundamental realizar uma análise ao mercado e à evolução tecnológica registada pela indústria do nitrobenzeno nas últimas décadas. Abordado este tema, a atenção é direccionada para os estudos científicos realizados nesta área, envolvendo a reacção de nitração do benzeno em fase homogénea e heterogénea. São ainda assuntos deste capítulo a evolução registada na modelização da nitração heterogénea do benzeno e a análise da influência das principais variáveis de operação no processo. A finalizar é apresentada uma análise comparativa entre o conhecimento científico disponível e a realidade industrial actual, reforçando assim a relevância deste trabalho.

No Capítulo 3 descreve-se a instalação piloto através de uma breve resenha da evolução das diferentes fases de construção e do seu estado actual, incluindo o procedimento de operação adoptado na execução experimental dos ensaios piloto de nitração e a descrição dos equipamentos de protecção pessoal necessários. O Capítulo 4 descreve os procedimentos experimentais utilizados na amostragem dos ensaios piloto. Neste capítulo são ainda apresentados os métodos de caracterização química das fases aquosa e orgânica das amostras reaccionais, bem como os equipamentos de análise utilizados.

Os Capítulos 5 a 8 têm uma estrutura comum que inclui uma revisão bibliográfica dos temas abordados, a apresentação das metodologias e resultados obtidos, assim como das respectivas conclusões. A determinação da área interfacial em sistemas líquido-líquido é tratada no Capítulo 5, sendo apresentado o método químico utilizado na execução deste trabalho. A importância fulcral deste capítulo reflecte-se na ferramenta disponibilizada para a estimativa da área interfacial no reactor da unidade piloto, parâmetro fundamental para a aplicação dos modelos mecanísticos desenvolvidos no capítulo seguinte.

No Capítulo 6 os fenómenos de transferência de massa com reacção química em sistemas líquidos heterogéneos são estudados, fazendo uso dos modelos mecanísticos de Filme e de Danckwerts para descrever o processo em causa. Os resultados dos ensaios piloto realizados são tratados através dos modelos de reacção heterogénea desenvolvidos. A comparação entre os dois tipos de modelos permitiu destacar a validade de ambos na descrição deste processo.

O Capítulo 7 aborda a problemática da formação de nitrofenóis no processo de nitração do benzeno, recorrendo aos resultados obtidos em diversos ensaios piloto. A influência de diferentes variáveis operatórias no processo é discutida, sendo apresentadas as gamas de condições de operação que permitem maximizar a produção de nitrobenzeno, minimizando a formação dos subprodutos nitrofenólicos. Este tema é também assunto do Capítulo 8, consubstanciado por um conjunto adicional de ensaios experimentais, em condições operatórias diferentes das testadas anteriormente, permitindo alargar o espectro de conhecimento deste processo. Neste capítulo, são desenvolvidas e aplicadas técnicas estatísticas de regressão linear multivariável que permitem elaborar modelos empíricos para a formação dos produtos da nitração do benzeno em função das variáveis processuais. O modelo de regressão linear multivariável criado para o nitrobenzeno é comparado aos modelos de Filme e de Danckwerts desenvolvidos no Capítulo 6, verificando-se a sua acrescida performance face aos modelos mecanísticos. No final, é efectuada uma optimização das condições operatórias com vista à maximização da conversão e selectividade do processo de nitração do benzeno.

Por último, apresentam-se no Capítulo 9 as conclusões principais deste trabalho, sintetizando as anteriormente indicadas em cada capítulo. Adicionalmente, são expostas algumas sugestões pertinentes para trabalho futuro neste domínio da Engenharia Química.

CAPÍTULO 2.

ESTADO DA ARTE

O estado da arte do processo de nitração do benzeno é apresentado neste capítulo. Dada a relevância do mononitrobenzeno no panorama da indústria química actual, nomeadamente nas aplicações onde se insere, foi realizada uma análise de mercado e uma resenha do desenvolvimento tecnológico e científico alcançado nestas últimas décadas.

Uma distinção entre a reacção em fase homogénea e heterogénea é feita, com o objectivo de esclarecer as suas principais características e diferenças. A evolução dos estudos de modelização da nitração heterogénea é acompanhada com uma análise à influência das principais variáveis de processo.

Por último compara-se o conhecimento científico disponível com a realidade industrial, o que indubitavelmente realça a relevância deste trabalho.

2.1. Evolução do mercado de MNB	9
2.2. Reacções químicas do processo	12
2.3. Evolução tecnológica	14
2.4. Nitração de compostos aromáticos: reacção química e transferência de massa	23
2.4.1. Nitração em meio homogéneo	23
2.4.2. Nitração em meio heterogéneo	27
2.4.3. Modelização da nitração heterogénea	30
2.4.4. Influência das variáveis processuais	35
2.4.4.1. Temperatura	35
2.4.4.2. Composição do ácido misto	36
2.4.4.3. Área interfacial	37
2.4.4.4. Outros parâmetros processuais	37
2.5. Conclusões	39
2.6. Referências	43

A reacção entre um composto orgânico e um agente nitrante, normalmente o ácido nítrico, ou um dos seus derivados, de forma a adicionar um grupo nitro a um átomo de carbono, ou a outros como o oxigénio, o azoto, o fósforo ou o enxofre, é geralmente definida como nitração (Olah *et al.*, 1989; Kirk-Othmer, 1996a). Um exemplo deste tipo de reacção é a nitração do benzeno com o ácido nítrico para a produção de mononitrobenzeno, doravante também designado por nitrobenzeno ou MNB. A reacção de nitração do benzeno é designada como uma reacção de substituição electrofílica, catalisada pela presença de um ácido forte, como por exemplo o ácido sulfúrico (Olah *et al.*, 1989; Carey, 1992). O nitrobenzeno, também conhecido por óleo de mirbane, $C_6H_5NO_2$, é um líquido amarelo pálido com um odor característico a amêndoa amarga, tendo sido sintetizado em laboratório pela primeira vez por Mitscherlich em 1834 fazendo reagir benzeno com ácido nítrico fumegante (Kirk-Othmer, 1996b). O processo de produção industrial de MNB foi inicialmente implementado em Inglaterra em 1856 (Kobe e Mills, 1953; Kirk-Othmer, 1996b), vindo posteriormente a sofrer variadíssimas transformações até chegar aos nossos dias, continuando, ainda hoje, em constante inovação e desenvolvimento.

Tendo como ponto de partida a importância do MNB e dos seus derivados na sociedade moderna nas mais diversas aplicações, começa-se por apresentar neste capítulo um estudo da evolução do seu mercado num período relativamente abrangente e relevante, sendo ainda efectuada uma análise da distribuição dos principais produtores a nível mundial. Dada a importância industrial do nitrobenzeno, posteriormente é efectuada um levantamento exaustivo dos processos de produção de MNB patenteados desde o início da década de quarenta até aos nossos dias. Desta forma é relatada a evolução tecnológica da produção de MNB sob um ponto de vista mais industrial. Por último, é apresentada uma revisão bibliográfica intensiva dos estudos científicos realizados na área da nitração de compostos aromáticos, incluindo os fenómenos de transferência de massa e de reacção química, com especial ênfase para a nitração do benzeno.

2.1. Evolução do mercado de MNB

A produção de nitrobenzeno a nível mundial é extremamente dependente da produção de anilina, visto que cerca de 97 % do MNB produzido tem como finalidade a obtenção deste produto. Assim, é frequente analisar-se o mercado de nitrobenzeno em função do mercado de anilina (Nexant, 2003). O nitrobenzeno encontra ainda aplicação nos mais diversos usos como: explosivos, corantes, pigmentos, medicamentos, solventes, produtos agro-químicos e borrachas sintéticas (Lee *et al.*, 2001; Eiermann, *et al.*, 2002; Nexant, 2003). Por sua vez, o mercado da anilina encontra-se obrigatoriamente indexado ao mercado do metileno difenil isocianato, vulgarmente designado por MDI (Lee *et al.*, 2001; Nexant, 2003), o qual, consoante a região do globo, absorve entre 75 a 85 % da produção mundial de anilina. O MDI tem aplicação em vários tipos de espumas rígidas e semi-rígidas, elastómeros e resinas para

revestimentos, sendo também utilizado como material isolante na construção civil e na indústria automóvel (Nexant, 2003). A nível mundial existe uma capacidade instalada de anilina de cerca de 3 milhões de toneladas/ano, tendo a produção de anilina em 2001 atingido os 2,6 milhões de toneladas (Nexant, 2003). Face a estes números é possível estimar que a capacidade de produção de MNB existente atinja os cerca de 4,1 milhões de toneladas/ano, uma vez que para produzir 100 toneladas de anilina são necessárias 136 toneladas de MNB, o que demonstra a importância do mercado deste produto a nível internacional. Actualmente os principais produtores de MNB são a Europa Ocidental e os EUA, sendo seguidos pelo Japão, Europa de Leste, China e outros (SRI International, 1997; Nexant, 2003). Na Figura 2.1 é apresentada a distribuição da capacidade de produção de anilina instalada (Nexant, 2003) a qual, como foi referido, se encontra intrinsecamente relacionada com a produção de MNB.

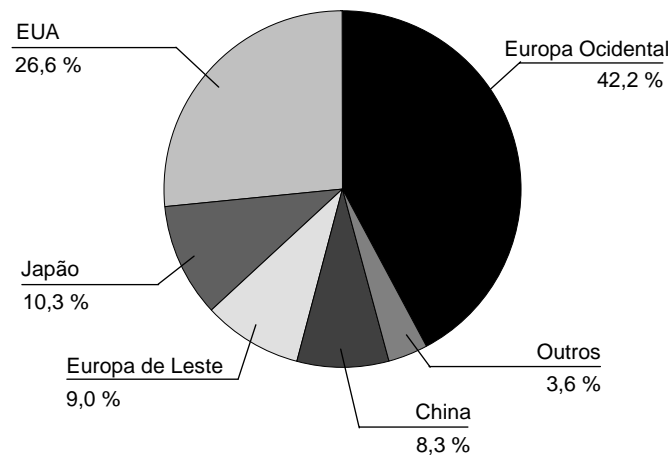


Figura 2.1. Distribuição da capacidade de produção de anilina (Nexant, 2003).

Sendo a Europa Ocidental e os EUA os maiores produtores mundiais de anilina, e consequentemente de nitrobenzeno, é interessante observar na Figura 2.2 a evolução da produção de MNB destes dois produtores num horizonte de tempo que abarca a década de oitenta e se estende, com base em estudos de mercado, ao ano de 2010 (SRI International, 1997; Nexant, 2003). Verifica-se que nas últimas décadas a produção de MNB registou um crescimento relevante, sendo a produção actual cerca de três vezes superior à do início da década de oitenta. De realçar que o crescimento médio anual da produção de MNB entre 1995 - 2002 foi de 4,3 % na Europa Ocidental e 7,7 % nos EUA, estando previsto para o período de 2002 - 2010 um crescimento médio de 4,5 % e de 2,4 %, respectivamente (Nexant, 2003). É assim possível esperar o crescimento sustentado da produção de nitrobenzeno, essencialmente no mercado europeu.

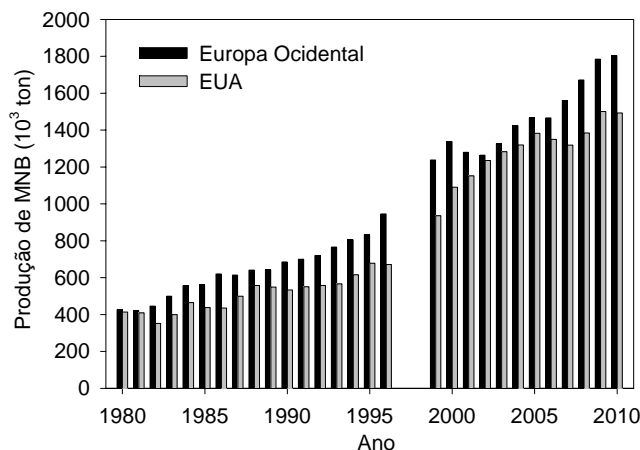


Figura 2.2. Evolução da produção de MNB na Europa Ocidental e nos EUA desde 1980 até 2010. (1980-1996 – Dados de SRI Internacional (1997); 1999-2010 – Dados de Nexant (2003)).

Não menos importante é a análise ao balanço entre importação/exportação de MNB ao longo do tempo, sendo interessante registar que os mercados são praticamente auto-suficientes, não produzindo excedentes. Desta forma, através dos dados já disponíveis, verifica-se que os EUA apresentam um resultado líquido de importação/exportação praticamente nulo desde 1999 até 2003, sendo possível prever que essa tendência se mantenha até 2010. A Europa Ocidental possui também rácios de importação/exportação próximos da unidade, como se pode observar na Figura 2.3 pelas diferenças entre a produção e a procura no mercado europeu. Esse rácio apresenta oscilações que geralmente não ultrapassam os $\pm 2\%$, ou seja, um valor praticamente residual (Nexant, 2003). Na Figura 2.3 apresentam-se também as capacidades de produção instaladas e as taxas médias de operação face à capacidade existente.

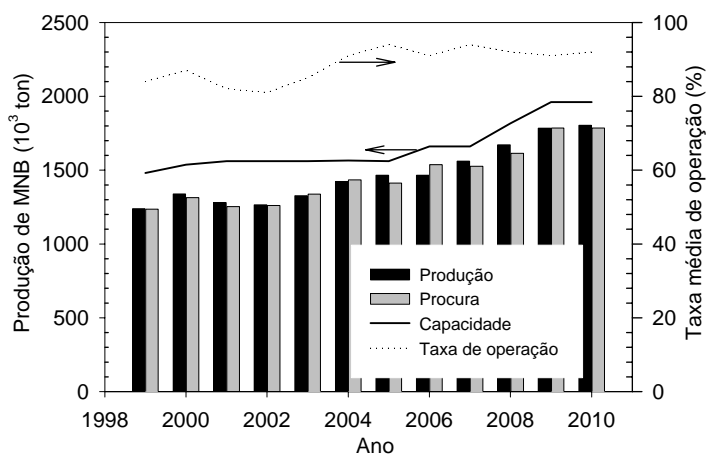


Figura 2.3. Evolução do mercado europeu de MNB e da capacidade de produção instalada e respectiva taxa de utilização (Nexant, 2003).

Actualmente, na Europa, as empresas operam a cerca de 91 - 94 % da sua capacidade máxima, sendo de prever que, face a alguns ajustes na produção e optimização dos processos instalados, a situação não se altere até 2010, não obstante o crescimento previsto para a produção/consumo de MNB. Existem algumas notícias que dão conta da possível expansão de algumas empresas, no entanto, os especialistas afirmam que esse passo se encontra dependente do crescimento do mercado de poliuretanas.

Analisando a capacidade de produção de cada empresa, registada na Tabela 2.1, observa-se que, actualmente, os três maiores produtores de MNB da Europa Ocidental são a Bayer, a Huntsman e a BASF, sendo nos EUA esses lugares atribuídos à Rubicon, à First Chemical e à BASF (Nexant, 2003). Presentemente, os países europeus com maior capacidade de produção de MNB são a Bélgica, a Alemanha e o Reino Unido. Portugal, por intermédio da Quimigal, possui uma capacidade de produção de MNB de cerca de 10 % da capacidade instalada na Europa Ocidental (Nexant, 2003).

Tabela 2.1. Empresas produtoras de MNB instaladas na Europa Ocidental e nos EUA e respectivas capacidades de produção previstas para o ano de 2004 (Nexant, 2003).

	Europa Ocidental (10^3 ton/ano)	EUA (10^3 ton/ano)
BASF	300	300
Bayer	520	-----
Dow	180	-----
DuPont	-----	159
First Chemical	-----	397
Huntsman	400	-----
Mobay	-----	45
Quimigal	160	-----
Rubicon	-----	545
Total	1560	1447

É ainda de salientar que os principais licenciadores da tecnologia de produção de MNB são a Noram, empresa Canadiana fundada em 1988, com o processo adiabático, e a Biazzi, empresa Suíça com mais de 50 anos de experiência na área da nitratação com o processo isotérmico. Contabilizando os custos de produção, as taxas de depreciação e o retorno do capital investido, o processo adiabático possui em média um custo de produção por tonelada de MNB 25% mais baixo que o processo isotérmico (Nexant, 2003). Actualmente a Noram é a licenciadora da tecnologia adiabática de produção de MNB nas seguintes empresas: Quimigal, Bayer, First Chemical, Huntsman e Rubicon (Noram, 2004).

2.2. Reacções químicas do processo

A produção de nitrobenzeno envolve uma reacção extremamente exotérmica entre o benzeno e o ácido nítrico, tendo como catalisador o ácido sulfúrico. Dada a imiscibilidade destes compostos, o processo reaccional envolve duas fases líquidas – orgânica e aquosa. O benzeno, na fase orgânica, é transferido

para a fase aquosa composta pelos dois ácidos, também designada por ácido misto, onde reage com o ião nitrónio (NO_2^+) proveniente da dissociação do ácido nítrico, produzindo nitrobenzeno e água. O nitrobenzeno formado transfere-se para a fase orgânica. Na Figura 2.4 está esquematizada a reacção de nitração do benzeno, com indicação das diferentes etapas e das fases envolvidas no processo.

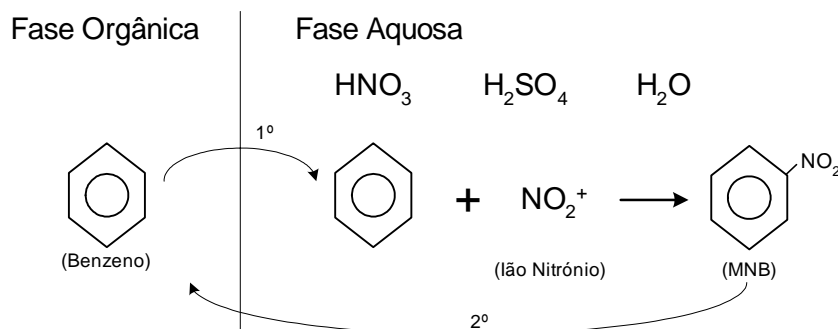


Figura 2.4. Esquema da reacção de nitração do benzeno.

O facto de esta reacção ser heterogénea origina limitações de transferência de massa, as quais devem ser devidamente compreendidas de forma a serem minimizadas, permitindo assim a maximização da produção de nitrobenzeno. Outro problema que advém em parte das limitações difusionais do processo heterogéneo traduz-se na formação de subprodutos de reacção, vulgarmente designados por nitrofenóis (NFs), os quais estão na origem de uma diminuição da selectividade e rendimento da reacção, incorrendo obviamente em problemas económico-ambientais. O mecanismo de formação dos nitrofenóis é ainda algo incerto, podendo no entanto ser descrito pelas etapas identificadas na Figura 2.5 (Burns e Ramshaw, 1999).

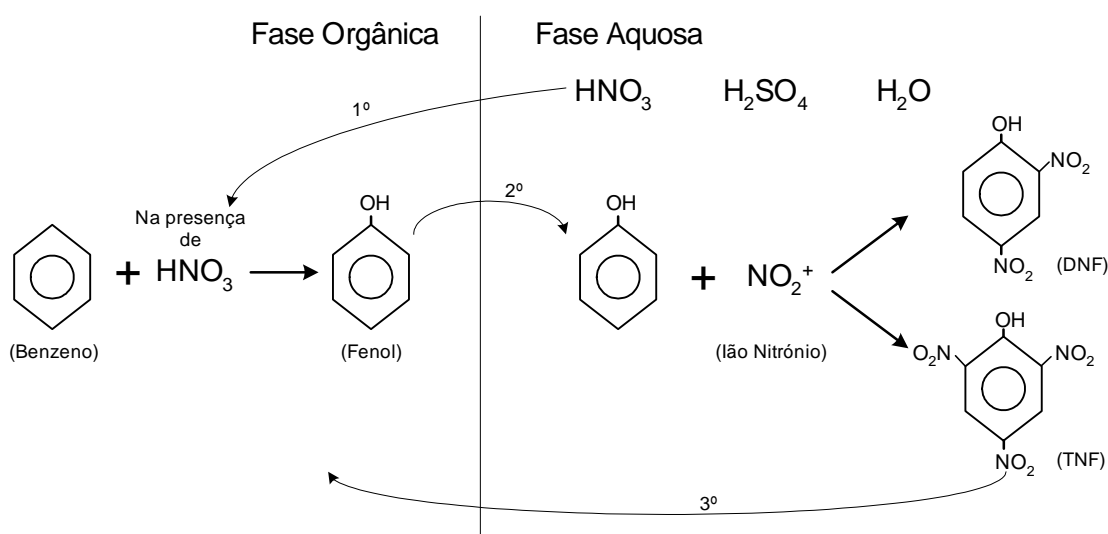


Figura 2.5. Reacção de formação dos nitrofenóis subprodutos da reacção de nitração do benzeno.

Num primeiro instante, parte do HNO_3 não dissociado é transferido para a fase orgânica, onde oxida o benzeno a fenol. Imediatamente após a sua formação, o fenol é transferido para a fase aquosa, onde reage rapidamente com o ião nitrónio, dando origem a compostos fenólicos nitrados: dinitrofenol (DNF) e trinitrofenol (TNF), este último também denominado por ácido pícrico. Após a sua formação, estes subprodutos são transferidos para a fase orgânica juntando-se ao produto da reacção principal.

2.3. Evolução tecnológica

A presença de duas fases, as limitações à transferência de massa, a formação dos subprodutos e a exotermicidade da reacção, têm constituído constantes desafios à melhoria do processo de produção industrial de nitrobenzeno que tem sofrido constantes alterações, as quais tendem a minimizar os problemas enunciados. Os primeiros registos de produção industrial de MNB remontam ao ano de 1856 em Inglaterra (Kirk-Othmer, 1996b), em plena era de revolução industrial. Inicialmente conduzido isotermicamente em reactores descontínuos, a baixas temperaturas (50 a 90 °C) e elevados tempos de reacção (2 a 4 horas), o processo foi sendo consecutivamente alterado, até ser reformulado para operação adiabática e contínua, que subsiste nos dias de hoje (Kirk-Othmer, 1996b). Actualmente, o processo pode ser descrito pelo diagrama apresentado na Figura 2.6. A reacção processa-se num sistema de reactores agitados e/ou tubulares, seguido de decantadores que permitem efectuar a separação de ambas as fases. A fase orgânica segue para um processo de lavagem e destilação, com o intuito de purificar o nitrobenzeno produzido e reaproveitar o benzeno em excesso não convertido. Por seu lado, a fase aquosa, a qual nesta etapa consiste em praticamente apenas ácido sulfúrico diluído, é enviada a um concentrador para remover a água formada na reacção, sendo o ácido sulfúrico reconcentrado realimentado ao sistema após a adição de ácido nítrico para obter o ácido misto.

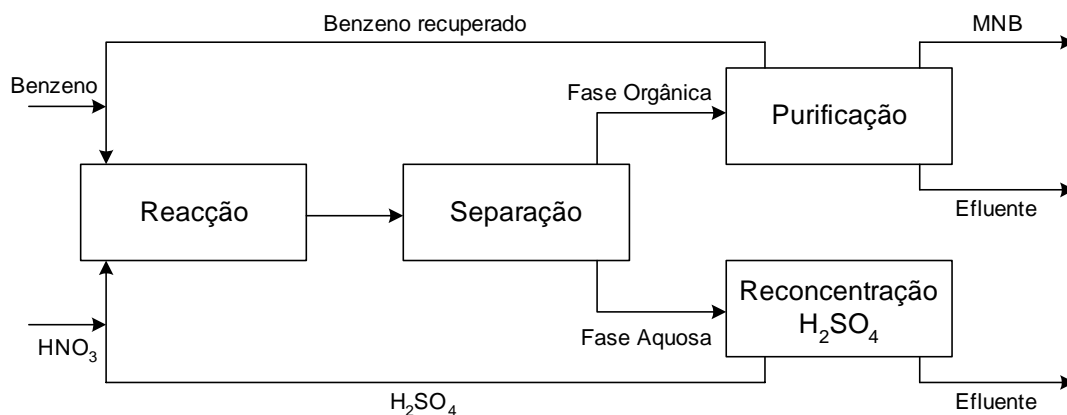


Figura 2.6. Diagrama do processo de nitração do benzeno.

Castner (1941) foi o primeiro inventor a patentear um processo de nitrção aromática adiabática e a sugerir a possibilidade de operar em contínuo, processo que ainda hoje vigora em larga escala na produção industrial de MNB. Até aquela data, o processo era geralmente conduzido em descontínuo e em operação isotérmica, sendo necessário remover elevadas quantidades de calor gerado pela reacção extremamente exotérmica. Este modo de operação não só acarretava elevados custos na construção e utilização dos sistemas de refrigeração, como não tirava partido do calor removido. Além do mais, o catalisador, ácido sulfúrico, sofre uma diluição durante a reacção devido à formação de água, sendo necessário a sua reconcentração no final do processo para que possa ser reutilizado. Ambas as etapas de remoção de calor do reactor e de reconcentração do ácido sulfúrico envolviam avultados custos energéticos, o que de certa forma inviabilizava a produção industrial do MNB ou, pelo menos, reduzia as margens de lucro. Atento a este problema Castner (1941) sugeriu a operação adiabática, onde o calor da reacção não é removido, sendo dissipado na fase aquosa. Assim, no final do processo a fase aquosa que contém o ácido sulfúrico a reconcentrar está a uma temperatura mais elevada, o que favorece a etapa de reconcentração, sendo possível fornecer uma quantidade de calor muito menor do que a necessária quando o processo é conduzido isotermicamente. A etapa de reconcentração é efectuada num concentrador sob vácuo, com evaporação da água através de efeito flash.

Apesar de Castner (1941) ter realizado os seus ensaios em descontínuo, sugere que o sistema por ele descrito pode ser utilizado em contínuo, indicando pela primeira vez a utilização de quatro reactores agitados (CSTRs) em série. Embora este trabalho tenha constituído um grande avanço tecnológico para a nitrção industrial do benzeno, o processo ainda recorria a operação descontínua, não existindo nesta patente referências às quantidades de subprodutos formados, nomeadamente ao dinitrobenzeno (DNB) e aos nitro-hidroxi-aromáticos, mais conhecidos por nitrofenóis.

Decorrem alguns anos, até que Humphrey e Smoak (1963) utilizam uma bomba centrífuga para alimentar um reactor, que em simultaneo funciona como um permutador de calor multitubular, onde se processa a nitrção aromática contínuo, mas em condições isotérmicas (temperaturas entre os 49 e os 65,5 °C). Cientes da importância do grau de mistura na reacção de nitrção heterogénea, estes investigadores abandonam o uso de reactores agitados, optando por uma bomba centrífuga para provocar uma mistura turbulenta que é introduzida no reactor/permutador. Esta configuração produz uma série de câmaras de reacção relativamente estreitas e longas que facilitam a reacção heterogénea. Embora estes autores alcancem conversões de benzeno da ordem dos 99 %, não mencionam as quantidades de subprodutos obtidas, mantendo-se as desvantagens anteriormente descritas inerentes a um processo isotérmico.

Movidos pelo interesse da indústria em dispor de um processo de produção de nitrobenzeno em larga escala, fiável e economicamente vantajoso, Alexanderson *et al.* (1977) sugerem um processo contínuo para a mononitrção adiabática baseado no trabalho de Castner (1941). De acordo com estes

inventores, a reacção dever-se-ia processar preferencialmente num reactor tubular com escoamento do tipo pistão, no qual afirmavam obter compostos dinitrados, mais concretamente DNB, em quantidades inferiores a 500 ppm. Enquanto Castner (1941) utilizava uma temperatura inicial de 90 °C, Alexanderson *et al.* (1977) propõem temperaturas de alimentação mais baixas (40 - 80 °C) de forma a garantir a possibilidade de operar à pressão atmosférica e com uma temperatura inferior ao ponto de ebulição do benzeno (81,1 °C), evitando assim a volatilização do reagente aromático que condicionaria a reacção. Contrariamente à sugestão de Humphrey e Smoak (1963), mas à semelhança de Castner (1941), este processo sugere a utilização de um excesso estequiométrico de benzeno face ao ácido nítrico para garantir uma conversão deste último muito próxima da completa. Neste caso, o excesso molar sugerido é de 1 a 10 %. São empregues tempos de residência da ordem dos 0,5 a 7,5 min e temperaturas máximas de 145 °C para alcançar conversões praticamente completas de ácido nítrico. A análise aos subprodutos revela a existência de DNB em quantidades inferiores a 500 ppm, o que não deixa de ser um valor elevado, e concentrações de DNF entre 1000 - 1900 ppm, não revelando o conteúdo de TNF. No entanto, é de supor que para as condições de operação, nomeadamente a composição do ácido misto e as temperaturas utilizadas, o TNF esteja presente em quantidade considerável.

Em 1978, Alexanderson *et al.* sugerem um melhoramento ao processo, o qual passaria a ser conduzido adiabaticamente numa bateria de quatro CSTRs em série e a uma pressão superior à atmosférica, de forma a garantir a não volatilização do benzeno. A principal alteração em relação ao processo anterior, além da utilização da bateria de reactores agitados, consistia em reduzir a gama de concentração de ácido nítrico e ácido sulfúrico no ácido misto. Estes autores sugerem tempos de residência na bateria de reactores entre os 1,2 - 20 minutos, sendo indicados tempos de residência em cada nitrador de 0,3, 2, 2,8 e 5 minutos. O ácido misto passa a ser alimentado a uma temperatura compreendida entre os 80 - 120 °C, ao passo que o benzeno é fornecido à temperatura ambiente. A temperatura máxima de reacção é restringida aos 145 °C. Nestas condições, cerca de 90 % da conversão do ácido nítrico ocorre logo no primeiro reactor, sendo a conversão completada nos restantes. Alexanderson *et al.* (1978) apresentam valores típicos de conversão e da formação de subprodutos, com especial relevo para a identificação do TNF formado. No entanto, a utilização de ácido misto menos concentrado em ácido sulfúrico leva à diminuição da velocidade de reacção, sendo necessário corrigir este efeito recorrendo ao aumento da temperatura ou ao aumento do tempo de reacção. Estas alterações per si levam ao aumento da formação de subprodutos, mantendo-se os valores máximos de formação de DNB em 500 ppm, mas obtendo-se valores da ordem dos 1000 - 1800 ppm de NFs numa razão DNF/TNF de 1:1, para conversões que por vezes não atingem os 95 %.

Novos desenvolvimentos nesta área são apresentados por Lailach *et al.* (1988) que voltam a sugerir um processo de nitração isotérmico, onde a concentração de ácido nítrico na mistura nítrico-sulfúrica

de alimentação é de cerca de 60 - 70 %. No entanto, este processo não conduz a aplicações industriais de relevo. Carr e Toseland (1990) sugerem um processo de contração isotérmico que consiste na nitração simultânea de dois substratos aromáticos, neste caso particular o benzeno e o tolueno, para a produção de MNB e dinitrotolueno (DNT). Este processo tem a particularidade de não utilizar ácido sulfúrico, mas apenas ácido nítrico em concentrações de 82 - 95 %. Em ambos os casos, os inventores não apresentam resultados relativos à formação dos nitrofenóis. Este último processo é válido apenas quando se pretende formar uma mistura de dois compostos nitrados, pelo que a sua aplicação ao caso concreto da mononitração do benzeno não se traduziu em mais desenvolvimentos.

Conhecendo a importância que o grau de mistura e a área interfacial efectiva possuem na performance das reacções heterogéneas, vários inventores patentearam diferentes processos de nitração recorrendo à utilização de sistemas de mistura alternativos aos reactores agitados tradicionais. Nilsson (1956) sugere a utilização de um tubo de descarga do tipo *Venturi* para produzir nitroglicerina. No processo a mistura reaccional passa por vários tubos de *Venturi* e respectivas câmaras de reacção, o que permite alcançar elevadas conversões. Em 1984, Vaidyanathan substituiu a tradicional bateria de três reactores contínuos agitados para nitrar compostos halogenados por um reactor CSTR seguido de uma bomba e um reactor tubular com elementos de mistura; no caso, misturadores estáticos (*static mixers*). Vaidyanathan (1984) terá sido um dos primeiros a sugerir a utilização de elementos de mistura nos reactores de nitração, tendo conseguido alcançar uma redução considerável no tempo de reacção. Evans (1990), talvez inspirado pelo trabalho de Nilsson (1956), sugere a utilização de um orifício do tipo *nozzle* para produzir a descarga do benzeno numa câmara de reacção onde se encontra o ácido misto, substituindo desta forma os reactores mecanicamente agitados. Evans (1990) pretendia assim realizar uma nitração adiabática produzindo gotículas de benzeno ultra-finas, de diâmetro entre 1-10 μm , através da descarga de um jacto. Esta invenção tinha a vantagem de reduzir consideravelmente o consumo energético dos agitadores mecânicos e minimizar os problemas provocados pelas falhas dos motores e empanques. Embora Evans (1990) apresente uma descrição detalhada dos pulverizadores necessários, indicando uma gama de operação do número de Reynolds da ordem dos 30 000 – 500 000 e velocidades lineares dos fluidos através dos *nozzles* que podiam atingir os 5 - 40 m s^{-1} , num reactor laboratorial por si construído, não consegue ir além dos 55 % de conversão, o que não poderia de alguma forma competir com os processos industriais em prática na altura.

No seguimento destes desenvolvimentos, Rae *et al.* (1991) apresentam pela primeira vez um reactor designado por *jet impingement reactor* que consiste num elaborado sistema de formação de jactos criados pela passagem da mistura reaccional através de chicanas perfuradas. A configuração das chicanas faz com que os jactos formados choquem entre si, promovendo o contacto entre fases essencial às reacções heterogéneas. A utilização de um reactor tubular com chicanas e câmaras de reacção sucessivas, à semelhança do reactor proposto por Evans (1990), dispensa uma vez mais a

utilização de sistemas mecânicos de agitação, eliminando as partes móveis no reactor, o que para os materiais e reagentes envolvidos é sem dúvida vantajoso. Guenkel *et al.* (1994) fazem uso do reactor patenteado por Rae *et al.* (1991) para realizar a nitração adiabática do benzeno em contínuo e à pressão atmosférica. Este novo reactor, conjugado com a utilização de uma menor quantidade de HNO_3 na composição do ácido misto, permite obter conversões praticamente completas num tempo de residência de apenas 70 segundos. Como mais valia, este processo consegue ainda reduzir a quantidade de TNF formada para níveis residuais ou abaixo dos limites de detecção, sendo mantida a formação do DNB e DNF nos níveis dos processos mais convencionais. Devido aos melhoramentos que introduziu no processo, nomeadamente no aumento da selectividade, este sistema tem aplicação industrial a larga escala a nível mundial (Guenkel e Maloney, 1996).

Recentemente, têm sido sugeridas configurações alternativas ao processo de nitração adiabática clássico de quatro CSTRs em série, tendo como base o aumento da área interfacial favorável a este tipo de reacções heterogéneas. Os novos equipamentos desenvolvidos, tais como elementos de mistura (*static mixers*), nozzles e dispersores, entre outros, promovem o aumento da mistura e do grau de dispersão entre fases. Para proceder à nitração adiabática do tolueno König *et al.* (1997) sugeriram um reactor tubular com zonas de elementos de misturas, onde se inserem os *static mixers*, intercaladas com zonas de coalescência. Hermann e Gebauer (1998) sugerem a utilização de dois jactos concêntricos à entrada do equipamento de reacção, onde o jacto interno expelle o ácido misto, sendo o benzeno fornecido pelo anel externo. O jacto central pode rodar sobre si próprio, promovendo assim uma melhor transferência de massa e a ocorrência da reacção na interface entre ambos os jactos. O movimento gerado pelo jacto promove o escoamento turbulento, obtendo-se números de Reynolds superiores a 5000. Cerca de 80 % da reacção é praticamente instantânea e ocorre na interface entre os jactos. A mistura reaccional pode ainda seguir para um reactor tubular ou para uma bateria de CSTRs para completar a reacção. Conversões praticamente completas são obtidas, com índices de DNB menores que 200 ppm e um total de nitrofenóis inferior a 2000 ppm. Mais recentemente, Gillis *et al.* (2003) apresentaram um reactor tubular com cerca de 150 m de comprimento onde alternam zonas de mistura, induzidas por pratos perfurados, com zonas de coalescência. O espaçamento entre estas zonas aumenta ao longo do reactor, onde é possível processar a nitração adiabática do benzeno atingindo elevadas conversões e concentrações de subprodutos entre os 50 - 200 ppm para o DNB e valores normalmente inferiores aos 1500 ppm para os nitrofenóis.

Um parâmetro identificado como preponderante na nitração do benzeno, tanto na velocidade de reacção, como na formação de subprodutos, é a composição do ácido misto. Os processos mais antigos sugeriam concentrações relativamente elevadas de ácido nítrico no ácido misto. No entanto, é hoje sabido que se essas concentrações forem elevadas, a selectividade do processo será afectada, incrementando essencialmente a formação de nitrofenóis. É também conhecido que o ácido nítrico na

sua forma não dissociada provoca um aumento dos compostos nitrofenólicos. Hanson *et al.* (1976) afirmam que existe uma gama de composição do ácido misto em que o HNO_3 não é detectado espectroscopicamente, estando totalmente dissociado na forma do agente nitrante, i.e., o ião nitrónio (NO_2^+). Em 1994, Guenkel *et al.* sugerem que o ácido misto utilizado no processo de nitrção deve possuir uma composição nesta gama, com uma concentração mássica de ácido sulfúrico situada entre 64 - 72,5 % e com um teor máximo de 3 % em ácido nítrico. Desta forma Guenkel *et al.* (1994) conseguem reduzir o teor de TNF no processo, o que se traduz numa mais valia do ponto de vista económico e ambiental, com a redução de nitrofenóis nos efluentes.

A evolução tecnológica de um processo é muitas vezes impulsionada não apenas pela vertente científica e económica, mas também por novas restrições ambientais e pela qualidade exigida ao produto final. De acordo com a actual legislação portuguesa (Decreto-Lei nº 236/98, Anexo XVIII), o limite máximo legal de descarga de fenóis em águas residuais é de 0,5 ppm, ao passo que as águas doces superficiais destinadas à produção de água para consumo humano não deverão exceder os valores máximos de 1 a 100 ppb, consoante o tipo de tratamento químico-físico a aplicar (Decreto-Lei nº 236/98, Anexo I). Uma vez que mesmo os processos industriais tecnologicamente mais desenvolvidos produzem ainda cerca de 1500 - 2000 mg de NFs por tonelada de MNB (Guenkel *et al.*, 1994; Gillis *et al.*, 2003), e tendo em conta que uma empresa de dimensão média poderá produzir cerca de 20 - 50 ton/h de MNB, torna-se elevada a quantidade de nitrofenóis a ser removida e tratada de forma a garantir o cumprimento da legislação ambiental em relação às águas residuais. Até alguns anos a esta parte o processo de tratamento dos NFs consistia essencialmente na sua remoção do produto final através de extracção alcalina, sendo o efluente aquoso encaminhado para um processo de incineração (Carr *et al.*, 1986; Adams e Barker, 1990). Hoje em dia encontram-se disponíveis novas soluções tecnológicas mais compatíveis com a preservação do meio ambiente (Boyd *et al.*, 2001; Schuster *et al.*, 2001; Zhang *et al.*, 2003). Boyd *et al.* (2001) sugerem um processo integrado para tratamento do efluente produzido pela lavagem alcalina do MNB. O processo consiste em concentrar o efluente de forma a recuperar a água e o reagente não consumido, ou os produtos de reacção, extraídos durante a etapa de lavagem, sendo este efluente reconcentrado encaminhado posteriormente para um processo de oxidação supercrítica. Devido às condições operatórias exigidas por estes processos de oxidação, i.e., elevada pressão e temperatura, no caso cerca de 25 MPa e 500 - 600 °C, este processo não tem ainda grande aplicação industrial devido aos encargos económicos que comporta. Outro processo de tratamento sugerido por Schuster *et al.* (2001) consiste no tratamento com ozono dos compostos nitroaromáticos e nitrofenólicos existentes nestes efluentes industriais. Este processo de ozonólise envolve condições operatórias mais suaves que a oxidação supercrítica, nomeadamente temperatura entre 20 - 100 °C e pressão entre 1,5 - 10 bar, o que reduz os custos operatórios, tornando a sua implementação mais atractiva e com resultados promissores na redução de carbono total na corrente efluente. Recentemente Zhang *et al.* (2003) sugeriram a remoção e recuperação de compostos

fenólicos de efluentes aquosos através do uso de membranas selectivas não porosas. Este sistema permite extrair e concentrar os compostos fenólicos resultantes da lavagem alcalina dos produtos nitrados. As membranas selectivas são permeáveis aos compostos fenólicos não dissociados, mas impermeáveis caso estes compostos se encontrem dissociados. Desta forma é possível conseguir uma fase rica em compostos fenólicos, com concentrações mássicas superiores a 40 %, de onde se pode recuperar o composto em causa.

Não apenas os processos de tratamento de efluentes têm vindo a evoluir, como também a utilização de processos integrados para a recuperação de compostos potencialmente perigosos e prejudiciais ao meio ambiente produzidos durante a etapa de nitração é cada vez mais uma realidade. Além dos efluentes líquidos nas instalações industriais, as emissões gasosas podem também constituir um problema cuja resolução permite reduzir as perdas do processo e atingir uma tecnologia mais limpa. Nesse sentido, Brereton e Guenkel (1999) patentearam um processo de recolha de óxidos de azoto, vulgarmente designados por NO_x , formados no processo de nitração. A recolha destes gases é efectuada em pontos críticos do processo, sendo estes encaminhados para um reactor de leito fixo onde são tratados com ar e água sob pressão (2 - 5 bar) produzindo ácido nítrico diluído (2 - 10 %), que é reenviado para o processo depois de reconcentrado.

Face às limitações apresentadas, principalmente na eliminação de subprodutos nitrofenólicos da nitração heterogénea convencional, têm surgido recentemente novas tecnologias de nitração que dispensam o uso do ácido misto (Albright *et al.*, 1996). Embora ainda numa fase de desenvolvimento, não podendo para já competir com os processos industriais instalados, pelo menos no que diz respeito à capacidade de produção e ao tempo de reacção necessário, estas novas tecnologias apresentam resultados promissores dos quais se poderá fazer uso num futuro mais ao menos próximo. Lee *et al.* (2001) apresentam um processo de nitração de benzeno no qual não são utilizados nem ácido nítrico nem sulfúrico, mas sim O_2 e NO_2 inertes, que são activados por catalisadores sólidos com elevada área específica. Uma vez activado o oxigénio, este activa o NO_2 que actua como agente nitrante. Nos ensaios foram atingidas conversões superiores a 99 %, embora o tempo de reacção se tenha situado entre 1,5 - 3 h. Outro processo de nitração, enunciado por Eiermann e Ebel (2002), utiliza um reactor do tipo trickle-bed e uma mistura de óxido de azoto e oxigénio, podendo também ser utilizado N_2O_4 líquido. Segundo estes inventores, os catalisadores sólidos oxidantes à base de sílica, caulino, zeólito e dióxido de titânio, entre outros, podem ser utilizados para efectuar a reacção de nitração. Recentemente, Brei *et al.* (2003) sugerem a nitração do benzeno na fase gasosa a cerca de 170 °C utilizando um sólido super-ácido WO_3/ZrO_2 como catalisador. Apesar da elevada selectividade obtida (aproximadamente 99,8 %) a conversão da reacção não vai além dos 65 - 80 %. A substituição do ácido sulfúrico, catalisador tradicional, por ácidos sólidos tem sido uma outra vertente dos estudos recentes

de nitração aromática, quer em fase gasosa, quer em fase líquida (Marziano *et al.*, 1999; Sato *et al.*, 1999; Vassena *et al.*, 2000).

A principal constante na evolução tecnológica do processo de nitração do benzeno tem sido a procura incessante de melhores sistemas de mistura e de diferentes composições de ácido misto que, em conjunto, permitiram aumentar a conversão e a selectividade do processo. Paralelamente, a optimização de outros parâmetros como a temperatura, o tempo de residência e a razão de caudais de reagentes influenciaram também esta evolução. Actualmente, a melhoria da qualidade do nitrobenzeno produzido, através do aperfeiçoamento do equipamento de reacção e da pesquisa de novos agentes nitrantes, continua a ser o principal móbil desta indústria, revelando-se uma importante contribuição para o desenvolvimento económico-ambiental sustentado do século XXI.

Na Tabela 2.2 é apresentado um resumo da evolução das condições operatórias e dos principais resultados obtidos nos processos de nitração aromática patenteados desde Castner (1941) até aos nossos dias.

Tabela 2.2. Evolução tecnológica dos processos de produção de nitrobenzeno patenteados desde 1941.

Processo	Descrição
Castner (1941)	Primeira patente para um processo de nitração adiabática de compostos aromáticos. Processo descontínuo, mas com a possibilidade de ser operado em contínuo. Temperatura final de reacção de 110 °C; Ligeiro excesso molar de benzeno face ao ácido nítrico. Reacção completa em 10 min. Composição do ácido misto: %HNO ₃ < 10 %; de preferência entre 2 - 6 %; % H ₂ SO ₄ entre 68 - 76 %.
Nilsson (1956)	Utilização de injector do tipo <i>Venturi</i> para promover a mistura na reacção de nitração de glicerina. O ácido misto entra sob pressão através do tubo interno do nozzle, enquanto que a glicerina é alimentada pela parte externa. Uma das primeiras patentes a utilizar um jacto numa reacção de nitração. Boa conversão e baixo tempo de reacção.
Humphrey e Smoak (1963)	Processo contínuo e isotérmico de nitração de benzeno. A corrente de alimentação do reactor/permutador de calor multitubular passa por uma bomba centrífuga que origina um escoamento turbulento. Temperatura de reacção entre 49 - 65 °C. Excesso estequiométrico de HNO ₃ de 3 - 7 %. Conversão de benzeno compreendida entre 98,7 - 99,3 %.
Alexanderson <i>et al.</i> (1977)	Processo adiabático de nitração de benzeno, contínuo ou descontínuo, capaz de reduzir os compostos dinitrados a um máximo de 500 ppm. T _{inicial} = 40-80 °C; T _{nitração} < 145 °C; Excesso molar de benzeno de 1 - 10 %. Ácido misto: 5-8,5 % HNO ₃ , 60-70 % H ₂ SO ₄ e no mínimo 25 % H ₂ O; Se % HNO ₃ no ácido misto > 8,5 % → aumentam os compostos dinitrados. Tempo de reacção: 0,5 - 7,5 min; Indicam um reactor tubular com escoamento pistão como preferência.
Alexanderson <i>et al.</i> (1978)	Processo contínuo, adiabático, de nitração de benzeno numa bateria de 4 CSTRs capaz de reduzir os compostos dinitrados a um máximo de 500 ppm. T _{nitração} < 145 °C; T _{ácido misto} = 80-120 °C. Excesso molar de benzeno até 10 %; Ácido misto: 3 - 7,5 % HNO ₃ , 58,5 - 66,5 % H ₂ SO ₄ e 28 - 37 % H ₂ O; τ _{bateria} = 1,2 - 20 min; valor mais usual de 12 min. Concentração em NFs cerca de 1800 ppm para conversões de 99 % de ácido nítrico. Em alguns casos obtém conversões baixas devido aos ácidos utilizados ou à temperatura. Utilizam um reconcentrador flash para o H ₂ SO ₄ a 90 °C e 60 mm Hg.

Vaidyanathan (1984)	Nitração contínua adiabática de halobenzenos. Os 3 CSTRs em série convencionais são substituídos por 1 CSTR seguido de uma bomba e de um reactor tubular, com static mixers inseridos, onde a reacção se completa. Um dos primeiros processos patenteados a utilizar os static mixers numa reacção de nitração.
Lailach et al. (1988)	Processo isotérmico de nitração de benzeno. Utiliza um excesso molar de benzeno e uma concentração de HNO ₃ no ácido misto de 60 a 70 %. Evaporação da água de reacção num concentrador sob vácuo a uma temperatura entre 130-195 °C.
Carr e Toseland (1990)	Processo isotérmico (40-70 °C), contínuo ou descontínuo, de nitração de dois compostos aromáticos, no caso, o benzeno (80-20 %) e tolueno (20-80 %) para produzir MNB e dinitrotolueno (DNT). Tempo de reacção: 2-8 min; Reacção com HNO ₃ concentrado (82-95 %) sem H ₂ SO ₄ .
Evans (1990)	Nitração adiabática contínua do benzeno. O benzeno atravessa um nozzle à entrada da câmara de reacção. Nozzles de diâmetro 0,001-0,02 m produzem gotículas de fase dispersa com diâmetros de 1-10 µm, alcançando um escoamento turbulento com números de Reynolds de 30 000 – 500 000. T _{Ácido misto} = 100 °C; T _{benzeno} = T _{ambiente} . Excesso molar de benzeno de 1-10 %; Ácido misto: 3-8,5 % HNO ₃ , 58,5-70 % H ₂ SO ₄ e no mínimo 25 % H ₂ O; Conversão de apenas 52,5-55,3 %.
Rae e Hauptmann (1991)	Invenção de um sistema designado por <i>jet impingement reactor</i> . Consiste num reactor tubular com chicanas perfuradas de várias configurações que permitem a formação de jactos que chocam entre si formando pequenas gotículas. Os sistemas misturadores podem ser usados em série, permitindo uma boa conversão em MNB e reduzida produção de NFs, embora nesta patente não sejam apresentados resultados experimentais.
Guenkel et al. (1994)	Utiliza como reactor o sistema patentado por Rae e Hauptmann (1991). O processo contínuo pode operar de modo adiabático ou isotérmico. Excesso de benzeno de 0,5 a 25 %; Ácido misto: HNO ₃ : 0,5 a 3 %, H ₂ SO ₄ : 64 a 72,5 %, H ₂ O: 27 a 33 %. Afirmam que com esta composição de ácido misto não existe HNO ₃ não dissociado, mas sim uma solução de ião nitrónio. $\tau = 25 \text{ s} \rightarrow 90 \text{ \% conversão}$; $\tau = 70 \text{ s} \rightarrow \cong 100 \text{ \% conversão}$. Afirmam eliminar praticamente a formação de TNF no processo, mantendo os níveis de DNF dos processos anteriores.
Konig et al. (1997)	Nitração adiabática, do tolueno a MNT, em reactor tubular com static mixers e de preferência em contínuo. T _{mistura à entrada} : 20-110°C; T _{reacção} < 135°C; Reactor com zonas de elementos de mistura intercaladas com várias câmaras de redispersão, num total de cerca de 2-50 zonas.
Hermann e Gebauer (1998)	Processo contínuo de nitração. Utiliza um misturador que origina dois jactos concêntricos para promover um movimento turbulento das duas fases e aumentar a transferência de massa; o jacto interno é de ácido misto e o externo de fase orgânica numa razão volumétrica entre 0,5 -10. Após este misturador, a reacção é concluída num reactor tubular ou numa bateria de CSTRs. Excesso de benzeno de 10 -15 %. Ácido misto: HNO ₃ : 2,5 a 8,5 %; H ₂ SO ₄ : 58 a 70 %; H ₂ O: > 25 %. Obtêm elevadas conversões em MNB com < 200 ppm DNB e < 2000 ppm NFs, dos quais 10 - 50 % são TNF.
Brereton e Guenkel (1999)	Processo contínuo de nitração de benzeno com ácido misto tendo como inovação a recolha dos NO _x para produzir HNO ₃ diluído (2-10 %) com recuperação de 98 % dos NO _x . Os NO _x são primeiro misturados com ar e depois com água sob pressão (2 - 5 atm) num reactor de leito fixo. O HNO ₃ diluído é realimentado ao sistema, ao passo que os gases emergentes da purga da unidade de recuperação de HNO ₃ se encontram livres de NO _x .
Schuster et al. (2001)	Tratamento dos efluentes com ozono para degradar os compostos nitroaromáticos. Ozonólise realizada de preferência nas seguintes condições: T: 20 - 60 °C; P: 1,5 - 5 bar; pH: 7 - 9. Reduz o 2,4-DNF para valores abaixo dos limites de detecção (ppb). Num exemplo apresentado o dinitrofenolato de sódio é reduzido de 2800 ppm para < 10 ppb, o Carbono Total de 0,11 % para < 0,01 % e o Azoto Total de 0,052 % para 0,02 %.

Boyd <i>et al.</i> (2001)	Processo integrado para tratamento do efluente concentrado em NFs resultante da lavagem alcalina do MNB por oxidação supercrítica. O efluente é tratado na presença de uma fonte de O ₂ , em condições supercríticas em relação à água, i.e., P = 25 MPa e T = 500 - 600 °C.
Lee <i>et al.</i> (2001)	Processo descontínuo de nitração de aromáticos que substitui o ácido misto por um catalisador sólido tipo caulino, zeólito, entre outros. Oxigénio sob pressão (3 - 8 bar) é activado pelo catalisador, indo depois activar o NO ₂ inerte, o qual realizará a nitração. A recuperação de reagente não convertido é fácil devido à insolubilidade do catalisador inorgânico. Conversões superiores a 99%, mas tempos de reacção de 1,5 - 3 h.
Eiermann e Ebel (2002)	Nitração de benzeno num reactor com leito fixo do tipo trickle-bed usando óxidos de azoto (NO, N ₂ O ₃ , NO ₂ , N ₂ O ₄) e O ₂ na presença de água e de um catalisador sólido oxidante. T: 40 a 80 °C; P(O ₂): 2 a 25 bar; τ: 10 min a 5 h.
Gillis <i>et al.</i> (2003)	Processo adiabático de nitração de benzeno num reactor tubular com cerca de 150 m de comprimento com pratos perfurados alternados com zonas de coalescência. As zonas de coalescência vão sendo maiores para o final do reactor. T: 120 -150 °C; À entrada do reactor T: 60 - 100 °C. Excesso de benzeno até 50 %. τ = 2,3 min. Conversões superiores a 98,5 % em HNO ₃ com DNB < 300 ppm e NFs < 1500 ppm.

2.4. Nitração de compostos aromáticos: reacção química e transferência de massa

As reacções de nitração podem ocorrer em meio homogéneo ou heterogéneo, sendo importante efectuar aqui uma distinção entre ambas. É do conhecimento geral que a mistura de um composto orgânico aromático com um meio ácido produz uma solução heterogénea de duas fases líquidas imiscíveis, designando-se a reacção entre elas por nitração heterogénea (Kobe e Mills, 1953; Kirk-Othmer 1996b). No entanto, ao longo do tempo, vários investigadores recorreram à reacção de nitração aromática homogénea em fase aquosa, com o intuito de obter dados acerca do mecanismo de reacção e parâmetros da cinética intrínseca da nitração aromática que não se encontrassem viciados pelo efeito das limitações à transferência de massa (Hughes *et al.*, 1950; Deno e Stein, 1956; Coombes *et al.*, 1968; Marziano *et al.*, 1977; Sheats e Strachan 1978; Field e Strachan, 1982; Marziano *et al.*, 1984; Marziano *et al.*, 1988; Marziano *et al.*, 1998). Assim, é possível a nível laboratorial simular condições de reacção homogénea, eliminando as etapas de transferência de massa descritas na Figura 2.4, processando-se a reacção apenas na fase aquosa.

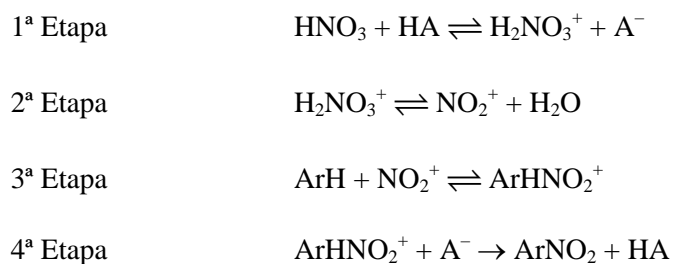
2.4.1. Nitração em meio homogéneo

O procedimento experimental para conseguir uma nitração homogénea em fase aquosa consiste em dispor de uma pequena quantidade de reagente aromático na fase ácida, numa porção igual ou inferior à sua concentração de saturação, ou solubilidade máxima, onde este reagirá com o agente ácido nitrante (Hughes *et al.*, 1950; Deno e Stein, 1956). O procedimento geral consiste na preparação de duas soluções idênticas de ácido sulfúrico. Numa das soluções adiciona-se o reagente aromático em

pequena quantidade, de forma a garantir a não formação de duas fases. Na outra solução, o ácido nítrico é adicionado ao ácido sulfúrico de forma a alcançar a concentração desejada (Deno e Stein, 1956; Coombes *et al.*, 1968). Preparadas as soluções, efectua-se a sua mistura subsistindo apenas uma fase aquosa. A evolução da concentração dos reagentes ou dos produtos formados é registada ao longo do tempo, recorrendo a técnicas espectroscópicas como a medição da densidade óptica (Deno e Stein, 1956; Deno e Perizzolo, 1957) ou da absorvância na zona dos ultra-violeta (Coombes *et al.*, 1968; Marziano *et al.*, 1977; Field e Strachan, 1982; Marziano *et al.*, 1998).

Um outro tipo de nitração homogénea pode ocorrer na fase orgânica onde uma ínfima quantidade de agente nitrante, usualmente na forma de ácido nítrico anidro, é dissolvida e onde a ausência de água permite ter apenas uma fase de reacção (Albright *et al.*, 1976). No entanto, como se verá adiante, neste caso a velocidade de reacção é muito baixa, sendo geralmente desprezada (Miller *et al.*, 1964; Cox e Strachan, 1971; Giles, *et al.* 1976). Desta forma, reportemo-nos apenas ao caso da nitração homogénea em fase aquosa, sendo esta a via utilizada para determinar os parâmetros intrínsecos da reacção.

Hughes *et al.* (1950) foram os primeiros a identificar o mecanismo de nitração através do ião nitrónio (NO_2^+) formado pela dissociação do ácido nítrico em fase homogénea. Contudo, a nitração de compostos aromáticos com o ácido nítrico, doravante designada apenas por nitração aromática, pode ocorrer numa variedade de meios, onde o HNO_3 pode ser usado puro, em solução aquosa ou em conjunto com outros ácidos (Olah *et al.*, 1989). Não obstante as diferentes expressões obtidas para as velocidades de reacção, consoante o meio, Hughes *et al.* (1950) asseguram que o mecanismo de reacção se processa sempre por intermédio do ião nitrónio. O mecanismo de substituição electrofílica de Ingold-Hughes é o mais consensual para explicar a nitração aromática, podendo ser representado pelas quatro etapas seguintes (Hughes *et al.*, 1950; Olah *et al.*, 1989):



As duas primeiras etapas envolvem a dissociação do HNO_3 através de catálise ácida formando o ião nitrónio (NO_2^+), o qual é o electrófilo reactivo. Na 3ª Etapa, o ião NO_2^+ reage com o composto aromático originando o intermediário de Wheland (ArHNO_2^+) que, na última etapa, através de desprotonação, completa a nitração regenerando o ácido catalisador (HA) e a aromaticidade do sistema (Olah *et al.*, 1989). Compostos aromáticos com diferentes tipos de reactividade podem ser sujeitos à reacção de nitração. Estudos cinéticos mostraram que, na presença de compostos aromáticos

consideravelmente reactivos, a formação do ião nitrónio é o passo controlante da reacção e, assim, a nitração aromática apresenta uma velocidade de reacção de ordem zero em relação ao reagente aromático (Hughes *et al.*, 1950; Olah, 1976). Com a diminuição da reactividade dos substratos, ou da acidez do sistema, a velocidade de reacção passa a ser de primeira ordem em relação ao composto aromático, indicando que neste caso a interacção do ião nitrónio com o aromático se torna o passo limitante (Hughes *et al.*, 1950; Olah, 1976).

Uma vez identificado o mecanismo de formação do ião nitrónio como característico da nitração homogénea aromática em ácido misto (Hughes *et al.*, 1950), foi colocada ênfase na obtenção da cinética intrínseca da nitração aromática. Sendo essa uma reacção de 2ª ordem, 1ª ordem em relação a cada reagente (Hughes *et al.*, 1950; Deno e Stein, 1956), através da Equação 2.1 é possível calcular a velocidade de reacção em função da constante cinética de 2ª ordem observada (k_{2obs}) e da concentração dos reagentes. A designação de cinética observada advém de esta se referir ao ácido nítrico e não directamente ao verdadeiro agente nitrante, o ião nitrónio:

$$r = k_{2obs} [HNO_3][ArH]. \quad (2.1)$$

A influência do solvente, neste caso o ácido sulfúrico, na velocidade de reacção, ou mais concretamente na constante cinética observada, foi objecto de inúmeros estudos de nitração homogénea, quer do benzeno a 25 °C (Deno e Stein, 1956; Deno e Perizzolo, 1957; Coombes *et al.*, 1968; Marziano *et al.*, 1977), quer do tolueno (Coombes *et al.*, 1968; Sheats e Strachan 1978; Field e Strachan, 1982) a temperaturas entre os 15–50 °C. Nestes estudos, foi possível verificar que k_{2obs} aumenta várias ordens de grandeza com o incremento da concentração do ácido sulfúrico. Zaldivar *et al.* (1995) mostram que, no caso da nitração do benzeno, uma variação da concentração do ácido sulfúrico de 50 a 80 % pode modificar k_{2obs} de um factor entre 10^9 - 10^{12} . Sendo reconhecido que o verdadeiro agente nitrante é o ião nitrónio e não o ácido nítrico não dissociado (Hughes *et al.*, 1950), é possível reescrever a velocidade de reacção química na forma da Equação 2.2, onde a constante cinética intrínseca do processo (k_2) não é afectada pela concentração do ácido sulfúrico, mas apenas função da temperatura segundo a lei de Arrhenius (Marziano *et al.*, 1988; 1998).

$$r = k_2 [NO_2^+][ArH]. \quad (2.2)$$

Uma desvantagem da Equação 2.2 relativamente à Equação 2.1, reside na maior dificuldade em quantificar a concentração do ião nitrónio, que obriga à utilização de técnicas de espectroscopia (Deno, *et al.*, 1961; Edwards e Fawcett, 1994). Alguns estudos, que utilizaram misturas de ácido misto, permitiram determinar o grau de ionização do ácido nítrico em função da composição da fase ácida (Deno, *et al.*, 1961; Marziano *et al.*, 1978; Ross *et al.*, 1983; Marziano *et al.*, 1988) e da temperatura (Edwards e Fawcett, 1994; Marziano *et al.*, 1998). Estes estudos verificaram que a

dissociação do HNO_3 aumenta com a concentração do ácido sulfúrico, até um valor máximo de H_2SO_4 de 90 %, registando-se depois um ligeiro decréscimo para concentrações de H_2SO_4 superiores (Deno *et al.*, 1961; Marziano *et al.*, 1988). Este resultado vai ao encontro do registado para a constante cinética observada da nitração de alguns compostos como o nitrobenzeno e o *p*-clorobenzeno (Marziano *et al.*, 1984; Marziano *et al.*, 1998). Uma possível justificação para esta ocorrência, é o facto de nesta gama de acidez existir uma interacção entre os iões, dando origem a pares de iões $\text{HSO}_4^- \text{NO}_2^+$ que afectam o processo de dissociação da espécie electrofílica (Marziano *et al.*, 1998). Por outro lado, um aumento na temperatura provoca um ligeiro decréscimo no grau de ionização do HNO_3 (Edwards e Fawcett, 1994), sendo necessário aumentar a concentração do H_2SO_4 para se atingir o mesmo grau de dissociação (Marziano, *et al.*, 1998).

Alguns autores (Hanson *et al.*, 1976b; Olah *et al.*, 1989; Edwards e Fawcett, 1994) identificaram uma zona do diagrama ternário do ácido misto, à direita da linha A na Figura 2.7, onde o HNO_3 não é detectado por espectroscopia, i.e., onde se encontra 100 % na forma dissociada. É também possível identificar uma zona à esquerda da linha H onde o ião nitrónio não é detectável (Brennecke e Kobe, 1956; Hanson *et al.*, 1976b; Edwards e Fawcett, 1994).

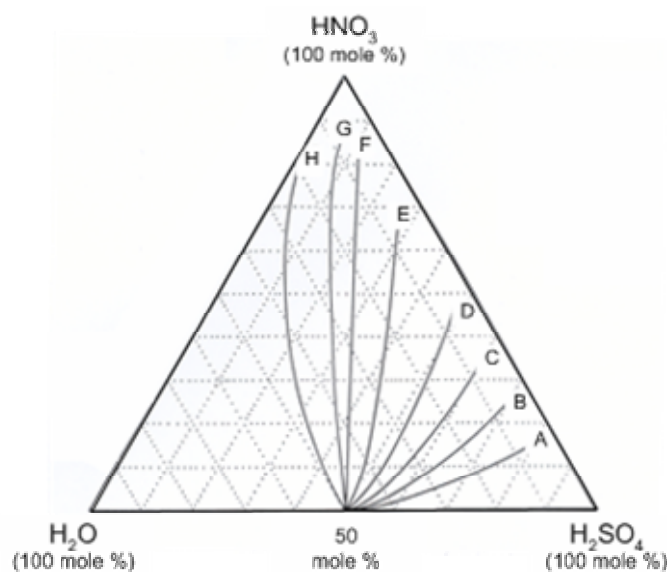


Figura 2.7. Diagrama ternário da mistura $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ a 293 K. As linhas sólidas indicam a dissociação do HNO_3 em NO_2^+ ; A, 100%; B, 80%; C, 60%; D, 40%; E, 20%; F, 10%; G, 5%; H, 0% (adaptado de Edwards e Fawcett, 1994).

No entanto, nesta zona onde supostamente não ocorre a dissociação do HNO_3 , continua a ocorrer a reacção de nitração (Brennecke e Kobe, 1956; Hanson *et al.*, 1976b; Edwards e Fawcett, 1994). O mais interessante é que esta zona corresponde a uma gama de composição de ácido misto geralmente utilizada em alguns processos de nitração industrial em meio heterogéneo (Hanson *et al.*, 1976b), o que levou alguns autores a sugerirem a possibilidade de existir um mecanismo de reacção diferente do

mecanismo do ião nitrónio (Ross *et al.*, 1983). A formação do ião nitrónio hidratado, H_2NO_3^+ (Ross *et al.*, 1983; Edwards e Fawcett, 1994), que é um agente nitrante mais fraco que o NO_2^+ , é uma das hipóteses avançadas para a explicação do mecanismo, sendo outra das hipóteses a possibilidade do ião nitrónio estar realmente presente em solução, mas numa quantidade demasiado baixa para ser detectado por espectroscopia de Raman (Kirk-Othmer, 1996a). No entanto, apesar das alternativas apresentadas, nenhum dos autores rejeita a hipótese do mecanismo reaccional que envolve o ião nitrónio, sendo este o mais consensual (Edwards e Fawcett, 1994; Marziano, *et al.*, 1998).

Na nitração homogénea a concentração de ácido nítrico utilizada é bastante inferior à empregue na reacção em meio heterogéneo, dada a reduzida quantidade de benzeno dissolvida. Concentrações de ácido nítrico superiores ao estequiometricamente necessário não devem ser utilizadas, sob risco de a sua concentração ser sensivelmente constante ao longo da reacção, passando esta a processar-se como uma reacção de pseudo 1ª ordem. Assim, a acidez do sistema é determinada apenas pela concentração do ácido sulfúrico presente em solução. Quando se pretende aplicar os parâmetros cinéticos obtidos na nitração homogénea à nitração em meio heterogéneo, há que considerar que neste caso a gama de concentração de ácido nítrico é superior, podendo o HNO_3 contribuir para a acidez do sistema juntamente com o H_2SO_4 (Strachan, 1976). Por esse motivo, foram desenvolvidas correlações para relacionar a velocidade de reacção observada com uma função de acidez, que contempla contribuição do ácido sulfúrico e do ácido nítrico para a acidez total (Kanhere e Chandalia, 1981). A influência da temperatura na função de acidez foi estudada por Cook *et al.* (1975). Marziano *et al.* (1980) apresentaram uma função de acidez para relacionar a constante cinética observada com os coeficientes de actividade das misturas ácidas utilizadas nas nitrações homogéneas.

2.4.2. Nitração em meio heterogéneo

Os primeiros registos de trabalhos científicos na área de nitração aromática heterogénea dizem respeito a Lewis e Suen (1940) e McKinley e White (1944) que utilizaram um reactor contínuo agitado para processar a nitração do benzeno e do tolueno, respectivamente. Estes autores empregaram elevadas velocidades de agitação da mistura, tendo afirmado que desta forma garantiam a eliminação de todas as resistências à transferência de massa entre fases. Com base nesse pressuposto, McKinley e White (1944) sugeriram um modelo cinético idêntico ao utilizado nas reacções homogéneas, mas onde a concentração do ácido nítrico viria afectada de um expoente que, tal como a constante cinética, seria função da concentração do ácido sulfúrico.

Em meados do século XX o conhecimento sobre os parâmetros influentes na nitração heterogénea aromática era extremamente escasso. Kobe e Mills (1953) efectuaram um importante trabalho sistemático de identificação dos principais parâmetros processuais da mononitração do benzeno em condições heterogéneas. Neste estudo foi identificada a influência de várias condições operatórias, tais

como a temperatura, a concentração do ácido sulfúrico, o tempo de reacção e a razão molar entre o benzeno e o ácido nítrico, parâmetros que ainda hoje são considerados como as variáveis processuais optimizáveis (Guenkel et al. 1994). Apesar de Kobe e Mills (1953) não terem elaborado nenhum modelo que relacionasse estas variáveis, a relevância do seu trabalho sistemático abriu caminho a outros que se seguiram neste domínio.

À semelhança de McKinley e White (1944), outros autores utilizaram elevadas velocidades de agitação de forma a procurarem eliminar as resistências à transferência de massa entre as duas fases líquidas do processo (Barduhn e Kobe, 1956; Biggs e White, 1956; Brennecke e Kobe, 1956). No entanto, o facto de Barduhn e Kobe (1956) e Biggs e White (1956) não conseguirem correlacionar os seus dados com o modelo proposto por McKinley e White (1944), levou a questionar a total ausência dessas mesmas resistências difusionais na reacção heterogénea. Inicialmente, foram apontados como principais motivos de incoerência a possibilidade de McKinley e White (1944) terem utilizado uma velocidade de agitação relativamente baixa (Barduhn e Kobe, 1956), ou o facto de nos ensaios efectuados terem utilizado composições da fase ácida diferentes da gama de outros trabalhos (Brennecke e Kobe, 1956). Com o intuito de justificar as diferenças registadas, Biggs e White (1956) propuseram a ocorrência de reacção em ambas as fases, considerando que a transferência de benzeno para a fase aquosa se processava à mesma velocidade com que este era consumido por reacção química nessa mesma fase. No entanto, permanecia a dúvida se de facto todas as resistências difusionais entre as duas fases líquidas eram eliminadas com a agitação da mistura (Barduhn e Kobe, 1956; Biggs e White, 1956; Brennecke e Kobe, 1956). Mais tarde, vários autores defenderam que a reacção de nitração na fase orgânica é negligenciável quando comparada com a nitração na fase aquosa (Barduhn e Kobe, 1956; Miller *et al.*, 1964; Hanson *et al.*, 1966).

Hanson *et al.* (1966) marcam um ponto de viragem ao analisar o trabalho dos seus antecessores e ao estabelecerem uma distinção entre a microcinética e a macrocinética da reacção de nitração de aromáticos. Segundo Hanson *et al.* (1966), a microcinética diz respeito à reacção em fase homogénea e encontra-se perfeitamente esclarecida, ao passo que a macrocinética deve contabilizar os fenómenos de transferência de massa entre fases em simultâneo com a cinética intrínseca do processo. Hanson *et al.* (1966) fazem esta distinção para refutar as observações dos seus antecessores que sustentavam os pressupostos da eliminação das resistências difusionais no processo heterogéneo. De acordo com Hanson *et al.* (1966), o aumento da agitação implica um decréscimo do diâmetro das gotículas e o conseqüente aumento da área interfacial efectiva; contudo, a partir de certo valor de velocidade de agitação, a repercussão sobre o diâmetro das gotículas e a área interfacial passa a ser praticamente residual, o que pode justificar a constância, ou a ténue variação observada na velocidade de reacção. Informação idêntica sobre a área interfacial foi confirmada em trabalhos posteriores (Hanson *et al.*, 1971; Giles *et al.*, 1976; Quadros e Baptista, 2003). Por outro lado, se o processo fosse controlado

cineticamente, este não deveria ser dependente da razão volumétrica entre ambas as fases, uma vez que a reacção de nitração na fase orgânica é negligenciável (Barduhn e Kobe, 1956). Tal não se verifica e, segundo Hanson *et al.* (1966), torna-se evidente que neste processo as resistências difusionais podem assumir uma importância idêntica à da cinética química. Hanson *et al.* (1966) questionam igualmente um outro critério de validação da ausência de limitações difusionais utilizado por alguns autores (McKinley e White, 1944; Brennecke e Kobe, 1956) e que consistia na observação da duplicação da velocidade de reacção para um aumento de temperatura de 10°C. A temperatura influencia não apenas a constante cinética, mas também as solubilidades mútuas de ambas as fases e a constante de equilíbrio de formação do ião nitrónio, pelo que esta constatação invalida o pressuposto de ausência de limitações difusionais.

Diferenças entre os processos de nitração em fase homogénea e heterogénea são evidentes em trabalhos que avaliam a velocidade de nitração do benzeno e do tolueno nas duas situações. Em condições homogéneas, o tolueno é nitrado muito mais rapidamente que o benzeno, entre 20 a 27 vezes (Coombes *et al.*, 1968; Hanson *et al.*, 1971). Essa diferença é de apenas 1,3 a 9,7 vezes no processo heterogéneo, de acordo com os diversos autores e condições de operação ensaiadas (McKinley e White, 1944; Brennecke e Kobe, 1956; Biggs e White, 1956; Hanson *et al.*, 1971). A diferença de solubilidades do benzeno e do tolueno em fase aquosa, este último menos solúvel (Schiefferle *et al.*, 1976; Zaldivar *et al.*, 1995), compensa a diferença de reactividades entre estes aromáticos observada em meio homogéneo. O facto de a razão volumétrica entre ambas as fases, o tempo de residência e a concentração de HNO₃ influenciarem a constante cinética coloca também em causa a aplicação directa do modelo cinético homogéneo à reacção heterogénea (Hanson *et al.*, 1966; Hanson *et al.*, 1971; Giles *et al.*, 1976).

Perante estas evidências torna-se necessário desenvolver um modelo que contabilize as resistências difusionais de forma idêntica ao que acontece com a cinética intrínseca do processo. Em primeiro lugar é essencial estabelecer as diferentes etapas de reacção, assim como o mecanismo de nitração vigente. Se no caso da nitração homogénea não existem dúvidas de que a reacção é representada pelo mecanismo do ião nitrónio estabelecido por Hughes *et al.* (1950), o mesmo não se passa no caso da nitração heterogénea, onde persistem ainda algumas incertezas (Hanson *et al.*, 1971). Estas dúvidas surgem no seguimento da reduzida concentração, ou da não detecção, do ião nitrónio nos ácidos mistos utilizados em alguns processos de nitração heterogénea à escala industrial (Hanson *et al.*, 1976b), o que não impede que a maioria dos autores assumam o mecanismo do ião nitrónio como válido na nitração heterogénea (Modak e Juvekar, 1995; Zaldivar *et al.*, 1995 e 1996; Burns e Ramshaw, 1999). Guenkel *et al.* (1994) mostraram de forma clara que, para a composição de ácido misto utilizada no processo de nitração heterogénea do benzeno por eles patenteado, o HNO₃ se encontra completamente dissociado em NO₂⁺. Estes autores demonstraram ainda que os processos patenteados

anteriormente (Castner, 1941; Alexanderson *et al.*, 1977 e 1978) embora pudessem utilizar composições de ácido misto onde o HNO_3 não se encontrasse 100 % dissociado, a quantidade de ião NO_2^+ em solução seria elevada, pelo que este mecanismo deverá ser tomado como o mais válido.

Outro aspecto importante consiste em esclarecer terminantemente se a reacção de nitração, ou outras reacções possíveis, ocorrem em simultâneo na fase orgânica, e se a sua extensão tem algum significado face à nitração na fase aquosa. Inicialmente considerou-se que parte da nitração heterogénea (10-15 %) ocorria na fase orgânica (Lewis e Suen, 1940) dado que uma fracção do HNO_3 presente no ácido misto seria solúvel nessa fase, desaparecendo posteriormente; contudo, a formação dos nitroaromáticos correspondentes ao desaparecimento do HNO_3 não se verifica (Barduhn e Kobe, 1956). O HNO_3 , sendo um oxidante forte, principalmente no estado anidro (Albright *et al.*, 1976), pode dar origem a compostos oxidados (Barduhn and Kobe, 1956). De facto, a solubilidade do HNO_3 na fase orgânica é consideravelmente superior à do H_2SO_4 e à da H_2O (Albright *et al.*, 1976). Verifica-se também que apesar da reacção de nitração poder ocorrer na fase orgânica, esta é retardada pela presença do H_2SO_4 , mesmo quando este está presente em quantidade mínima (Albright *et al.*, 1976). Alguns autores referem que algumas reacções parasitas, ou mesmo uma pequena fracção da reacção de nitração, ocorrem na fase orgânica (Barduhn and Kobe, 1956; Albright *et al.*, 1976; Giles *et al.*, 1976). No entanto, a velocidade de reacção de nitração na fase orgânica é várias ordens de grandeza inferior à velocidade na fase aquosa, podendo ser negligenciada (Cox e Strachan, 1971; Giles *et al.*, 1976). As reacções de oxidação ocorridas na fase orgânica, entre o HNO_3 não dissociado e o reagente aromático, assumem importância no que diz respeito aos compostos secundários da reacção (Burns e Ramshaw, 1999), nomeadamente os nitrofenóis que, dada a sua importância serão tratadas no Capítulo 7 nesta tese. A informação recolhida fundamenta que, para efeitos de modelização, se considere que na nitração heterogénea a reacção se processa apenas na fase aquosa.

Uma vez definido o mecanismo de reacção e a fase onde a nitração ocorre, na secção seguinte será feita uma descrição dos principais modelos para o processo heterogéneo e da sua evolução até aos dias de hoje.

2.4.3. Modelização da nitração heterogénea

Ao apresentar o estado da arte na modelização da nitração de aromáticos em meio heterogéneo, a atenção será focada na problemática dos mecanismos de transporte e reacção, expondo os principais pressupostos. Dado o interesse e a complexidade dos modelos matemáticos propostos, esse assunto será abordado de forma sistemática no Capítulo 6 desta tese, sendo aqui apresentados os principais resultados sem que se entre em detalhe nas equações matemáticas que os descrevem.

O trabalho desenvolvido por Astarita (1967) e Danckwerts (1970) contribuiu, de forma extremamente relevante, quer para a compreensão dos fenómenos difusionais e reaccionais predominantes nas reacções heterogéneas, quer para o desenvolvimento registado nos finais da década de 60 e inícios da década de 70 na modelização destes sistemas. Os primeiros modelos relativos à nitração heterogénea a incluir os fenómenos de transferência de massa na definição do fenómeno predominante no processo tiveram por base a comparação entre o tempo necessário à ocorrência da reacção química e o requerido à transferência de massa (Cox e Strachan, 1972a). Um dos primeiros trabalhos nesta área considerou que todo o reagente aromático transferido para a fase aquosa era consumido, debruçando-se sobre o efeito do gradiente de concentrações entre a interface e o *bulk*, ou seio da fase aquosa (Cox e Strachan, 1972a). Durante essa transferência não era considerada qualquer reacção; no entanto, cedo se percebeu que diferentes expressões poderiam ser utilizadas para a transferência de massa entre fases, consoante o regime de reacção vigente (Cox e Strachan, 1972b). Desta forma, definiram-se três regimes de reacção, desde o regime controlado pela reacção química – regime cinético, até ao regime controlado pelas limitações difusionais – regime de reacção rápida, passando por um regime de reacção lenta, mas onde os fenómenos difusionais prevalecem (Cox e Strachan, 1972b; Chapman *et al.*, 1974). O regime de operação seria essencialmente função da força do ácido sulfúrico utilizado, sendo possível operar em qualquer um dos regimes. Cox e Strachan (1972b) introduziram este conceito considerando a fase aquosa como um todo. Posteriormente, a definição destes regimes foi reformulada por Schiefferle *et al.* (1976) de acordo com a zona da fase aquosa onde ocorre a reacção: no *bulk* da fase aquosa (reacção lenta), no filme adjacente à interface (reacção rápida), ou num plano entre ambas as fases próximo da interface, para onde os dois reagentes se difundem sem que coexistam nesse plano (reacção instantânea). Um regime intermédio, onde os fenómenos de difusão e de reacção competem em paralelo sem que um se sobreponha ao outro, pode também ser considerado (Doraiswamy e Sharma, 1984; Westerterp *et al.*, 1990; Benbelkacem e Debellefontain, 2003).

A evolução registada na compreensão dos fenómenos de transferência de massa e na conceptualização dos diferentes regimes reaccionais possíveis, permitiu estabelecer um mecanismo mais realista do processo de nitração heterogénea. Assim, Giles *et al.* (1976) apresentaram o seguinte modelo conceptual para a nitração de um composto aromático, ilustrado aqui para o caso do benzeno (*vide* Figura 2.8):

1. O reagente aromático difunde-se através da fase orgânica em direcção à interface.
2. A partir da interface, o aromático difunde-se para o seio da fase aquosa.
3. Enquanto se difunde para o seio da fase aquosa, o composto aromático reage dando origem ao nitroaromático correspondente.
4. O nitroaromático formado difunde-se através da fase aquosa até à interface.
5. O nitroaromático difunde-se da interface para o seio da fase orgânica.

6. O ácido nítrico difunde-se do seio da fase aquosa em direcção à interface, reagindo com o aromático que se difunde no sentido inverso.
7. Algum ácido nítrico difunde-se da interface para o seio da fase orgânica.

De acordo com Giles *et al.* (1976) as etapas 2 e 3 deverão ser os passos controlantes do processo, podendo-se considerar as seguintes aproximações para simplificação do modelo:

- A reacção na fase orgânica é negligenciável.
- É válido o mecanismo de reacção do ião nitrónio.
- As concentrações de H_2O , HNO_3 e NO_2^+ são constantes em toda a fase aquosa.
- Existe uma relação simples entre a concentração do aromático na fase orgânica e na interface, dada pelo coeficiente de partição.

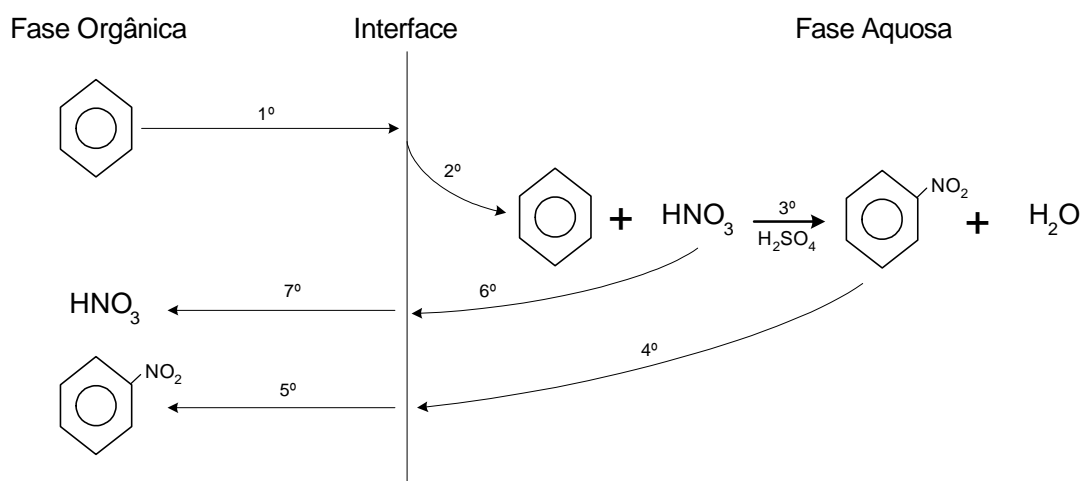


Figura 2.8. Representação esquemática do modelo proposto por Giles *et al.* (1976).

Giles *et al.* (1976) assumiram que, nas condições estudadas, o regime vigente seria o de reacção rápida, tendo adoptado a expressão para a velocidade de reacção correspondente. Este trabalho constituiu uma importante contribuição para a modelização deste tipo de reacções, nomeadamente ao contabilizar os fenómenos difusionais e ao estimar a área interfacial existente no reactor; contudo, o modelo estipulado falha categoricamente ao não conseguir prever correctamente as velocidades de nitração observadas. Os autores chamam a atenção para o facto de algumas propriedades físicas poderem não estar correctamente estimadas, como seria o caso do coeficiente de difusão e de partição, tendo-se verificado que estes poderiam ser função do grau de conversão ou da composição das fases. Idêntica observação foi também registada por Schiefferle *et al.* (1976), que concluíram que estes factores seriam mais influentes nestes parâmetros do que a temperatura. No entanto, dever-se-á ressaltar a possibilidade de o modelo adoptado não ser o que melhor descreve o processo, por considerar a reacção como sendo rápida. Dadas as condições experimentais utilizadas, a reacção pode

não ser suficientemente rápida e o processo poderá ser controlado por uma competição entre os fenómenos difusionais e reaccionais. Outra possível falha poderá residir no facto de, apesar de considerarem o mecanismo do ião nítrónio, não contabilizarem a sua formação, afirmando que o composto aromático reage com o ácido nítrico. Chapman *et al.* (1974) constataram que, para soluções concentradas de H_2SO_4 , o passo limitante do processo poderá não ser o ataque do ião nítrónio ao reagente aromático mas sim a formação desse mesmo ião. Utilizando uma célula agitada de área interfacial constante e o modelo de reacção rápida, Chapman e Strachan (1976) estimaram uma velocidade de reacção para o clorobenzeno da mesma ordem de grandeza da observada experimentalmente. Por seu lado, Strachan (1976) constatou que, se a solubilidade do aromático na fase aquosa for elevada e/ou a concentração do H_2SO_4 for baixa, o processo será controlado pela reacção química ao passo que, se a solubilidade for reduzida e/ou a concentração do H_2SO_4 for elevada, o processo deverá ser controlado pela transferência de massa. Por esta razão se explica a maior probabilidade da nitração do MNB a dinitrobenzeno ser controlada cineticamente (Strachan, 1976), uma vez que o nitrobenzeno é consideravelmente mais solúvel na fase aquosa do que o benzeno (Schiefferle *et al.*, 1976). Outro factor a ter em consideração será a concentração de HNO_3 na fase aquosa uma vez que, se esta for elevada, contribuirá para a acidez total do sistema, aumentando a constante cinética observada e deslocando o regime no sentido de uma reacção mais rápida e com mais predominância das limitações difusionais (Strachan, 1976).

Com o intuito de melhorar as estimativas e as correlações necessárias à aplicação dos modelos reaccionais heterogéneos, foram desenvolvidos trabalhos importantes no domínio da previsão das solubilidades e dos coeficientes de partição (Hanson e Ismail, 1975; Schiefferle *et al.*, 1976) e na estimativa dos coeficientes de difusão dos compostos aromáticos na fase aquosa (Hanson e Ismail, 1976). Estes investigadores verificaram que a solubilidade do benzeno aumenta com a concentração do HNO_3 e diminui com a concentração do H_2SO_4 . De salientar que estes estudos foram conduzidos a temperaturas inferiores a $45\text{ }^\circ\text{C}$ e com composições da fase aquosa em ácido nítrico bastante diluídas, uma vez que não existiam métodos capazes de medir estes parâmetros em soluções mais concentradas sem evitar a ocorrência de reacção. Os resultados obtidos foram posteriormente extrapolados para a gama de concentrações de interesse (Hanson e Ismail, 1976; Schiefferle *et al.*, 1976).

Impulsionado pela indústria emergente na área da nitração do benzeno, na década de 70 ocorreu um grande desenvolvimento na compreensão destes processos, nomeadamente com o estabelecimento de modelos de reacção heterogénea. Posteriormente, a investigação nesta área decresce de interesse, voltando a suscitar curiosidade na década de 90. Idêntica situação havia surgido após a década de 50, depois de estabelecido o mecanismo de reacção (Hughes *et al.*, 1950) e dos trabalhos então desenvolvidos, supondo-se nessa época que nada mais haveria a estudar (Olah, 1976). O crescente mercado de produção de MNB e o maior conhecimento na área das reacções heterogéneas e dos

fenómenos de transferência de massa (Versteeg *et al.*, 1989; Westerterp *et al.*, 1990; van Swaaij e Versteeg, 1992) origina neste virar de século novos trabalhos na área da nitração aromática (Zaldivar *et al.*, 1995 e 1996; Modak e Juvekar, 1995; Albright *et al.*, 1996; Guenkel e Maloney, 1996; Burns e Ramshaw, 1999 e 2002; D'Angelo *et al.*, 2003), assim como novas patentes deste processo (Guenkel *et al.*, 1994; König *et al.*, 1997; Hermann e Gebauer, 1998; Gillis *et al.*, 2003).

Tendo por base o trabalho anteriormente desenvolvido na área da nitração aromática e na estimativa de propriedades, Zaldivar *et al.* (1995; 1996) deram um importante contributo para a modelização destas reacções heterogéneas. Escolhendo condições operatórias que permitissem trabalhar no regime de reacção lenta, temperatura da ordem dos 25 °C e concentrações de H₂SO₄ compreendidas entre os 60 e 62 %, Zaldivar *et al.* (1995) aplicaram o modelo de Filme para estimar a conversão do benzeno, do tolueno e do clorobenzeno em reacções de nitração tendo, na generalidade dos casos, obtido resultados concordantes com os experimentais. À posteriori, Zaldivar *et al.* (1996) conduziram diversas nitrações dos mesmos compostos, mas no regime de reacção rápido, tendo para tal seleccionado concentrações de H₂SO₄ mais elevadas (70-80 %). O seu trabalho foi complementado com a estimativa das propriedades físicas da mistura, tendo determinado experimentalmente a área interfacial no reactor. Desta forma, estes autores demonstraram a validade do modelo de Filme na estimativa da conversão e da velocidade de reacção na nitração de compostos aromáticos no regime dominado pelas resistências difusionais.

Simultaneamente, Modak e Juvekar (1995) propõem um novo modelo para a nitração heterogénea recorrendo à nitração do nitrobenzeno, um composto aromático pouco reactivo e bastante solúvel, onde a reacção heterogénea é controlada cineticamente (Guenkel *et al.*, 1994; Modak e Juvekar, 1995). Para além dos habituais locais de reacção, o filme e o *bulk* aquoso, estes autores sugerem a formação de uma monocamada interfacial de dimensão molecular onde o composto aromático e o ião nitrónio adsorvidos reagem. Segundo Modak e Juvekar (1995), este modelo explica o facto da velocidade de nitração depender sempre da velocidade de agitação, mesmo para agitações extremas de 8000 rpm (Hanson *et al.*, 1971), independentemente do regime de reacção. No caso do benzeno e do tolueno, como os próprios autores reconhecem, seria extremamente difícil quantificar a reacção interfacial, uma vez que estes substratos são menos solúveis e mais reactivos, pelo que o papel desempenhado pelas limitações difusionais não pode ser dissociado da reacção química. Até à data, este modelo não originou desenvolvimentos na área da nitração do benzeno. Todavia o modelo de Filme continua a revelar-se robusto na modelização de reacções como a nitração aromática (D'Angelo *et al.*, 2003; Quadros *et al.*, 2004b) e outras reacções heterogéneas (Esparta *et al.*, 1998; Benbelkacem e Debellefontain, 2003).

2.4.4. Influência das variáveis processuais

O conhecimento da influência das variáveis operatórias num determinado processo é relevante para a sua compreensão. Nos sistemas heterogéneos, de complexidade acrescida, nem sempre é possível isolar o efeito de uma variável sobre um dos mecanismos presentes devido às interacções múltiplas entre os fenómenos envolvidos. Dada a sua relevância, nesta secção será efectuado um levantamento da influência dos principais parâmetros processuais, salvaguardando sempre que possível as condições operatórias vigentes.

2.4.4.1. Temperatura

A reacção de nitração do benzeno é uma reacção fortemente exotérmica com um calor de reacção (ΔH_{298K}^0) de -145 kJ mol^{-1} (Burns e Ramshaw, 1999). Dada a exotermicidade da reacção, torna-se por vezes difícil processar esta em condições isotérmicas, principalmente quando são utilizadas elevadas velocidades de nitração e reduzidos tempos de reacção (Modak e Juvekar, 1995). A maioria dos estudos de nitração à escala laboratorial é conduzida isotermicamente, estando os reactores equipados com complexos sistemas de transferência de calor, como camisas e serpentinas, de forma a manter a temperatura constante. Industrialmente os processos são conduzidos na sua generalidade sob condições adiabáticas que originam aumentos de temperatura no reactor de 30 a 40°C (Burns e Ramshaw, 1999), não sendo exequível, nem economicamente viável, transferir as tão avultadas quantidades de calor que permitiriam a operação isotérmica. A operação a temperatura constante pode apresentar elevados riscos para a instalação e para os trabalhadores, uma vez que uma falha nos sistemas de refrigeração poderá levar ao descontrolo da reacção, ou mesmo ao perigo de explosão (Wiss *et al.*, 1995; am Ende *et al.*, 1996; Albright *et al.*, 1996).

A influência da temperatura sobre os parâmetros cinéticos é conhecida, mas a elevação da temperatura provoca também um aumento da solubilidade (Schiefferle *et al.*, 1976) e da difusividade do reagente aromático na fase aquosa (Wilke e Chang, 1955; Perkins e Geankoplis, 1969; Cox e Strachan, 1972; Chapman e Strachan, 1976). Por outro lado, propriedades como viscosidade, massa volúmica, tensão superficial e tensão interfacial diminuem com o aumento da temperatura, o que influencia a transferência de massa entre as duas fases líquidas, nomeadamente o coeficiente de transferência de massa e a área interfacial (Zaldivar *et al.*, 1996; van-Woezik e Westerterp, 2000). Cox e Strachan (1972a; 1972b) registaram que o produto da área interfacial pelo coeficiente de transferência de massa aumenta com a temperatura. É ainda de salientar que o equilíbrio de formação do ião nitrónio por dissociação do HNO_3 depende da temperatura, sendo retardado pelo aumento desta, situação que conduz a uma diminuição da concentração de ião nitrónio em solução, o que é de todo desfavorável à reacção de nitração do benzeno (Hanson *et al.*, 1971; Edwards e Fawcett, 1994; Marziano *et al.*, 1998).

Nesta breve sinopse fica patente a importância da temperatura na reacção principal do processo de nitração do benzeno, sendo a sua relevância na formação dos subprodutos de reacção um assunto proeminente a ser estudado atempadamente.

2.4.4.2. Composição do ácido misto

A composição do ácido misto é determinante na velocidade de nitração aromática, principalmente a concentração do ácido sulfúrico utilizada, a qual pode ditar a mudança de regime da reacção de lenta a extremamente rápida (Cox e Strachan, 1972b). Contudo, a concentração do ácido nítrico poderá ser também importante, uma vez que concentrações elevadas contribuem para a acidez total do sistema, e como tal para a cinética da reacção (Strachan, 1976; Kanhere e Chandalia, 1981). Sendo o ião nitrónio o verdadeiro agente nitrante, torna-se fundamental que o HNO_3 no ácido misto se dissocie formando o ião NO_2^+ . Para garantir 100 % de dissociação, Guenkel *et al.* (1994) sugerem uma composição específica de ácido misto, onde o HNO_3 deve estar presente na concentração máxima de 3 % em peso. É também do conhecimento geral que uma pequena variação da concentração do ácido sulfúrico pode repercutir-se acentuadamente no valor da constante cinética observada (Deno e Stein, 1956; Coombes *et al.*, 1968; Zaldivar *et al.*, 1995; Marziano *et al.*, 1998). No caso da nitração de um composto aromático como o benzeno ou o tolueno, o aumento de 1 % da concentração do ácido sulfúrico poderá provocar um decréscimo na energia de activação da ordem dos $750 \pm 150 \text{ cal mol}^{-1}$ (Cox e Strachan, 1971; Strachan, 1976).

Propriedades de transporte dos compostos aromáticos dependem também da composição do ácido misto. A solubilidade e a difusividade dos reagentes aromáticos aumentam com a concentração do HNO_3 e diminuem com a concentração do H_2SO_4 (Hanson e Ismail, 1975 e 1976; Schiefferle *et al.*, 1976). No entanto, esta última observação não deve ser generalizada, uma vez que Schiefferle *et al.* (1976) observaram que a solubilidade do benzeno não seguia um comportamento monótono com a concentração do ácido sulfúrico, apresentando um mínimo para a concentração de 20 % molar de H_2SO_4 a 5 °C. Zaldivar *et al.* (1995) mostram também que a solubilidade do clorobenzeno em ácido sulfúrico, a 25 °C, apresenta um mínimo quando a concentração de H_2SO_4 é próxima de 50 %.

Uma maior acidez do sistema conduz a um aumento da massa volúmica e da viscosidade de ambas as fases o que, analogamente à temperatura, influencia o coeficiente de transferência de massa e a área interfacial do sistema (Calderbank e Moo-Young, 1961; van-Woezik e Westerterp, 2000).

Assim, a composição do ácido misto deve ser tal que assegure o mais completamente possível a dissociação do HNO_3 , possuindo uma concentração em H_2SO_4 que permita essa dissociação e favoreça uma reacção rápida. Uma vez mais, a análise do efeito da composição do ácido misto foi centrada na produção de nitrobenzeno, sendo os efeitos sobre as reacções secundárias objecto de análise posterior.

2.4.4.3. Área interfacial

Sendo a nitração do benzeno uma reacção líquido-líquido heterogénea, é extremamente dependente da área interfacial efectiva disponível no sistema reaccional. O aumento da área interfacial favorece a transferência de massa entre fases, o que poderá resultar numa importante redução dos produtos secundários da nitração (Quadros *et al.*, 2004a).

Desde os primeiros estudos se percebeu que a velocidade de agitação possuía um efeito favorável ao aumento da velocidade de nitração (McKinley e White, 1944; Biggs e White, 1956; Cox e Strachan, 1972b; Giles *et al.*, 1976). Cientes do facto desta reacção ser limitada difusionalmente, vários autores (Barduhn e Kobe, 1956; Biggs e White, 1956; Brennecke e Kobe, 1956) tentaram utilizar elevadas velocidades de agitação de forma a maximizar a área interfacial disponível nos sistemas reaccionais (Hanson *et al.*, 1966; Hanson *et al.*, 1971). Com o surgimento dos primeiros modelos heterogéneos de reacção, a determinação da área interfacial, apesar de difícil, ganha importância (Cox e Strachan, 1972b; Chapman *et al.*, 1974; Giles *et al.*, 1976; Strachan, 1976). Em reactores agitados, a área interfacial é essencialmente função da velocidade de agitação e da fracção de fase dispersa, ou da razão volumétrica entre fases (Zaldivar *et al.*, 1996; van-Woezik e Westerterp, 2000; Quadros e Baptista, 2003); contudo, é também intrinsecamente dependente de um grande número de propriedades físicas e de variáveis operacionais (Eckert *et al.*, 1985). São várias as técnicas para a determinação da área interfacial, as quais podem ser divididas em dois grandes grupos: os métodos físicos e os métodos químicos (Quadros e Baptista, 2003). Dada a importância deste parâmetro na modelização da nitração do benzeno, o Capítulo 5 desta tese é dedicado à sua determinação em função dos principais parâmetros envolvidos.

A criação de elevadas áreas interfaciais tem sido uma das principais motivações dos licenciadores da tecnologia de nitração de compostos aromáticos. Face a esta evidência, os reactores agitados convencionais têm vindo a ser gradualmente substituídos por elaborados sistemas de mistura, com o objectivo de alcançarem elevadas dispersões, aumentando assim a velocidade e a selectividade da reacção.

2.4.4.4. Outros parâmetros processuais

Nesta subsecção efectua-se um levantamento de diversos parâmetros de processo que, embora sendo relegados para segundo plano na maioria dos estudos até à data realizados, poderão ser alvo de estudo na optimização do processo de nitração do benzeno.

A utilização de excesso molar de benzeno em relação ao ácido nítrico, face ao estequiometricamente necessário, é prática comum nos processos industriais (Alexanderson *et al.*, 1977 e 1978; Guenkel *et*

al., 1994; Gillis *et al.*, 2003). Todavia, a maioria dos estudos na literatura da nitração do benzeno não faz referência a este parâmetro, à excepção de Kobe e Mills (1953) e Burns e Ramshaw (2002). É sabido que a reacção segue uma estequiometria equimolecular entre o benzeno e o ácido nítrico (Hughes *et al.*, 1950); contudo, os processos industriais continuam a utilizar um excesso de benzeno face ao estequiometricamente necessário que pode ascender aos 50 %, mas que na maioria das aplicações se situa entre 10 - 15 % (Hermann e Gebauer, 1998; Gillis *et al.*, 2003). Tal factor operacional exige que o MNB produzido seja sujeito no final do processo a uma etapa de extracção/desabsorção com o objectivo de separar o benzeno não convertido, o qual é posteriormente recirculado para o processo (Alexanderson *et al.*, 1978). Uma das justificações encontradas nos processos patenteados refere o facto de o excesso de benzeno garantir o consumo de todo o HNO₃ presente no ácido misto, evitando desta forma a sua acumulação no processo (Alexanderson *et al.*, 1977). De facto, se tal não acontecesse, o HNO₃ poder-se-ia acumular no sistema, caso não fosse removido na etapa de reconcentração do ácido sulfúrico, dando origem a reacções secundárias indesejadas, levando mesmo ao descontrolo do processo ou ao risco de explosão (Wiss *et al.*, 1995). Embora estes perigos sejam mais evidentes em processos descontínuos e/ou isotérmicos (Wiss *et al.*, 1995; am Ende *et al.*, 1996; Albright *et al.*, 1996), são questões a ter presentes numa instalação fabril contínua adiabática.

A razão volumétrica entre fases ou porosidade (ε), i.e., a fracção de volume da fase dispersa, é outro dos factores importantes em qualquer reacção heterogénea, essencialmente porque condiciona a área interfacial formada (Zaldivar *et al.*, 1996; Quadros e Baptista, 2003). Zaldivar *et al.* (1996) mostram que a área interfacial aumenta com a fracção de fase dispersa; porém, a variação na área interfacial não é linear, gerando um mínimo para um valor intermédio de porosidade (Quadros e Baptista, 2003). Por norma, nos processos adiabáticos convencionais o volume da fase aquosa utilizado é cerca de 7-8 vezes superior ao volume da fase orgânica, ou seja, corresponde a porosidades compreendidas entre os 0,11 e 0,125 (Hermann e Gebauer, 1998). Na literatura, este parâmetro encontra-se testado numa gama que abrange o valor industrial estipulado (Biggs e White, 1956; Schiefferle *et al.*, 1976; Burns e Ramshaw, 2002). Nos primeiros estudos, alguns autores utilizaram a razão entre fases como critério para justificar a existência de limitações difusionais, uma vez que esta razão influencia a velocidade de reacção (Hanson *et al.*, 1966; Hanson *et al.*, 1971).

Na literatura podem ser encontrados estudos de nitração do benzeno com tempo de residência compreendido entre alguns segundos (Guenkel, *et al.*, 1994; Burns e Ramshaw, 1999 e 2002) e várias horas de operação (Zaldivar *et al.*, 1995 e 1996). A nível industrial, mais concretamente no processo instalado na Quimigal, o tempo de residência médio em cada reactor da bateria de CSTRs é da ordem dos 1,7 a 2 minutos. Este processo baseia-se no patentado por Alexanderson *et al.* (1978), o qual

estipula tempos de residência dessa ordem de grandeza. Sabe-se que, na maioria dos processos industriais, a nitração é limitada difusionalmente, portanto, se as resistências difusionais forem reduzidas, poder-se-á reduzir, conseqüentemente, o tempo de residência. Como em qualquer reacção a conversão aumenta com o tempo de reacção ou de residência; contudo, um tempo de residência excessivamente elevado poderá conduzir à formação de subprodutos indesejados, nomeadamente dinitrados e nitrofenóis, pelo que é de todo o interesse procurar otimizar esta variável.

Estes são alguns dos diversos parâmetros processuais que, não sendo à primeira vista influentes no processo, possuem uma interferência neste, sendo de todo o interesse o seu estudo com vista à optimização da nitração heterogénea do benzeno.

2.5. Conclusões

A revisão bibliográfica apresentada poderia levar a concluir que a nitração do benzeno é uma área do conhecimento exhaustivamente estudada e que novos trabalhos de investigação correm o risco de repetir os anteriores. Contudo, há que ressaltar o facto de, até à data, não existir nenhum trabalho científico, à excepção das patentes, que reproduza ou simule a nitração do benzeno sob as condições operatórias industriais e que se debruce sobre o estudo da formação dos subprodutos de reacção. Esta lacuna no conhecimento potenciou a execução deste trabalho, uma vez que não se encontram ainda perfeitamente esclarecidos determinados conceitos básicos, como por exemplo o regime reaccional vigente na nitração industrial do benzeno. Esta situação dever-se-á certamente à dificuldade em reproduzir, à escala laboratorial e/ou piloto, o processo de nitração, nomeadamente no que se refere à temperatura, composição da fase aquosa e tempo de residência. A Tabela 2.3 apresenta as gamas das principais variáveis operatórias do processo industrial de nitração de benzeno, de acordo com algumas patentes e com o processo implementado na Quimigal. Na Tabela 2.4 é efectuado um levantamento cronológico dos principais trabalhos realizados na área da nitração do benzeno, indicando as características do processo e os principais resultados obtidos. De salientar que se apresentam apenas os processos de nitração do benzeno, visto alguns dos trabalhos anteriormente mencionados se referirem à nitração do tolueno. Embora a maioria das conclusões obtidas sobre os fenómenos envolvidos sejam idênticas, quer se trate da nitração do benzeno ou do tolueno, no que diz respeito às condições operatórias existem diferenças, pelo que não faria sentido a este nível comparar os dois processos. Realça-se ainda o facto do número de publicações científicas na área da nitração do benzeno ser algo limitado, provavelmente por se tratar de um processo com forte repercussão industrial, estando a maioria do conhecimento patenteado, e portanto, propriedade dos licenciadores da tecnologia.

Tabela 2.3. Condições operatórias dos principais processos de nitração do benzeno patenteados.

Autor(es)	Processo	T (°C)	%H ₂ SO ₄ (mássica)	%HNO ₃ (molar)	F _B /F _N	t (min)	Conversão (%)	Subprodutos (ppm)
Castner (1941)	Processo descontínuo adiabático	< 110	68 - 76	1,32 - 5,09	> 1,0	10	≈ 100	----
Humphrey <i>et al.</i> (1963)	Reactor tubular Contínuo isotérmico	48,8 - 65,6	55,9 - 58,2	17,4 - 28,1	0,93 - 0,97	----	98,7 - 99,3	----
Alexanderson <i>et al.</i> (1977)	Contínuo ou descontínuo adiabático.	< 145 À entrada 60 - 75	62 - 68	3,8 - 5,9	Max. 1,10	0,5 - 7	≈ 99	DNB < 500 DNF: 1000 - 2000
Alexanderson <i>et al.</i> (1978)	Bateria de 4 CSTRs. Adiabático	< 145 À entrada 80 - 120	58,5 - 66,5	1,71 - 5,3	Max. 1,10	0,3; 2; 2,8 e 5 min por reactor	≈ 99	DNB < 500 DNF ≈ 1000 TNF ≈ 1000
Evans (1990)	Descarga por um <i>nozzle</i> . Adiabático	À entrada 100	58,5 - 70	1,71 - 6,6	1,01 - 1,10	----	52,5 - 55,3	----
Guenkel <i>et al.</i> (1994)	Reactor tubular isotérmico ou adiabático	À entrada 90 - 120	69,5	1,94	1,005-1,25	1,17	≈ 100	DNB: 50 DNF: 1700 TNF: vestígios
Hermann e Gebauer (1998)	Dois jactos concêntricos	----	63 - 68	1,85 - 3,5	1,10 - 1,15	----	----	DNB < 200 NFs < 2000 TNF: 10-50%
Gillis <i>et al.</i> (2003)	Reactor tubular adiabático	135 (120-150)	65,7	2,63	1,10 (1,0 - 1,5)	2,3	98,8	DNB: 120 DNF: 1200 TNF: 110
Quimigal	Bateria de 4 CSTRs. Adiabático	À saída da bateria 135 - 145	57 - 59	2,86 - 3,25	1,06 - 1,08	1,7 - 2 por reactor	≈ 100	DNB < 100 NFs < 4000

Tabela 2.4. Condições operatórias da nitração do benzeno em estudos científicos realizados à escala laboratorial.

Autor(es)	Processo	T (°C)	%H ₂ SO ₄ (mássica)	%HNO ₃ (molar)	F _B /F _N	t (min)	Conversão (%)
Lewis e Suen (1940)	CSTR Isotérmico	25	53,2 - 65,2	2,5 - 9,3	----	----	Max. 100
Kobe e Mills (1953)	Descontínuo Isotérmico	60 (35 - 70)	84 (70 - 94)	----	1 (0,83 - 1,05)	40 (20 - 140)	70 - 99
Biggs e White (1956)	CSTR Isotérmico	34 - 54	0 - 60	1,6 - 35,0	----	----	Max. 74
Schiefferle <i>et al.</i> (1976)	CSTR Isotérmico	55	35 - 48	15 - 25	----	3 - 6	Max. 40
Zaldivar <i>et al.</i> (1995)	Descontínuo Isotérmico	25	62	≈ 2 M	----	830	----
Zaldivar <i>et al.</i> (1996)	Descontínuo Isotérmico	25 - 30	70 - 75	≈ 6,5 M	----	330	----
Burns e Ramshaw (1999)	Micro-reactor capilar Isotérmico	60 - 120	63 - 85	1,6 - 5,2	----	0,04 - 0,42	Max. 94
Burns e Ramshaw (2002)	Micro-reactor capilar Isotérmico	60 - 120	49 - 85	2 - 6,5	0,8 - 1,8	0,056 - 0,4	Max. 94

Numa análise comparativa das Tabelas 2.3 e 2.4, é notória a diferença entre a gama de temperatura estudada laboratorialmente e a utilizada no processo industrial, sendo esta última claramente superior, excepção feita ao trabalho de Burns e Ramshaw (1999 e 2002). Adicionalmente, os estudos na literatura reportam-se todos a processos isotérmicos, sendo possível observar na Tabela 2.3 que os

processos industriais são por norma conduzidos adiabaticamente, o que indicia a dificuldade em extrapolar o conhecimento científico existente para a realidade industrial.

A composição da fase aquosa é um dos parâmetros de operação que regista maior gama de variação. Alguns autores utilizam gamas de valores idênticos aos utilizados industrialmente, como é o caso de Burns e Ramshaw (1999 e 2002), outros há que apresentam valores bastante distanciados dos geralmente utilizados, principalmente no que diz respeito à concentração do ácido nítrico (Biggs e White, 1953; Schiefferle *et al.*, 1976). Os processos patenteados utilizam composições molares de HNO_3 usualmente inferiores a 6 %, ao passo que a maioria dos trabalhos realizados na década de 70 se reportavam a composições com cerca de 15 % molar em HNO_3 (Hanson *et al.*, 1971; Schiefferle *et al.*, 1976). Esta disparidade de valores repercute-se no grau de dissociação do ácido nítrico em ião nitrónio. Na Figura 2.9 é representado um diagrama ternário do ácido misto no qual se apresenta a zona delimitada por Guenkel *et al.* (1994) onde o HNO_3 se encontra 100 % dissociado em NO_2^+ , além de diversas composições típicas de ácido misto utilizadas por diversos investigadores (símbolos circulares) e referentes a alguns processos patenteados (símbolos quadrados). É de facto visível que, à excepção de Burns e Ramshaw (1999 e 2002), as composições estudadas pelos vários investigadores são diferentes dos valores usados nos processos industriais, encontrando-se fora da zona delimitada para a completa dissociação do ácido nítrico em ião nitrónio (Guenkel *et al.*, 1994). A composição do ácido misto utilizado no processo instalado na Quimigal afasta-se um pouco dessa gama, podendo também esse ser um parâmetro a otimizar.

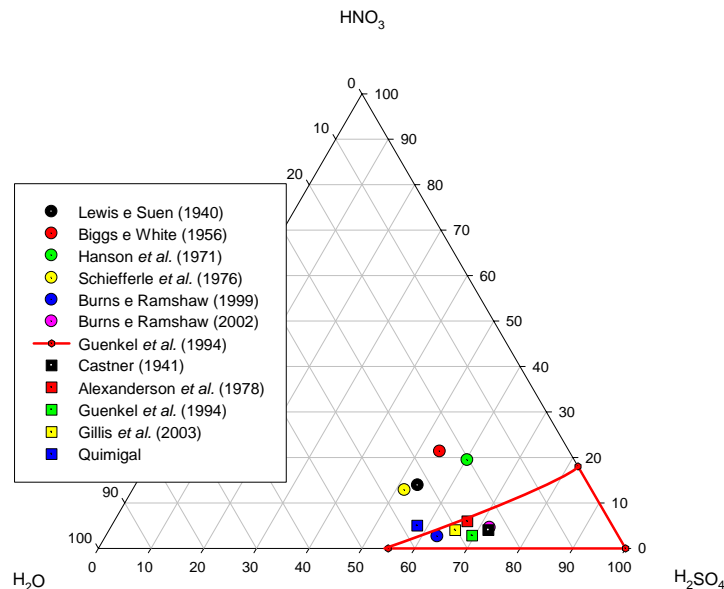


Figura 2.9. Diagrama ternário $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ (composições mássicas).

Poder-se-á afirmar que o trabalho de intensificação e miniaturização do processo de nitrção do benzeno desenvolvido por Burns e Ramshaw (1999 e 2002) nos seus micro-reactores capilares se destaca dos restantes na bibliografia, pelo facto de se aproximar consideravelmente das condições operatórias dos processos fabris. A preocupação destes investigadores em compararem os seus resultados com os obtidos a nível industrial justifica o facto de serem os únicos na bibliografia pesquisada a quantificarem os nitrofenóis formados durante a reacção. Schiefferle *et al.* (1976) registaram a mudança de cor do MNB produzido de amarelo pálido para tons mais alaranjados, sugerindo que esta seria devida à formação de subprodutos resultantes de oxidação. Giles *et al.* (1976), no estudo da nitrção do tolueno, registaram um fenómeno idêntico; contudo, nenhum destes autores quantificou qualquer formação dos subprodutos. Na verdade, nem mesmo os trabalhos mais recentes se debruçam sobre este problema (Zaldivar *et al.*, 1995 e 1996), o que de certo se deve ao facto de estudarem condições bastante diferentes das empregues no processo industrial, nomeadamente no que se refere à temperatura. Um importante trabalho neste âmbito foi realizado por Hanson *et al.* (1976a), que estudaram a formação de compostos nitrofenólicos e a relacionaram com a formação de ácido nitroso, embora sob condições operatórias algo desajustadas da prática industrial. A relevância da redução dos subprodutos no processo industrial é quase ignorada na bibliografia, o que reforça a importância do estudo dessa temática nesta tese.

Nos processos industriais, a razão molar entre o benzeno e o ácido nítrico (F_B/F_N) na corrente de alimentação é geralmente superior à unidade; todavia o excesso de benzeno não ultrapassa geralmente os 15 %. Na Tabela 2.4 verifica-se que este parâmetro é praticamente esquecido pela maioria dos investigadores, pelo que o aprofundar do conhecimento acerca da influência deste parâmetro processual poderá revelar-se de elevado interesse, nomeadamente no que diz respeito à redução dos subprodutos formados no processo (Quadros *et al.*, 2004a).

O tempo de residência utilizado no processo convencional de quatro CSTRs adiabáticos é da ordem dos dois minutos para conversões praticamente completas (Alexanderson *et al.*, 1977 e 1978; Quimigal). Mesmos os processos mais recentes, conduzidos em reactores tubulares, utilizam tempos de residência dessa ordem de grandeza (Guenkel *et al.*, 1994; Gillis *et al.*, 2003). Por seu lado, Schiefferle *et al.*, (1976) utilizaram tempos de reacção da mesma ordem de grandeza dos industriais; no entanto, devido às restantes condições operatórias empregues, apenas alcançaram uma conversão máxima de 40 %, o que é claramente insuficiente. Trabalhos como o de Zaldivar e colaboradores encontram-se extremamente desfasados dos valores industriais, mesmo para o caso da nitrção no regime rápido, onde o tempo de reacção é da ordem dos 330 minutos (Zaldivar *et al.*, 1996).

A velocidade de agitação é, como já foi descrito, um parâmetro importante no processo de nitrção, uma vez que contribui para a definição da área interfacial. Todavia, a sua não inclusão nas Tabelas 2.3 e 2.4 deve-se ao facto da informação sobre a velocidade de agitação *per si* não permitir relacionar os

resultados entre os diferentes trabalhos. Mais informativo que a indicação da velocidade de agitação seria conhecer a área interfacial disponível, já que o tipo de agitador e as dimensões do reactor condicionam a área interfacial no sistema. No entanto, em geral, na literatura científica é apenas indicada a velocidade de agitação, não sendo divulgada a área interfacial do sistema. No que respeita os processos tecnológicos patenteados que utilizam reactores agitados, por norma não são indicadas a velocidade agitação nem as características dos agitadores utilizados. De salientar que, de acordo com Guenkel *et al.* (1994) e Gillis *et al.* (2003), actualmente a maioria dos processos industriais é conduzida em reactores tubulares.

Ao longo deste capítulo foi possível confirmar que existe ainda um grande número de condições operatórias não abrangidas pelos anteriores estudos à escala piloto e que, dentro do exequível, serão abordadas nesta tese. A reprodução tão fiel quanto possível das condições de operação industriais do processo adiabático de nitração do benzeno à escala piloto, com o intuito de estudar a sua influência no processo, é o principal objectivo deste trabalho, algo que é de facto inovador e sem precedente na bibliografia disponível.

2.6. Referências

- Adams, E. G. e Barker, R. B. (1990). Process for extracting and disposing of nitrophenolic by-products. US Patent 4,925,565.
- Albright, L. F., Carr, R. V. C. e Schmitt, R. J. (1996). Nitration: An overview of recent developments and processes. In *Nitration: Recent laboratorial and industrial developments*; Carr, R. V.; Schmitt, R. J.; Albright, L. F., Eds.; Washington: ACS Symposium Series, pp. 1-9.
- Albright, L. F., Schiefferle, D. F. e Hanson, C. (1976). Reactions occurring in the organic phase during aromatic nitrations. *Journal of applied Chemistry and Biotechnology*, 26(9), 522-525.
- Alexanderson, V., Trecek, J. B. e Vanderwaart, C. M. (1977). Adiabatic process for nitration of nitratable aromatic compounds. US Patent 4,021,498.
- Alexanderson, V., Trecek, J. B. e Vanderwaart, C. M. (1978). Continuous adiabatic process for the mononitration of benzene. US Patent 4,091,042.
- am Ende, D. J., Clifford, P. J. e Northrup, D. L. (1996). The role of reaction calorimetry in the development and scale-up of aromatic nitrations. *Thermochimica Acta*, 289, 143-154.
- Astarita, G. (1967). Mass transfer with chemical reaction. *Elsevier Publishing Company*, Amsterdam.
- Barduhn, A. J. e Kobe, K. A. (1956). Toluene nitration kinetics. *Industrial and Engineering Chemistry*, 48(8), 1305-1315.

- Benbelkacem, H. e Debellefontain, H. (2003). Modeling of a gas-liquid reactor in batch conditions. Study of the intermediate regime when part of the reaction occurs within the film and part within the bulk. *Chemical Engineering and Processing*, 42, 723-732.
- Biggs, R. D. e White, R. R. (1956). Rate of nitration of benzene with mixed acid. *AIChE Journal*, 2(1), 26-33.
- Boyd, D. A., Gairns, S. A. e Guenkel, A. A. (2001). Integrated effluent treatment process for nitroaromatic manufacture. US Patent 6,288,289.
- Brei, V. V., Prudius, S. V. e Melezhyk, O. V. (2003). Vapour-phase nitration of benzene over superacid WO_3/ZrO_2 catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 239, 11-16.
- Brennecke, H. M. e Kobe, K. A. (1956). Mixed acid nitration of toluene. *Industrial and Engineering Chemistry*, 48(8), 1298-1304.
- Brereton, C. M. H. e Guenkel, A. A. (1999). Nitration process. US Patent 5,963,878.
- Burns, J. R. e Ramshaw, C. (1999). Development of a microreactor for chemical production. *Trans IChemE*, 77, Part A, 206-211.
- Burns, J. R. e Ramshaw, C. (2002). A microreactor for the nitration of benzene and toluene. *Chemical Engineering Communications*, 189(12), 1611-1628.
- Calderbank, P. H. e Moo-Young, M. B. (1961). The continuous phase heat and mass-transfer properties of dispersions. *Chemical Engineering Science*, 16, 39-54.
- Carey, F. A. (1992). Organic Chemistry. *McGraw-Hill, inc.*, 2nd ed., New-York.
- Carr, R. V., Sawicki, J. E. e Toseland, B. A. (1986). Precipitative removal of nitroresols from dinitrotoluene waste streams. US Patent 4,597,875.
- Carr, R. V. e Toseland, B. A. (1990). Conitration of mixed aromatic hydrocarbons. US Patent 4,935,557.
- Castner, J. B. (1941). Nitration of organic compounds. US Patent 2,256,999.
- Chapman, J. W., Cox, P. R. e Strachan, A. N. (1974). Two phase nitration of toluene – III. *Chemical Engineering Science*, 29, 1247-1251.
- Chapman, J. W. e Strachan, A. N. (1976). Two phase nitration of chlorobenzene in 79.8% sulphuric acid. In *Industrial and laboratorial nitrations*; Albright, L. F.; Hanson, C., Eds.; Washington: ACS Symposium Series, pp 219-224.
- Cook, M. J., Dassanayake, N. L., Johnson, C. D., Katritzky, A. R. e Toone, T. W. (1975). Temperature variation of the H_R acidity function in aqueous sulfuric acid. *Journal of the American Chemical Society*, 97(4), 760-764.
- Coombes, R. G., Moodie, R. B. e Schofield, K. (1968). Electrophilic aromatic substitution. Part I. The nitration of some reactive aromatic compounds in concentrated sulphuric and perchloric acids. *J. Chem. Soc. (B)*, 800-804.
- Cox, P. R. e Strachan, A. N. (1971). Two phase nitration of chlorobenzene. *Chemical Engineering Science*, 26, 1013-1018.

- Cox, P. R. e Strachan, A. N. (1972a). Two phase nitration of toluene – I. *Chemical Engineering Science*, 27, 457-463.
- Cox, P. R. e Strachan, A. N. (1972b). Two phase nitration of toluene. Part II. *The Chemical Engineering Journal*, 4, 253-261.
- Danckwerts, P. V. (1970). Gas-liquid reactions. *McGraw-Hill Book Company*, Great Britain.
- D'Angelo, F. A., Brunet, L., Cognet, P. e Cabassud, M. (2003). Modelling and constraint optimisation of an aromatic nitration in liquid-liquid medium. *Chemical Engineering Journal*, 91, 75-84.
- Decreto-Lei nº 236 de 1 de Agosto de 1998. Publicado no Diário da República nº 176, I Série A, 3677-3722.
- Deno, N. C. e Perizzolo, C. (1957). The application of activity coefficient data to the relations between kinetics and activity functions. *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 1345-1348.
- Deno, N. C., Peterson, H. J. e Sacher, E. (1961). *J. Phys. Chem.*, 65, 199-201.
- Deno, N. C. e Stein, R. (1956). Carbonium Ions. III. Aromatic nitration and the C_0 acidity function. *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 578-581.
- Doraiswamy, L. K. e Sharma, M. M. (1984). Heterogeneous reactions: Analysis, examples and reactor design. vol. 2. *John Wiley & Sons*.
- Eckert, R. E., McLaughlin, C. M. e Rushton, J. H. (1985). Liquid-liquid interfacial areas formed by turbine impellers in baffled, cylindrical mixing tanks. *AIChE Journal*, 31(11), 1811-1820.
- Edwards, H. G. M. e Fawcett, V. (1994). Quantitative Raman spectroscopic studies of nitronium ion concentrations in mixtures of sulphuric and nitric acids. *Journal of Molecular Structure*, 326, 131-143.
- Eiermann, M. e Ebel, K. (2002). Nitration of aromatic hydrocarbons. US Patent 6,362,381.
- Esparta, A. R. J., Obertopp, T. e Gilles, E. D. (1998). Synthesis of isothermal fluid-fluid two-phase CSTR networks. *Computers & Chemical Engineering*, 22, S671-S674.
- Evans, C. M. (1990). Manufacture of organic nitro compounds. US Patent 4,973,770.
- Field, J. P. e Strachan, A. N. (1982). Dependence of the rate constant and activation energy of aromatic nitration on mixed acid composition. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 21, 352-355.
- Giles, J., Hanson, C. e Ismail, H. A. M. (1976). A model for rate of nitration of toluene under heterogeneous conditions. In *Industrial and laboratorial nitrations*; Albright, L. F.; Hanson, C., Eds.; Washington: ACS Symposium Series, pp 190-209.
- Gillis, P. A., Braun, H., Schmidt, J., Verwijs, J. W., Velten, H. e Platkowski, K. (2003). Process for conducting liquid/liquid multiphase reactions in a tubular reactor having static mixing elements separated by coalescing zones. US Patent 6,562,247.
- Guenkel, A. A. e Maloney, T. W. (1996). Recent advances in the technology of mononitrobenzene manufacture. In *Nitration: Recent laboratorial and industrial developments*; Carr, R. V.; Schmitt, R. J.; Albright, L. F., Eds.; Washington: ACS Symposium Series, pp. 223-233.

- Guenkel, A. A., Rae, J. M. e Hauptmann, E. G. (1994). Nitration process. US Patent 5,313,009.
- Hanson, C. e Ismail, H, A. M. (1975). Solubility and distribution data for benzene and toluene between aqueous and organic phases. *Journal of applied Chemistry and Biotechnology*, 25, 319-315.
- Hanson, C. e Ismail, H, A. M. (1976). Diffusion of benzene and toluene into aqueous nitric acid-sulphuric acid mixtures. *Journal of applied Chemistry and Biotechnology*, 26, 111-116.
- Hanson, C., Marsland, J. G. e Wilson, G. (1966). The macrokinetics of aromatic nitration. *Chemistry and Industry*, April 23, 675-683.
- Hanson, C., Marsland, J. G. e Wilson, G. (1971). Macrokinetics of toluene nitration. *Chemical Engineering Science*, 26, 1513-1520.
- Hanson, C., Pratt, M. W. T. e Sohrabi, M. (1976). Some aspects of aromatic nitration in aqueous systems. In *Industrial and laboratorial nitrations*; Albright, L. F.; Hanson, C., Eds.; Washington: ACS Symposium Series, pp 225-242.
- Hermann, H. e Gebauer, J. (1998). Process for the nitration of aromatic compounds. US Patent 5,763,697.
- Hughes, E. D., Ingold, C. K. e Reed, R. I. (1950). Kinetics and mechanisms of aromatic nitration. Part II. Nitration by the nitronium ion, NO_2^+ , derived from nitric acid. *J. Chem. Soc.*, 2400-2473.
- Humphrey, S. B. e Smoak, D. R. (1963). Nitration of aromatic hydrocarbons. US Patent 3,092,671.
- Kanhere, J. M. e Chandalia, S. B. (1981). Kinetics of nitration of aromatic compounds with "mixed acid": Reinterpretation of publish data. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 20, 404-407.
- Kirk-Othmer (1996a). Nitration. In *Encyclopedia of Chemical Technology*. 4th Ed., John Wiley & Sons, Ed. M. Howe-Grant, Vol. 17, pp. 68-80.
- Kirk-Othmer (1996b). Nitrobenzene and nitrotoluenes. In *Encyclopedia of Chemical Technology*. 4th Ed., John Wiley & Sons, Ed. M. Howe-Grant, Vol. 17, pp. 133-153.
- Kobe, K. e Mills, J. J. (1953). Mononitration of benzene. *Industrial and Engineering Chemistry*, 45(2), 287-291.
- Konig, B. M., Judat, H. e Blank, H. U. (1997). Process for the adiabatic preparation of mononitrotoluenes. US Patent 5,648,565.
- Lailach, G., Gerken, R., Schultz, K. H., Hornung, R., Bockmann, W., Larbig, W. e Dietz, W. (1988). Process for the production of nitrobenzene. US Patent 4,772,757.
- Lee, B. S., Chung, K. H., Lee, Y. S. e Kim, Y. G. (2001). Process for nitration of aromatic compounds using a non-acid type nitration process. US Patent 6,291,726.
- Lewis, W. K. e Suen, T. J. (1940). Rate of nitration of benzene. *Industrial and Engineering Chemistry*, 32, 1095-1101.
- Marziano, N. C., Sampoli, M. e Gonizzi, M. (1988). Medium effects on nitrations in aqueous sulphuric acid: invariance of rate constants corrected for the reactant's concentration. *Bulletin de la Société Chimique de France*, 2, 401-406.

- Marziano, N. C., Sampoli, M., Pinna, F. e Passerini, A. (1984). Thermodynamic nitration rates of aromatic compounds. Part 2. Linear description of rate profiles for the nitration of aromatic compounds in the range 40-98 wt% sulphuric acid. *J. Chem. Soc. Perkins Trans.*, 2, 1163-1984.
- Marziano, N. C., Tomasin, A., Tortato, C. e Zaldivar, J. C. (1998). Thermodynamic nitration rates of aromatic compounds. Part 4. Temperature dependence in sulphuric acid of $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_2^+$ equilibrium, nitration rates and acidic properties of the solvent. *J. Chem. Soc. Perkins Trans.*, 2, 1973-1982.
- Marziano, N. C., Tortato, C., Ronchin, L., Martini, F. e Bianchi, C. (1999). On the acidity of liquid and solid acid catalysts. Part 2. A thermodynamic and kinetic study for acid-catalysed nitrations. *Catalysis Letters*, 58, 81-87.
- Marziano, N. C., Traverso, P. G. e Cimino, G. G. (1980). Thermodynamic nitration rates of aromatic compounds. Part 1. The nitration of benzene and some benzene derivatives in aqueous sulphuric and perchloric acids. A comparison of the results referred to water as standard state. *J. Chem. Soc. Perkins Trans.*, II, 574-578.
- Marziano, N. C., Zingales, A. e Ferlito, V. (1977). A reinvestigation of nitration in aqueous sulfuric acid of benzene and halogenobenzenes. *J. Org. Chem.*, 42(14), 2511-2513.
- McKinley, C. e White, R. R. (1944). The rate of nitration of toluene with mixed acid. *AIChE Transactions*, 40, 143-175.
- Miller, R. C., Noyce, D. S. e Vermeulen, T. (1964). The kinetics of aromatic nitration. *Industrial and Engineering Chemistry*, 56(6), 43-53.
- Mitscherlich, E. (1834). *Ann. Phys. Chem.*, 31, 625.
- Modak, S. Y. e Juvekar, V. A. (1995). Role of interfacial reaction in heterogeneous aromatic nitration. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34, 4297-4309.
- Nexant (2003). Nitrobenzene/Aniline. PERP Report 02/03-2. *Nexant Chem Systems*, New York.
- Nilsson, N. A. P. (1956). Method for manufacturing organic nitro compounds. US Patent 2,737,522.
- Noram (2004). Noram Engineering and Constructors Ltd., <http://www.noram-eng.com/technologies/mnb.html>
- Olah, G. A. (1976). Preparative and mechanistic aspects of electrophilic nitration. In *Industrial and laboratorial nitrations*; Albright, L. F.; Hanson, C., Eds.; Washington: ACS Symposium Series, pp 1-47.
- Olah, G. A., Malhotra, R. e Narang, S. C. (1989). Nitration – methods and mechanisms. *VCH publishers*, New York.
- Quadros, P. A. e Baptista, C. M. S. G. (2003). Effective interfacial area in agitated liquid-liquid continuous reactors. *Chemical Engineering Science*, 58(17), 3935-3945.
- Quadros, P. A., Castro, J. A. A. M. e Baptista, C. M. S. G. (2004a). Nitrophenols reduction in the benzene adiabatic nitration process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(15), 4438-4445.

- Quadros, P. A., Oliveira, N. M. C. e Baptista, C. M. S. G. (2004b). Continuous adiabatic industrial benzene nitration with mixed acid at a pilot plant scale. *Aceite para publicação no Chemical Engineering Journal*.
- Rae, J. M. e Hauptmann, E. G. (1991). Jet impingement reactor. US Patent 4,994,242.
- Ross, D. S., Kuhlmann, K. F. e Malhotra, R. (1983). Studies in aromatic nitration. 2. ^{14}N NMR study of the nitric acid/nitronium ion equilibrium in aqueous sulfuric acid. *J. Am. Chem. Soc.*, *105*, 4299-4302.
- Sato, H., Nagai, K., Yoshioka, H. e Nagaoka, Y. (1999). Vapor phase nitration of benzene over solid acid catalysts IV. Nitration with nitric acid (3); supported sulfuric acid catalyst with co-feeding of a trace amount of sulfuric acid. *Applied Catalysis A: General*, *180*, 359-366.
- Schiefferle, D. F. Hanson, C. e Albright, L. F. (1976). Heterogeneous nitration of benzene. In *Industrial and laboratorial nitrations*; Albright, L. F.; Hanson, C., Eds.; Washington: ACS Symposium Series, pp 176-189.
- Schuster, L., Stechl, H. H. e Wolff, D. (2001). Cleanup of nitroaromatics-containing wastewaters. US Patent 6,245,242.
- Sheats, G. F. e Strachan, A. N. (1978). Rates and activation energies of nitronium ion formation and reaction in the nitration of toluene in ~ 78% sulphuric acid. *Canadian Journal of Chemistry*, *56*, 1280-1283.
- SRI International. (1997). Nitrobenzene. *Chemical Economics Handbook*. California.
- Strachan, A. N. (1976). Two phase nitration of toluene in constant flow stirred tank reactors. In *Industrial and laboratorial nitrations*; Albright, L. F.; Hanson, C., Eds.; Washington: ACS Symposium Series, pp 210-218.
- Vaidyanathan, K. R. (1984). Adiabatic process for the nitration of halobenzenes. US Patent 4,453,027.
- van Swaaij, W. P. M. e Versteeg, G. F. (1992). Mass transfer accompanied with complex reversible chemical reactions in gas-liquid systems: an overview. *Chemical Engineering Science*, *47*(13/14), 3189-3195.
- van-Woezik, B.A.A. e Westerterp, K. R. (2000). Measurement of interfacial areas with the chemical method for a system with alternating dispersed phases. *Chemical Engineering and Processing*, *39*(4), 299-314.
- Vassena, D., Kogelbauer, A., Prins, R. (2000). Potential routes for the nitration of toluene and nitrotoluene with solid acids. *Catalysis Today*, *60*, 275-287.
- Versteeg, G. F., Kuipers, J. A. M., van Beckum, F. P. H. e van Swaaij, W. P. M. (1989). Mass transfer with complex reversible chemical reactions – I. Single reversible chemical reaction. *Chemical Engineering Science*, *44*(10), 2295-2310.
- Westerterp, K. R., Van Swaaij, W. P. M. e Beenackers, A. A. C. M. (1990). Chemical reactor design and operation. *John Wiley & Sons*, 2ª Ed., Great Britain.

- Wilke, C. R. e Chang, P. (1955). Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE Journal*, 1, 264-270.
- Wiss, J., Fleury, C., Fuchs, V. (1995). Modelling and optimization of semi-batch and continuous nitration of chlorobenzene from safety and technical viewpoints. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 8(4), 205-213.
- Zaldivar, J. M., Molga, E., Alós, M. A., Hernández, H. & Westerterp, K. R. (1995). Aromatic nitrations by mixed acid. Slow liquid-liquid reaction regime. *Chemical Engineering and Processing*, 34, 543-559.
- Zaldivar, J. M., Molga, E., Alós, M. A., Hernández, H. & Westerterp, K. R. (1996). Aromatic nitrations by mixed acid. Fast liquid-liquid reaction regime. *Chemical Engineering and Processing*, 35(2), 91-105.
- Zhang, S., Arcangeli, J. P., Livingston, A. G. e Boam, A. T. (2003). Process for removing and recovering of phenolic compounds from aqueous fluids. US Patent 6,586,638.

CAPÍTULO 3.

A INSTALAÇÃO PILOTO

A instalação piloto utilizada neste estudo da nitração adiabática do benzeno é aqui apresentada. Uma breve resenha da sua evolução, desde a fase inicial até à instalação actual, permitirá ao leitor tomar conhecimento do processo evolutivo e iterativo que esteve na base do seu aperfeiçoamento ao longo de cerca de 3 anos. As configurações e alterações mais importantes foram mencionadas, com o objectivo de mostrar as dificuldades inerentes à reprodução deste processo reaccional ao nível piloto. Os procedimentos adoptados na operação desta unidade e na execução de um ensaio piloto são também apresentados.

3.1. Do conceito à prática	53
3.2. Evolução da instalação piloto	54
3.3. Operação da instalação piloto	63
3.3.1. Preparação da instalação para um ensaio	63
3.3.2. Execução de um ensaio	67
3.3.3. Conclusão do ensaio e encerramento da instalação piloto	69

3.1. Do conceito à prática

A ideia de reproduzir à escala piloto o processo industrial de nitração adiabática do benzeno foi ganhando forma ao verificar a ausência de um estudo deste género na pesquisa bibliográfica efectuada nesta área do saber. Além do mais, o impacto positivo que um estudo deste tipo poderia ter no estado do conhecimento actual dos processos de nitração do benzeno, nomeadamente nos processos industriais instalados, levou à decisão de conceptualizar e construir uma unidade piloto que permitisse reproduzir as condições industriais da nitração contínua adiabática do benzeno, nomeadamente no que diz respeito à concentração de reagentes, temperatura e tempo de residência envolvidos.

O projecto original teve como pano de fundo reduzir para a escala piloto o processo contínuo de produção de MNB instalado na empresa Quimigal S.A., com a capacidade de cerca de 10 ton/h em cada uma das duas linhas de produção. Numa primeira etapa pretendia-se reproduzir os resultados industriais da produção de MNB utilizando condições operatórias idênticas e, numa fase seguinte, efectuar um estudo completo dos fenómenos de transferência de massa e de reacção química envolvidos no processo. Um estudo conducente à optimização das variáveis operatórias, com vista à melhoria da conversão e selectividade do processo, concluiria o trabalho proposto no âmbito do doutoramento.

Ao transpor para a escala piloto o processo de nitração do benzeno, uma das principais limitações residia no facto de ser extremamente difícil operar e controlar quatro reactores contínuos agitados a esta escala, quer do ponto de vista operacional, quer devido aos recursos necessários, pelo que se optou por utilizar apenas um reactor agitado. Desta forma o principal objectivo seria reproduzir o primeiro reactor da bateria industrial, embora tenha sido deixada em aberto a possibilidade de vir a ampliar a instalação com um ou mais reactores.

A concepção de uma instalação piloto com estas características requer um trabalho de estudo e inovação constante, essencialmente devido às características dos reagentes e às condições operatórias envolvidas. Todo o material em contacto directo com a mistura reagente tem de suportar temperaturas que podem ascender aos 140-150°C e ser resistente a uma mistura de fases ácida e orgânica extremamente corrosiva. O equipamento em contacto com a mistura reagente deve ser em *Teflon* e/ou vidro, uma vez que materiais como o aço inoxidável são rapidamente destruídos na presença de tais compostos.

A instalação piloto construída para a execução deste trabalho pode ser dividida em quatro sectores: alimentação de reagentes, reacção química, arrefecimento do efluente e separação de fases e aquisição e processamento de dados. Ao longo deste trabalho, serão muitas as vezes em que, por uma questão de

simplificação, se designam por reagentes todos os compostos de partida do processo de nitração. Todavia, em rigor, apenas o ácido nítrico e o benzeno reagem. O ácido sulfúrico actua como catalisador e a água é utilizada para conferir a composição pretendida ao ácido misto, permitindo alcançar a temperatura desejada à entrada do reactor, através do calor de diluição gerado. Neste capítulo será efectuada uma descrição sucinta de cada uma destas secções da instalação, assim como uma descrição da evolução sofrida pela instalação piloto desde a sua construção e da execução dos primeiros ensaios envolvendo reacção, em 1999, até à definição do seu estado actual.

3.2. Evolução da instalação piloto

A instalação piloto original está representada no esquema da Figura 3.1. As fotografias nas Figuras 3.2 e 3.3 ilustram: os reservatórios de alimentação de reagentes (Figura 3.2) e a zona de reacção e separação de fases (Figura 3.3) existentes em 1999. Por intermédio de válvulas micrométricas (8 na Figura 3.1 e Figura 3.4), os reservatórios (1 - 4) de armazenamento de reagentes alimentavam um reactor de cerca de 750 cm³ em *Teflon* revestido a aço (10). À entrada do reactor existia um conjunto de quatro misturadores estáticos, para permitir a mistura inicial dos reagentes. No interior do reactor encontrava-se um magnete, accionado por um íman externo. Este íman era colocado em rotação através de uma fonte de voltagem variável, controlada pelo operador consoante a velocidade desejada. Este agitador magnético, em conjunto com três chicanas em *Teflon*, permitiria obter o grau de mistura desejado à ocorrência da reacção heterogénea líquido-líquido. À saída existia uma válvula *Swagelok* (11), em *PFA*, que permitia a recolha de amostras da mistura reagente, seguindo a corrente efluente para o permutador (12) em vidro, *Teflon* e aço, sendo recolhida em reservatórios de polietileno de alta densidade – PEHD (13). A temperatura dos reagentes e da mistura reaccional era medida à entrada e à saída do reactor por intermédio de sondas *Omega* PT100 (9), sendo o resultado enviado ao sistema de processamento de dados (14) e visualizado no computador (15).

Os tanques de armazenamento dos reagentes são em aço inox, uma vez que cada reagente é armazenado em separado e à temperatura ambiente, não apresentando por isso problemas maiores de corrosão. Como precaução os reagentes são colocados nestes reservatórios apenas aquando da realização dos ensaios, sendo retirados após a sua conclusão e armazenados nos reservatórios de transfeça. No caso do ácido sulfúrico utilizam-se reservatórios de polipropileno ou polietileno de alta densidade, de modo a evitar problemas de corrosão. A interligação das diversas unidades da instalação a jusante do reactor é em tubo de *PFA* de ¼ de polegada.

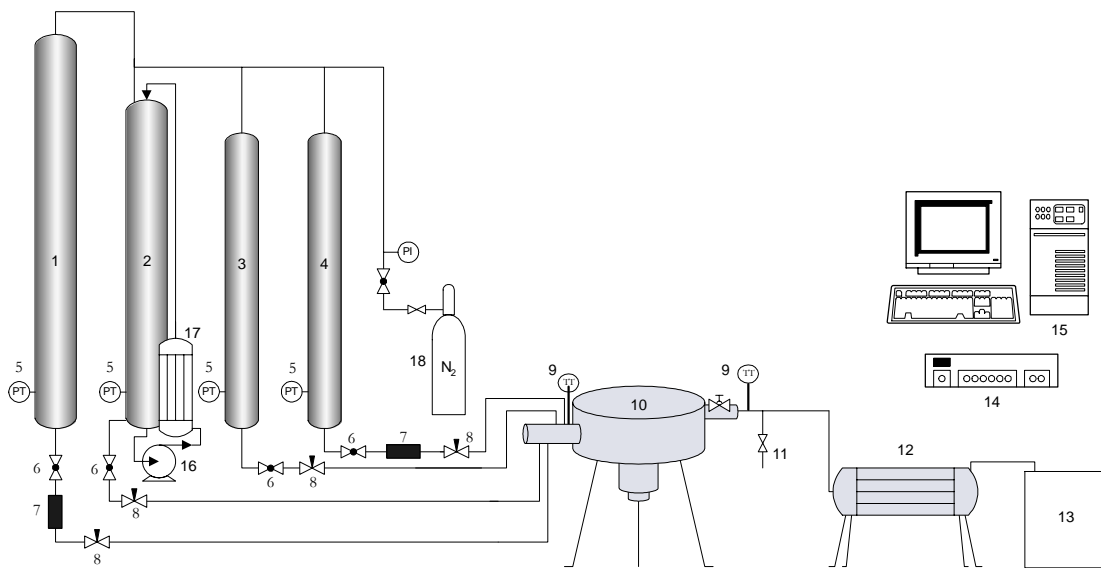


Figura 3.1. Representação esquemática da instalação piloto inicial. 1. Tanque de H_2SO_4 ; 2. Tanque de H_2O ; 3. Tanque de HNO_3 ; 4. Tanque de C_6H_6 ; 5. Sonda de pressão diferencial (DP Cell); 6. Válvula manual de corte; 7. Válvula electro-pneumática de corte; 8. Válvula micrométrica; 9. Sonda de temperatura PT100; 10. Reactor; 11. Válvula de amostragem em PFA; 12. Permutador; 13. Reservatório de recolha de efluente; 14. Sistema de aquisição de dados; 15. Computador; 16. Bomba de recirculação de água; 17. Permutador de calor; 18. Botija de azoto para pressurização.



Figura 3.2. Reservatórios de alimentação e transfeira de reagentes.



Figura 3.3. Zona de reacção e recolha de efluente.



Figura 3.4. Pormenor das válvulas reguladoras de caudal.

A realização de alguns ensaios veio mostrar que este sistema inicial, embora promissor, possuía ainda algumas lacunas, uma vez que a produção de MNB alcançada era relativamente baixa e os resultados obtidos não eram reprodutíveis. Desta forma, numa tentativa de melhorar essencialmente o grau de dispersão no reactor, foi incluído na zona de reacção um reactor em vidro e *Teflon* com um novo sistema de agitação (Figura 3.5). Este sistema consistia num agitador de duas pás planas, em *Teflon*, com veio interior em aço inox para conceder resistência mecânica, juntamente com quatro chicanas em tântalo, garantindo assim a dispersão no interior do reactor. Esta poderia ser confirmada visualmente durante a execução experimental. Inicialmente este agitador era accionado por um motor eléctrico; contudo, após alguns ensaios verificou-se que a velocidade de agitação ainda não era suficiente, tendo o motor eléctrico sido substituído por um motor pneumático da *Atlas Copco*. Na Figura 3.6 é possível observar em mais pormenor esse agitador, assim como a válvula de regulação do caudal de ar comprimido e o manómetro respectivo. Este reactor passaria a funcionar como reactor principal onde se processava a reacção e o reactor inicial funcionaria como misturador dos reagentes aquosos para obter o ácido misto. O ácido misto e o benzeno seriam administrados ao reactor principal em correntes separadas, à semelhança do que acontece na instalação industrial onde a bateria de reactores é alimentada por uma bomba centrífuga que aspira ácido sulfúrico e ácido nítrico, produzindo o ácido misto, e por outra bomba que fornece o benzeno. O reactor principal possuía uma base e um topo em *Teflon* revestido a aço inox, ao passo que a parede lateral foi construída com dois vidros cilíndricos concêntricos de diferentes diâmetros, que lhe conferiam uma camisa de termostatização. O reactor possuía uma capacidade aproximada de um litro; contudo, nunca operava completamente cheio para evitar o contacto da mistura reaccional com os rolamentos e vedantes do agitador que, acontecendo, mesmo que por breves instantes, destruía estes mecanismos, tendo de se proceder à sua substituição. Esta substituição era dispendiosa e exigia bastante trabalho de manutenção entre cada ensaio realizado, envolvendo a substituição de rolamentos, vedantes e *o-rings*, estes últimos geralmente em *Viton*. Para que a mistura reaccional nunca atingisse o topo do reactor existia um tubo de descarga colocado a cerca de $\frac{3}{4}$ de altura do reactor, sendo introduzido azoto comprimido junto ao veio do agitador para exercer uma pressão sobre a superfície líquida. Na camisa era utilizada uma ligeira pressurização de azoto para diminuir o gradiente de pressão entre o interior do reactor e o exterior, minimizando o risco de fractura das paredes em vidro. Com o objectivo de aumentar as condições de segurança da instalação, na estrutura de suporte do reactor foram inseridos painéis laterais de *Perspex* transparente, que garantem o acompanhamento visual seguro da reacção. Assim, tornou-se possível prevenir o alastramento de um eventual derrame e salvaguardar a integridade física dos operadores, face a uma hipotética quebra do reactor durante a execução de um ensaio experimental. Na Figura 3.6 é oferecida uma panorâmica do topo do reactor, sendo possível observar no canto inferior esquerdo da imagem os manobredutores que controlavam a pressão de azoto no reactor e na camisa. Nestas imagens são também visíveis os tubos de alimentação do reactor e a sonda que regista a temperatura de reacção.

Numa primeira fase foram testados alguns agitadores e chicanas em aço inox revestidos com uma película de *Teflon*, através de uma técnica utilizada pela *Flupol*. Contudo, dada a agressividade da mistura reagente, esses equipamentos eram rapidamente corroídos, não resistindo em muitos casos a mais do que um ensaio. Imagens de alguns desses equipamentos são aqui apresentadas com o objectivo de mostrar os efeitos corrosivos após utilização nos ensaios experimentais (vide Figura 3.7).



Figura 3.5. Reactor em vidro com pressurização.



Figura 3.6. Pormenor do sistema pneumático de agitação e do topo do reactor.



Figura 3.7. Chicanas e agitadores em aço inox com revestimento de *Teflon* após utilização no reactor de nitração.

Outras medidas foram implementadas com o intuito de aumentar a robustez da instalação e melhorar as condições de segurança. Desta forma, foi construído um quadro eléctrico (Figura 3.8) que tornou possível controlar todos os sistemas eléctricos da unidade piloto a partir da mesa de controlo, suficientemente afastada da instalação, permitindo assim ao operador actuar em condições de segurança. A título de exemplo, passou a ser possível parar automaticamente a alimentação de reagentes ou desligar o sistema de agitação pneumática do reactor por intermédio da actuação de válvulas de corte electro-pneumáticas *Whitey*, do tipo ar para abrir.

No reservatório de recolha de efluente e nos tubos de despressurização dos tanques de armazenamento de reagentes foram colocados cilindros em *perspex* com carvão activado (Figura 3.9), para recolher alguns gases formados durante a reacção ou resultantes da volatilização dos reagentes, evitando assim a sua libertação para atmosfera. Na zona de separação e recolha do efluente foi instalado um decantador/permutador (Figura 3.10), para melhorar o arrefecimento e tornar mais segura a recolha do efluente já com ambas as fases separadas.

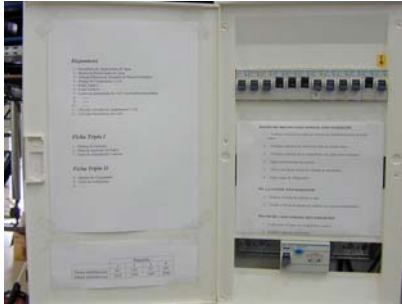


Figura 3.8. Quadro eléctrico.



Figura 3.9. Adsorvedor de gases.



Figura 3.10. Permutador/Decantador de fases.

A realização de um conjunto de ensaios com esta instalação permitiu identificar novas dificuldades, nomeadamente no que diz respeito à quantificação da velocidade de agitação, ao controlo fidedigno dos caudais e à manutenção do nível de líquido e eliminação de fugas no reactor. Estes problemas conduziram a uma fraca reprodutibilidade nos ensaios efectuados; todavia neste sistema foi já possível alcançar as condições operatórias pretendidas, nomeadamente a temperatura e o tempo de residência, tendo-se atingido valores elevados de conversão.

Até esta data a velocidade de agitação era medida por um tacómetro de contacto que, quando posto a rodar solidariamente com o agitador, indicava a velocidade de rotação num mostrador analógico. Este procedimento revelou-se pouco fiável e, sendo a velocidade de agitação um parâmetro tão importante neste tipo de reacções, tornou-se necessário desenvolver um sistema mais credível. Assim, foi construído um tacómetro digital que permite efectuar uma medição rigorosa da velocidade de agitação. Este tacómetro possui um interruptor que a cada passagem do agitador é actuado por um íman nele incorporado, permitindo contabilizar cada rotação. Toda esta informação é enviada ao computador, sendo processada por um sistema de aquisição de dados *ISA*, que a indica no monitor e armazena no ficheiro de resultados juntamente com as restantes variáveis operatórias medidas ao longo do ensaio. Este tacómetro permite medir e registar a velocidade de rotação com o rigor de ± 1 rpm. A Figura 3.11 ilustra o *display* do *software* de monitorização da instalação piloto, desenvolvido em linguagem de programação *C* e em ambiente Linux.

Desde os primeiros ensaios na instalação piloto que a manutenção de caudais constantes constituía um desafio. Os caudais revelaram ser muito sensíveis à variação da temperatura, que se repercute na alteração da viscosidade da mistura e na consequente alteração das resistências ao escoamento. Para mais, dadas as características hidrodinâmicas do sistema, uma variação inusitada, ou não, num dos caudais provocava invariavelmente a oscilação dos restantes. Esta situação era devida ao facto dos caudais serem regulados através de válvulas e de a única *driving force* ser a diferença de pressão nos tanques de alimentação. De registar ainda que o sistema de pressurização com azoto industrial era comum a todos os tanques, o que podia dificultar a estabilização da pressão no interior de cada um. Assim, o sistema de pressurização foi modificado, passando cada tanque a ser pressurizado por uma

linha independente de azoto industrial (*vide* Figura 3.12). O sistema de processamento de dados foi também alterado de forma a, para cada valor do nível nos reservatórios, efectuar um maior número de leituras das células de pressão diferencial *Rosemount* (5) conseguindo-se, assim, reduzir o ruído associado a esta medição. No entanto, estas alterações não resolveram em definitivo o problema de oscilação dos caudais, pelo que foi inevitável a aquisição de bombas doseadoras de caudal. Três bombas *FMI* de pistão rotativo foram inseridas na linha de alimentação de reagentes. A bomba do ácido sulfúrico e da água é de cabeça dupla e permite regular os dois caudais de forma independente (Figura 3.13); as bombas do ácido nítrico e do benzeno são individuais (Figura 3.14). Além de possibilitarem a regulação *in situ* do volume bombeado em cada movimento do êmbolo, estas bombas permitem regular a velocidade de rotação do pistão e o sentido do escoamento através de um painel de controlo (Figura 3.15), alimentado por uma fonte de corrente alterna de 110 V.



Figura 3.11. Display do programa de controlo da instalação.



Figura 3.12. Painel de controlo da pressurização dos tanques.



Figura 3.13. Bomba *FMI* de alimentação do ácido sulfúrico e da água.



Figura 3.14. Bombas *FMI* de alimentação do ácido nítrico e do benzeno.

A introdução de um permutador de calor entre o reactor de ácido misto e o reactor principal foi outro dos melhoramentos efectuados na instalação (Figura 3.16). O permutador, que também foi construído, consiste em dois tubos de vidro em paralelo envolvidos por um tubo de maior diâmetro em *Teflon* revestido a aço. No interior dos tubos de vidro circula o ácido misto e no tubo exterior flui água de arrefecimento em contra-corrente. O recurso à divisão da corrente de ácido misto por dois tubos em

vidro aumenta a área de transferência de calor e assegura um controlo mais eficaz da temperatura desta mistura. Duas sondas de temperatura *Omega* PT100, assinaladas por setas na Figura 3.16 e colocadas a montante e a jusante do permutador, permitem registar a temperatura à saída do reactor do ácido misto e imediatamente antes da entrada no reactor principal. Este permutador fornece um controlo, ainda que limitado, da temperatura de admissão do ácido misto ao reactor principal e, consoante os caudais e temperaturas utilizadas, possibilita diminuir a temperatura do ácido misto entre 5 a 15 °C. A inclusão deste equipamento veio permitir ao operador uma maior margem de manobra sobre as condições operatórias obtidas na instalação. A temperatura do ácido misto à entrada do reactor está condicionada pelo calor gerado na mistura dos ácidos sulfúrico e nítrico com a água, sendo bastante sensível a pequenas oscilações das concentrações iniciais dos ácidos, à variação do caudal de ácido empregue, ou mesmo a variações da temperatura ambiente.

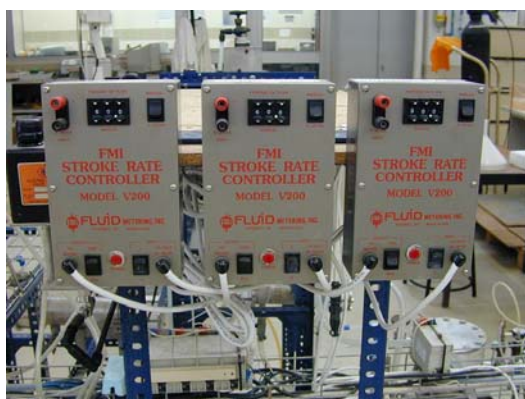


Figura 3.15. Painel de controlo das Bombas *FMI*.

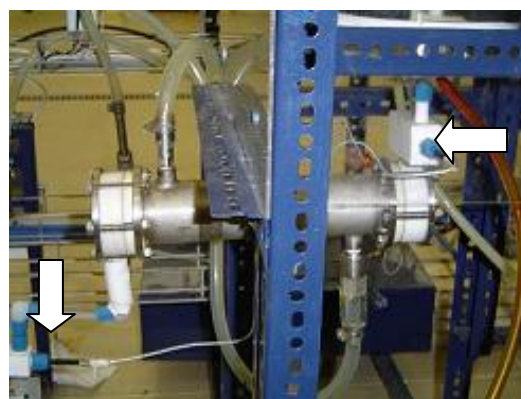


Figura 3.16. Permutador do ácido misto.

Com o objectivo de melhorar o sistema de reacção, eliminando as frequentes fugas de líquido e a variabilidade do nível de líquido no reactor, foi desenvolvida uma nova configuração do sistema de selagem do agitador, tendo também sido introduzidos aperfeiçoamentos na construção de um novo reactor. Assim, com base no conhecimento adquirido, o novo reactor foi construído à semelhança do anterior, mas utilizando vidro de borosilicato da *Schott Duran*, o que lhe conferiu uma maior robustez (Figura 3.17). O sistema de selagem de *o-rings* foi substituído por um empanque mecânico da *Vulcan Mechanical Seal* acoplado a um agitador de *Teflon* com veio interno de aço e duas pás planas em tântalo. Foi também construído um agitador de características idênticas, mas com quatro pás planas em tântalo, podendo ser utilizado em alternativa ao agitador de duas pás. Na Figura 3.18 pode ser observado um pormenor desse agitador, que inclui o empanque mecânico, o sistema de selagem ao topo do reactor por intermédio de um *o-ring* em *Viton* e diversos orifícios em *PFA* da *Swagelok*, sendo um deles utilizado para a colocação de uma sonda de temperatura PT100 e outro para a saída da mistura reagente. Os orifícios não utilizados são selados com um bujão em *PFA* e *Teflon*.

O reactor, com o volume de 1 060 cm³, passou a operar completamente cheio, processando-se a admissão dos reagentes pela base e a saída da mistura pelo topo. O sistema de pressurização do reactor

com azoto foi prescindido, uma vez que deixou de existir uma câmara de gás no seu interior. Esta alteração produziu melhoramentos consideráveis na fiabilidade de operação da instalação, na repetibilidade dos resultados e no decréscimo da frequência do trabalho de manutenção. Posteriormente colocou-se um isolamento térmico envolvendo o reactor (Figura 3.19) de forma a minimizar as perdas de calor do sistema e a garantir a operação adiabática.

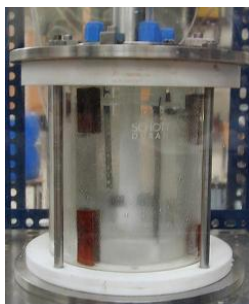


Figura 3.17. Reactor principal construído com vidro da *Schott Duran*.



Figura 3.18. Agitador de quatro pás, empanque mecânico e sistema de selagem.

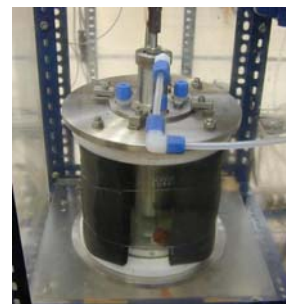


Figura 3.19. Reactor principal envolvido em isolamento.

Após estas alterações de relevo, tornou-se obviamente necessário efectuar outras modificações na instalação, nomeadamente a inclusão de outras válvulas de amostragem e o reposicionamento de algumas sondas de temperatura. Estas transformações exigiram a actualização contínua do software e mesmo algumas alterações no hardware de aquisição de dados. Desta forma, além do registo do nível e do caudal de reagentes e da temperatura nos diferentes pontos da instalação, parâmetros como o tempo de residência e a velocidade de agitação passaram a ser também disponibilizados *on-line* e a ser incluídos nos ficheiros de resultados dos ensaios experimentais.

No Apêndice A são apresentadas as características técnicas dos principais equipamentos utilizados na instalação piloto. Os dados relativos às dimensões do actual reactor e dos tanques de armazenamento de reagentes, as técnicas de calibração para as *DPcells*, sondas PT100 e outras características da instalação estão também disponíveis neste apêndice.

De salientar que todo este trabalho iterativo de melhoramento da instalação piloto durou cerca de dois anos e meio após a realização dos primeiros ensaios de nitrção, o que ilustra bem as dificuldades vividas na concepção da actual instalação e o esforço que teve de ser realizado para se conseguir uma instalação fiável e capaz de reproduzir este processo químico. Muitas outras alterações foram sendo introduzidas ao longo do tempo na instalação piloto, sendo aqui apenas referenciadas as que produziram melhoramentos substanciais.

Durante a constante evolução da instalação piloto, sem dúvida que a zona de reacção foi a mais afectada, quer pela inclusão e teste de novos reactores, quer pela actualização e melhoramento das

condições de operação, principalmente no que diz respeito ao controlo e registo da velocidade de agitação, ou pela introdução de um permutador de calor a montante do reactor principal. No entanto, outras zonas da instalação foram também aperfeiçoadas. Os reservatórios de alimentação de reagentes passaram a dispor de linhas individuais de pressurização e foram instaladas bombas doseadoras de caudal. Na secção de separação e arrefecimento do efluente foram introduzidos um decantador/permutador de fases e cilindros de carvão activado para reterem os gases emitidos durante o processo, tornando a operação da instalação mais segura. Nas Figuras 3.20, 3.21 e 3.22 apresentam-se um diagrama e duas fotos da instalação piloto actual, onde são evidentes as alterações face às Figuras 3.1 e 3.3, relativas à primeira configuração da instalação piloto, apresentadas no início deste capítulo.

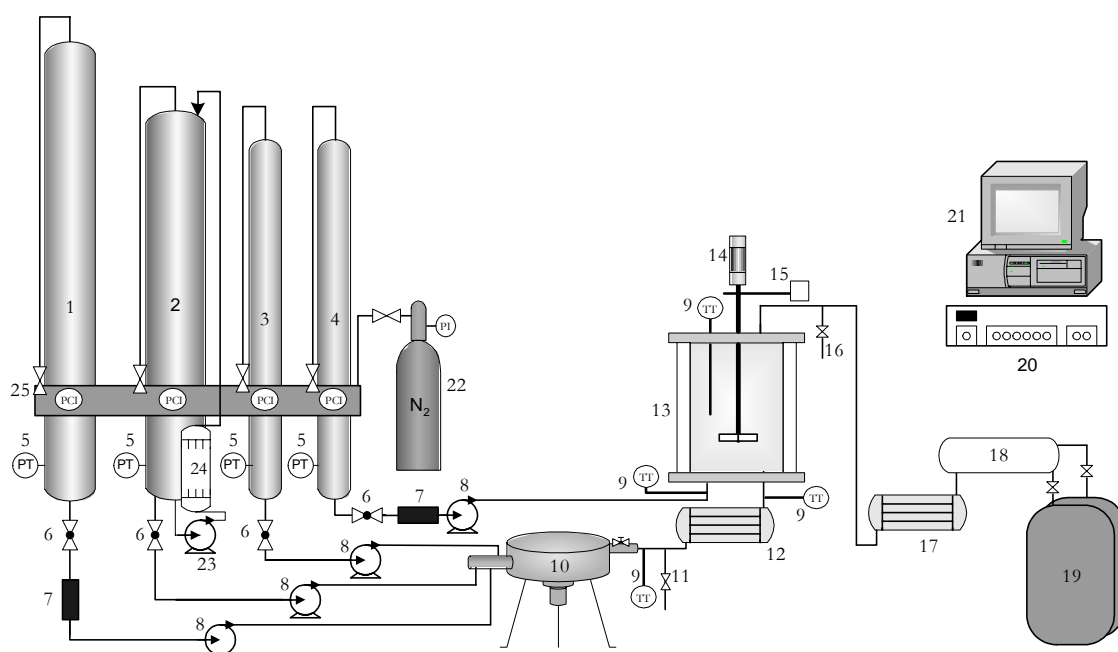


Figura 3.20. Representação esquemática da instalação piloto actual. 1. Tanque de H_2SO_4 ; 2. Tanque de H_2O ; 3. Tanque de HNO_3 ; 4. Tanque de C_6H_6 ; 5. Sonda de pressão diferencial (DP Cell); 6. Válvula manual de corte; 7. Válvula electro-pneumática de corte; 8. Bomba doseadora de caudal; 9. Sonda de temperatura PT100; 10. Reactor de ácido misto; 11. Válvula de amostragem de ácido misto em PFA; 12. Permutador; 13. Reactor principal; 14. Motor pneumático; 15. Tacómetro; 16. Válvula de amostragem de mistura reagente em PFA; 17. Permutador; 18. Permutador/Decantador; 19. Reservatório de recolha de efluente; 20. Sistema de aquisição de dados; 21. Computador; 22. Botija de azoto para pressurização; 23. Bomba de recirculação de água; 24. Permutador; 25. Painel de controlo e medição da pressão de pressurização dos tanques de alimentação (manómetros, manoredutores e válvulas).



Figura 3.21. Instalação piloto actual – Vista frontal.



Figura 3.22. Instalação piloto actual – Vista posterior.

Na próxima secção apresenta-se uma descrição sumária do manual de operação da instalação piloto actual.

3.3. Operação da instalação piloto

A operação de uma instalação piloto desta envergadura requer um conhecimento profundo da própria instalação, uma consciencialização dos riscos inerentes às condições operatórias e aos reagentes envolvidos e um cumprimento das normas de segurança e da boa prática laboratorial. Torna-se portanto necessário definir um rigoroso manual de operação da instalação, que deverá ser seguido antes, durante e após a conclusão dos ensaios experimentais. Não obstante o cumprimento destas regras, é por vezes comum ocorrerem imprevistos durante a execução dos ensaios, como por exemplo pequenos derrames ou fugas, ou avarias de alguns sensores ou equipamentos, que inúmeras vezes levam à interrupção ou cancelamento de ensaios experimentais.

A operação da instalação piloto poder-se-á dividir em três etapas distintas – a preparação da instalação para a execução de um ensaio, o ensaio propriamente dito e a fase de conclusão do ensaio e encerramento da instalação.

3.3.1. Preparação da instalação para um ensaio

O planeamento de um ensaio piloto começa pela preparação dos reagentes necessários, os quais foram, em geral, providenciados pela Quimigal. O ácido sulfúrico fornecido possui normalmente uma concentração mássica entre os 97-99 %, o ácido nítrico uma concentração entre os 60-62 % e o benzeno é praticamente puro, com teor em tolueno inferior a 80 ppm. No Apêndice B apresenta-se uma ficha técnica de cada reagente, onde se englobam as suas especificações, características e normas de manuseamento e segurança. Complementarmente, são indicados no Apêndice C os equipamentos de protecção individual (EPIs) e as respectivas normas de utilização. Estes devem ser correctamente utilizados em todas as etapas de preparação e operação da instalação piloto e/ou manuseamento de reagentes.

A mistura dos ácidos nítrico e sulfúrico é um processo que liberta uma elevada quantidade de calor devido à diluição extremamente exotérmica do ácido sulfúrico. O calor de diluição é utilizado para elevar a temperatura dos reagentes da temperatura ambiente para a temperatura de alimentação ao reactor. Nos ensaios realizados, a temperatura de entrada do ácido misto variou entre 65 e 110°C; contudo, se na preparação do ácido misto fosse utilizado o ácido sulfúrico concentrado a 97 - 99 %, esta temperatura ultrapassaria largamente esta gama, uma vez que, para os caudais usados, o permutador (12) apenas permite reduzir a temperatura da mistura ácida em 5 a 15 °C. Uma pré-diluição do ácido sulfúrico, antes deste ser abastecido à instalação, foi o procedimento adoptado para ultrapassar este problema. Consoante os valores pretendidos para: temperatura de reacção, caudais e concentração de ácido sulfúrico no reactor, deverá efectuar-se uma pré-diluição do ácido sulfúrico em água destilada para concentrações que oscilam entre os 86 a 92 %. Esta etapa de diluição deve ser realizada lentamente, dada a quantidade de calor libertada e o risco potencial envolvido. Após o ensaio de diversas metodologias de execução desta etapa, chegou-se ao procedimento actual que se mostrou ser o mais correcto e seguro. O reservatório de 30 L de ácido sulfúrico é colocado a um nível superior ao solo. Num nível inferior coloca-se um banho de água e gelo, no qual se introduz um reservatório de cerca de 20 L, em polietileno de alta densidade, com o volume de água necessário para preparar cerca de 17 L de ácido sulfúrico à concentração desejada. Este cálculo é efectuado previamente, tendo em consideração a densidade do ácido à concentração a que é fornecido. O ácido concentrado é escoado lentamente através de um tubo de polipropileno de ¼ de polegada imerso no reservatório. O fluxo do ácido é provocado com a ajuda de uma pêra de sucção, o qual, uma vez iniciado, permite descarregar por diferença de pressão o ácido concentrado para o reservatório inferior onde se processa a diluição. Durante este processo deve ser adicionado gelo ao banho para garantir a manutenção da temperatura, evitando a formação de vapores ou compostos indesejados. Este procedimento deve ser lento, podendo demorar entre 4 a 6 horas, consoante o nível do reservatório ou a concentração desejada. Na Figura 3.23 apresenta-se um esquema desta montagem.

No final deste procedimento, uma vez o reservatório devidamente arrefecido, agita-se o ácido para homogeneizar e retira-se uma amostra para aferição. Poderá ser necessário corrigir a concentração, adicionando ácido sulfúrico concentrado ou água. De salientar a importância do rigor desta medida, uma vez que as condições no ensaio experimental dependem em muito dos parâmetros de entrada. Terminada esta etapa, o ácido sulfúrico preparado é transferido para reservatórios de polietileno de cerca de 2,5 L que, mais tarde, vão encher os reservatórios de transfeça da instalação. Estas etapas exigem a colaboração de dois operadores uma vez que, dadas as características do ácido, um reservatório de 30 L pesa em média cerca de 55 kg, sendo este um trabalho bastante exigente do ponto de vista do esforço físico.

Preparado o ácido sulfúrico, a etapa seguinte consiste em encher os reservatórios de transfega (Figura 3.24) que abastecem os tanques de alimentação de reagentes (1 - 4). A capacidade dos reservatórios de transfega é de cerca de 15 L, pelo que se deve ter todo o cuidado em não exceder este valor ao transferir os reagentes para estes reservatórios, evitando derrames desnecessários e perigosos. A pressurização com azoto industrial, entre 1 a 3 bar, permite encher cada tanque de alimentação até ao nível desejado. A monitorização do nível nos tanques efectua-se através da interface gráfica disponibilizada on-line pelo computador da instalação. Uma vez o reagente transferido, processa-se à lenta despressurização do reservatório de transfega. Para reter eventuais vapores dos reagentes, o azoto utilizado passa por um leito de carvão activado. De realçar que, dado o volume de ácido sulfúrico utilizado num ensaio ser superior a 15 L, este não pode ser transferido em apenas uma etapa, exigindo a sua repetição. Este procedimento não se aplica à água destilada que é bombeada directamente de um reservatório em polietileno para o tanque de alimentação, recorrendo à bomba de recirculação de água (23) do tanque respectivo (2).

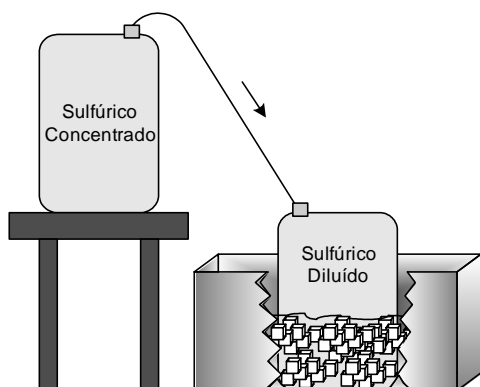


Figura 3.23. Representação esquemática do processo de diluição do ácido sulfúrico.

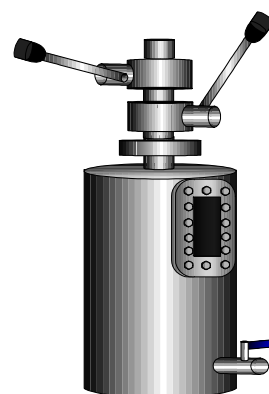


Figura 3.24. Reservatório de transfega.

Uma vez os tanques de alimentação cheios, procede-se à purga das linhas de alta pressão das células de pressão diferencial (5), de forma a evitar o acumular de azoto que pode provocar incorrecções nos valores medidos ou um aumento do ruído do sinal eléctrico transmitido. No tanque do ácido sulfúrico (1) este procedimento é essencial uma vez que, após cada ensaio, o ácido é removido para evitar a corrosão. Desde que os outros tanques não sejam completamente esvaziados, este procedimento só é seguido se o ruído das células assinalar que é realmente necessário efectuar a sua purga. Na *DPcell* do tanque da água deve-se também purgar convenientemente a linha de baixa pressão, uma vez que a circulação de água pelo topo do tanque durante o seu enchimento provoca, por vezes, a introdução de alguma água nesta linha. Pressurizando e despressurizando o tanque através da linha de baixa pressão é possível eliminar alguns vestígios de água. Este procedimento deve ser repetido até que se garanta a total eliminação da água na linha e a ausência de ruído na *DPcell*.

Após esta etapa dever-se-á proceder à lenta pressurização dos tanques de alimentação com azoto industrial. A pressão relativa usual é de 2 bar, à excepção do tanque de ácido sulfúrico em que se utiliza uma pressão de 3 bar. Esta pressurização visa manter constante a pressão no interior dos tanques e facilitar o escoamento dos reagentes através das condutas de alimentação das bombas doseadoras (8), sendo superior no caso do ácido sulfúrico dada a sua maior viscosidade e o maior caudal utilizado. De salientar que as entradas e saídas dos tanques de alimentação estão protegidas por filtros em aço inox de 40 µm da *Nupro Swagelok*, o que dificulta o escoamento dos reagentes mas é compensado pela pressurização dos tanques. Estes filtros protegem as válvulas (6 e 7) e as bombas (8) a jusante na instalação, sendo necessária a sua limpeza frequente de forma a evitar a colmatação e o consequente entupimento das linhas de abastecimento de reagentes.

Antes de realizar qualquer ensaio experimental executa-se um check-up/diagnóstico a alguns pontos importantes da instalação, de forma a garantir o seu correcto funcionamento. Começar por verificar as válvulas electro-pneumáticas que cortam o abastecimento de reagentes à instalação. De seguida testar os agitadores dos reactores, a existência de água de arrefecimento, o fecho das válvulas de amostragem e a abertura das válvulas de alimentação de reagentes e de entrada e saída do reactor do ácido misto. Confirmar a existência de azoto industrial comprimido e o correcto funcionamento do compressor, uma vez que a instalação utiliza ar comprimido entre 6-7 bar para a actuação das válvulas electro-pneumáticas (7) e para o agitador (14) do reactor principal. Testar ainda o agitador do reactor de ácido misto, regulando a voltagem de operação. Toda esta sequência de testes deve ser feita correndo o programa de aquisição de dados em simultâneo, de forma a verificar se todos os valores estão a ser correctamente adquiridos e processados. Assim, é possível identificar qualquer avaria num sensor da instalação e proceder à sua reparação ou substituição.

Nesta fase de preparação devem também ser estimados os caudais de reagentes a utilizar no ensaio, tendo em consideração as condições operatórias pretendidas, como por exemplo, a concentração de ácido sulfúrico à entrada e saída do reactor de ácido misto, a razão volumétrica entre fases, o tempo de residência ou a razão estequiométrica entre o benzeno e o ácido nítrico. No Apêndice D são apresentados os cálculos que permitem estimar os caudais a utilizar num ensaio na instalação piloto, para um conjunto de condições operatórias pré-definidas.

Dada a quantidade de reagentes utilizada, toda esta etapa de preparação da instalação é algo demorada, podendo levar em média 3-5 horas, não contabilizando a diluição do ácido sulfúrico, a qual envolve em média um dia e meio em cada ensaio realizado. Esta preparação deve ser feita com o máximo rigor, de forma a minimizar a possibilidade de ocorrência de qualquer falha aquando da realização do ensaio experimental. Terminada esta complexa preparação da instalação estão reunidas as condições para conduzir um ensaio de nitrção em contínuo.

3.3.2. Execução de um ensaio

Antes de se iniciar o ensaio de nitrção deve ser feito um aquecimento prévio do sistema, preparando-o assim para as condições de reacção. Começar por destapar um dos orifícios da tampa do reactor e enroscar nessa ligação um tubo em *PFA* acoplado a um funil de vidro, por onde entrará água à temperatura próxima da ebulição. Esta operação deve ser executada com equipamento de segurança adequado e o máximo de precaução, de forma a garantir a integridade física do operador. A água entra no reactor (13 na Figura 3.20), previamente esvaziado através da válvula de amostragem do ácido misto (11), enchendo o permutador do ácido misto (12) e o reactor (13). De seguida, ligar o sistema de agitação (14) por alguns segundos para homogeneizar a temperatura do reactor. No computador (21), verificar a temperatura registada pela sonda no reactor (9) e desligar a agitação quando a temperatura não apresentar variações significativas. Remover a água do sistema, novamente através da válvula do permutador de ácido misto, repetindo-se este procedimento para atingir um melhor aquecimento. Por fim retirar o tubo acoplado ao funil e fechar o orifício no topo do reactor com o bujão de *PFA/Teflon*.

De seguida abrir as válvulas de corte manuais e ligar o disjuntor que actua sobre as válvulas pneumáticas de corte de reagentes. Ligar o agitador do reactor do ácido misto (10), regulando para a voltagem estipulada (normalmente 6 V); o agitador do reactor principal deve ser ligado apenas quando o reactor estiver completamente cheio, para evitar danificar o empanque mecânico por falta de lubrificação fornecida pelo líquido no interior do reactor. Reinicializar o programa atribuindo um nome ao ficheiro de armazenamento de resultados. Ligar o disjuntor que fornece corrente aos transformadores das bombas doseadoras. No painel de controlo próprio ligar a bomba de ácido sulfúrico e água e nos mostradores analógicos, existentes na cabeça da bomba, regular o número de voltas que estabelece o caudal de cada um dos reagentes. No computador verificar os caudais que estão a ser calculados com base na variação do nível nos tanques de reagentes registado pelas *DP-Cells*. Este procedimento é explicado em detalhe no Apêndice A. Atingidos caudais estáveis e no valor desejado, ligar a bomba do ácido nítrico, regulando também o número de voltas pretendido. Alcançada esta fase, o reactor de nitrção deverá estar cheio, pelo que se deve ligar o sistema de agitação para a velocidade pretendida. Simultaneamente, verificar a temperatura do ácido misto e, caso seja superior ao previamente estipulado para o ensaio, regular o caudal de circulação de água de refrigeração no permutador de ácido misto, verificando a evolução dessa temperatura. De seguida ligar a bomba do benzeno no valor estabelecido. No Apêndice A descreve-se o procedimento de regulação do caudal através das bombas; todavia, este valor é apenas de referência, sendo necessário ler o caudal indicado pelo computador e proceder aos eventuais acertos.

A reacção de nitrção inicia-se e, estabilizados os caudais e a velocidade de agitação, vai ser alcançado o equilíbrio térmico no reactor, garantindo assim operação em estado estacionário. Para acompanhar a evolução do sistema monitorizam-se os perfis de temperatura nos diversos pontos da instalação (Figura

A.4 do Apêndice A). Adicionalmente, os últimos vinte valores de temperatura medidos pela sonda no reactor, que correspondem ao último minuto de operação, são usados para calcular a recta do perfil de temperatura. A equação da recta, disponibilizada *on-line*, permite ao operador verificar se o declive se aproxima de zero e se a ordenada na origem tende para o valor indicado pela sonda de temperatura no reactor. Se estas condições forem asseguradas por um período de tempo, tem-se a garantia de ter atingido o estado estacionário. Por norma, após uma perturbação, o estado estacionário é repostos decorridos 3 a 5 tempos de residência, dependendo obviamente da amplitude da perturbação introduzida. Contudo, para se alcançar o primeiro estado estacionário de um ensaio é por vezes necessário algum tempo adicional, essencialmente devido à maior dificuldade em estabelecer o equilíbrio térmico.

Atingido o estado estacionário, recolher uma amostra de mistura reagente e outra de ácido misto. A amostragem deve ser feita por esta ordem, pois caso se retirasse primeiro uma amostra de ácido misto, ir-se-ia perturbar o equilíbrio no reactor. As técnicas de amostragem e os procedimentos empregues serão apresentados no Capítulo 4.

Recolhidas as amostras, efectuar uma perturbação numa das variáveis de entrada e aguardar o tempo necessário para se atingir um novo estado estacionário. As variáveis a alterar dependem do tipo de ensaio; todavia, por norma, essas variáveis são a velocidade agitação, o caudal de ácido nítrico e/ou benzeno e a temperatura de entrada do ácido misto no reactor principal, esta última por regulação do caudal de água de refrigeração no permutador (12). A duração dos ensaios experimentais, e o número de estados estacionários alcançados, estão limitados pela capacidade dos tanques de alimentação, mais concretamente pela capacidade de armazenamento do ácido sulfúrico, uma vez que este é o reagente consumido em maior quantidade, sendo por isso o primeiro a esgotar. Para um tempo de residência médio no reactor principal de 2 minutos, o período de arranque da instalação está compreendido entre os 10 a 25 minutos e o período de operação em contínuo é de cerca de 60 a 80 minutos, consoante as condições de operação. Em média este tempo poderá permitir atingir entre 5 a 7 diferentes estados estacionários num ensaio experimental.

Durante o ensaio poderá ser necessário substituir o reservatório de recolha de efluente (19) que tem uma capacidade máxima de 30 L, o que deverá ser realizado enquanto se aguarda a obtenção de um novo estado estacionário. Para tal, fechar a válvula em *PFA* à saída do decantador/permutador de fases (18) e abrir ligeiramente um bujão em polietileno existente no topo, para evitar o aumento de pressão e a alteração das condições hidrodinâmicas do sistema, substituindo o reservatório (19) de imediato. De seguida, voltar a abrir a válvula em *PFA*, fechando em simultâneo o bujão do decantador. A entrada do efluente no reservatório (19) é efectuada por um tubo em *PFA* ligado a uma rolha em borracha inserida na abertura do reservatório. Esta rolha possui também uma saída destinada aos vapores formados

durante a reacção, principalmente os NO_x , que são encaminhados por intermédio de um tubo em polipropileno para um filtro de carvão activado que permite a sua retenção.

3.3.3. Conclusão do ensaio e encerramento da instalação piloto

Quando no monitor o nível de ácido sulfúrico se aproxima de zero, inicia-se a conclusão do ensaio. Em primeiro lugar desligar o disjuntor que controla as bombas doseadoras e, imediatamente a seguir, o disjuntor que fecha a electro-válvula de corte de abastecimento de ar comprimido ao agitador, cessando a agitação no reactor principal. Nesta altura deve-se parar o programa de aquisição de dados. Em seguida, desligar as válvulas pneumáticas de corte do ácido sulfúrico e do benzeno e fechar as válvulas manuais de corte dos reagentes, com excepção da água. Com o intuito de arrefecer a mistura reagente ainda na instalação, regular para o máximo o caudal de água de arrefecimento no permutador do ácido misto (12). Nesta fase está-se em condições de dar início à limpeza e arrefecimento da instalação através da circulação de água. Para tal há que ligar a bomba de água; contudo, antes de ligar novamente o disjuntor que controla as bombas, nos painéis próprios devem ser desligadas as bombas do ácido nítrico e do benzeno. Realizada esta operação, no mostrador analógico regular a bomba do ácido sulfúrico para o valor zero e a bomba de água para um valor de caudal elevado, geralmente 5 a 6 voltas no indicador respectivo. Fechar as válvulas de entrada no reactor de ácido misto, com excepção da válvula da linha de água e ligar de novo o disjuntor das bombas. Devido aos procedimentos anteriores, com esta operação apenas se activa a circulação de água na instalação. Reinicializar o programa armazenando os dados num novo ficheiro para monitorizar a evolução dos perfis de temperatura e as restantes variáveis. Ligar novamente o agitador do reactor principal. A temperatura no sistema começa a diminuir. Monitorizando esta variável, e observando o aspecto do líquido no reactor e no decantador, é possível saber se o sistema se encontra completamente limpo. Quando a temperatura atinge valores da ordem dos 40°C a instalação está em geral limpa, sendo possível desligar os sistemas de agitação em ambos os reactores e a bomba doseadora. De seguida fechar a válvula de alimentação do tanque de água e a válvula de abastecimento de água de refrigeração.

Paralelamente, despressurizar os tanques de alimentação, com excepção do da água, e descarregar para o reservatório de transfeza todo o ácido sulfúrico. De seguida, desligar o reservatório de transfeza da instalação e transferir o seu conteúdo para reservatórios de 2,5 L em polietileno de alta densidade (PEHD). No fundo do tanque de alimentação do ácido sulfúrico existe uma válvula de corte que também permite recolher o ácido sulfúrico directamente para estes reservatórios.

Por último encerrar o programa de aquisição de dados e copiar para outro computador o ficheiro de resultados produzido durante o ensaio, que será tratado à posteriori. No final deve-se verificar o fecho do abastecimento do ar e azoto comprimidos e desligar todos os equipamentos eléctricos, o que é garantido pelo interruptor geral do quadro.

CAPÍTULO 4.

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

O rigor e qualidade de um trabalho experimental em muito dependem dos procedimentos e técnicas analíticas empregues na sua execução. A correcta aplicação destes procedimentos poderá ditar a credibilidade científica de um determinado trabalho experimental, a qual é geralmente quantificada pela repetibilidade e aplicabilidade dos seus resultados. Com base neste pressuposto, foram desenvolvidas ou adaptadas várias técnicas analíticas e elaborados diversos procedimentos utilizados no tratamento e análise de amostras que serão descritos neste capítulo.

4.1. Técnicas de amostragem	73
4.2. Técnicas de análise química	75
4.2.1. Caracterização da fase aquosa	75
4.2.1.1. Repetibilidade dos métodos de caracterização química da fase aquosa	76
4.2.2. Caracterização da fase orgânica	78
4.3. Referências	80

4.1. Técnicas de amostragem

Num trabalho de índole experimental para se obterem resultados fiáveis e reprodutíveis é necessário que as amostras recolhidas caracterizem efectivamente a composição das misturas no interior do reactor. Sendo a reacção de nitração relativamente rápida, surgiu a necessidade de desenvolver um método de amostragem que garantisse o término da reacção logo após a recolha das amostras. Somente desta forma se garante que a amostra represente de facto a composição no interior do reactor. Processando-se esta reacção a elevada temperatura, superior a 100 °C, um rápido arrefecimento garantirá a sua extinção. Por outro lado, sendo esta reacção heterogénea, a decantação rápida de fases contribui no mesmo sentido. Tendo em conta estes dois factores, desenvolveu-se um método de recolha de amostras que assegura o seu rápido arrefecimento e a separação de fases. Com um dia de antecedência em relação aos ensaios, de forma a garantir o seu arrefecimento efectivo, frascos de vidro de aproximadamente 150 ml são preparados como a seguir se indica. Colocam-se no frasco pequenas esferas de vidro com cerca de 4 mm de diâmetro, também designadas por *ballotínies*, até cerca de metade do seu volume. O frasco é inertizado com azoto, enrosca-se a tampa e coloca-se no congelador a cerca de -18 °C. Antes do início do ensaio são transferidos para um frigorífico próximo da unidade piloto, onde se mantêm a uma temperatura próxima de 0 °C. Minutos antes da recolha das amostras, os frascos são colocados num banho de água e gelo próximos da instalação. No momento exacto, retiram-se do banho, desenroscam-se e acoplam-se à tampa existente na saída das válvulas de amostragem, abrindo-se a válvula para recolha da amostra. Fecha-se o frasco e coloca-se no banho de gelo, sendo imediatamente visível o início da separação de fases. As amostras de ácido misto são também recolhidas nestes frascos, embora neste caso seja apenas necessário assegurar o rápido arrefecimento das amostras por questões de segurança. Previamente à amostragem, as tubagens das linhas de saída dos reactores são purgadas para um reservatório de vidro, para que vestígios da amostra anterior não contaminem a actual.

A utilização das *ballotínies* conduz a um mais rápido arrefecimento do que aconteceria se a mistura líquida fosse apenas colocada num frasco. Tal facto deve-se à existência de uma maior massa sólida a baixa temperatura, com geometria que confere uma elevada área de transferência de calor para o líquido envolvente. Testes realizados com este procedimento, mas utilizando água à temperatura de ebulição em vez de amostra reaccional, mostram o rápido arrefecimento obtido com este sistema, como é possível observar no registo da Figura 4.1. Introduzindo, aos 2,75 min, água em ebulição nos frascos previamente preparados, a temperatura no seu interior sobe rapidamente até cerca de 52 °C, sem que no entanto se aproxime da temperatura de ebulição da água, para rapidamente voltar a descer. Passados 3 minutos a temperatura é já inferior a 20 °C, continuando o arrefecimento até valores da

ordem dos 5 °C. Nesta gama de temperaturas fica assegurada a extinção da reacção no caso do arrefecimento de amostras reagentes.

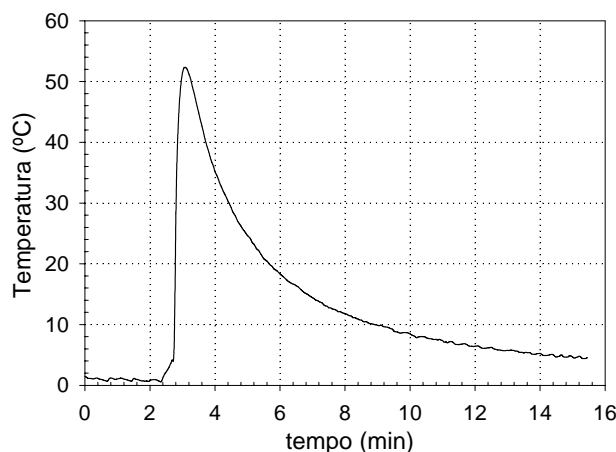


Figura 4.1. Perfil de temperatura obtido num frasco com *ballotines*.

Dada a perigosidade destes reagentes, todo o seu manuseamento é efectuado com equipamento de segurança apropriado (*vide* Apêndice C), sendo as amostras colocadas numa hote com ventilação forçada após a sua recolha. Todo o processo de separação de fases e acondicionamento de amostras e respectivos resíduos é realizado nessa mesma hote. A separação de fases pode ser efectuada directamente nos frascos, ou transferindo as amostras para ampolas de decantação, quando o volume de fase orgânica recolhida é pequeno. Para se garantir uma completa decantação de fases, que se atinge quando a fase aquosa fica translúcida, as amostras permanecem em repouso cerca de 12 a 15 horas antes da separação. Por norma, os ensaios são concluídos ao fim do dia e as amostras são separadas na manhã seguinte. A etapa de separação é realizada recolhendo a fase superior, a fase orgânica, para um *vial* de 8 ml com a ajuda de uma pipeta micrométrica *Volac*. A quantidade recolhida varia consoante o tipo de ensaio realizado, atingindo em média 4-5 ml de amostra orgânica. Porém, a recolha de 2-3 ml é suficiente para caracterizar a fase orgânica. Caso não sejam analisadas brevemente, as amostras deverão ser colocadas no frigorífico. A fase aquosa é transferida com uma pipeta ou seringa para um frasco limpo, tendo o cuidado de não arrastar a fase orgânica que permanece na interface. Se tal acontecer, esta deve ser retirada com a ajuda de uma seringa. Todos os resíduos das experiências e separação de fases são devidamente acondicionados em reservatórios de PEHD para posterior envio para tratamento ou eliminação na Quimigal. Os frascos de amostras e as *ballotines* são submetidos a várias lavagens com água a ferver. Os frascos que estiveram em contacto com a fase orgânica são passados previamente por metanol, ou por uma mistura de metanol e água, para mais facilmente dissolver os resíduos orgânicos, sendo posteriormente lavados com água quente.

4.2. Técnicas de análise química

Os diferentes equipamentos e técnicas de análise empregues neste trabalho são aqui sucintamente apresentados e descritos, sendo feita distinção entre a fase aquosa e a fase orgânica. As análises à fase aquosa permitem determinar a concentração dos ácidos nítrico e sulfúrico; a caracterização da fase orgânica consiste na quantificação da composição em benzeno, nitrobenzeno e nitrofenóis.

4.2.1. Caracterização da fase aquosa

A caracterização química do ácido misto e da fase aquosa da mistura reagente engloba a determinação da acidez total, o teor de ácido nítrico e o teor de ácido sulfúrico. As análises à fase ácida são realizadas num titulador automático *Titrino 736 GP* da *Metrohm* (Figura 4.2), que permite efectuar a titulação das amostras automaticamente consoante o método definido pelo utilizador. Este equipamento permite obter uma importante fiabilidade nos resultados produzidos.

A determinação do teor total de ácido baseia-se numa titulação potenciométrica com uma solução de hidróxido de sódio de aproximadamente 1 M aferida com biftalato de potássio previamente seco. Este método foi empregue por outros investigadores (McKinley e White, 1944; Marziano *et al.*, 1977; Modak e Juvekar, 1995) e revela-se bastante fiável na determinação da acidez total da fase aquosa. De acordo com o método empregue, todo o ácido existente na fase aquosa é considerado como ácido sulfúrico, sendo a acidez total expressa em gramas de H_2SO_4 por grama de fase



Figura 4.2. *Titrino 736 GP* da *Metrohm*.

aquosa. Por sua vez, o teor de ácido nítrico, representado por g de HNO_3 /g de fase aquosa, é avaliado por titulação biamperométrica utilizando uma solução de sulfato ferroso num meio de ácido sulfúrico forte. Este método foi desenvolvido por Barduhn e Kobe (1956), sendo aplicado por outros autores (Giles *et al.*, 1976; Modak e Juvekar, 1995); todavia, o método foi aperfeiçoado no que respeita ao excesso de ácido sulfúrico utilizado face à concentração de ácido nítrico presente na amostra. Estes resultados e todos os procedimentos de preparação de amostras, aferição de soluções e cuidados gerais são descritos no Apêndice E.

O teor em ácido sulfúrico, expresso em g de H_2SO_4 /g de fase aquosa, é determinado com base na diferença entre a acidez total e o teor em ácido nítrico nas amostras, convertendo este para uma base de massa de H_2SO_4 , como a seguir se indica:

$$\text{Teor em } H_2SO_4 = \text{Acidez total} - \text{Teor em } HNO_3 \times \frac{M_{H_2SO_4}}{M_{HNO_3}}$$

No sentido de avaliar o efeito da corrosão do ácido sulfúrico nos tanques de armazenagem, que origina a presença de metais, p.e. ferro, níquel, cobre, chumbo e zinco, foram analisadas, por absorção atômica, amostras recolhidas em diferentes pontos da instalação. Para concentrações de H_2SO_4 superiores a 90 %, o efeito de corrosão é mínimo, assumindo valores mais preocupantes abaixo dos 90 % de concentração. Assim, o H_2SO_4 passou a ser colocado na instalação apenas aquando da realização dos ensaios experimentais, sendo retirado imediatamente após. Este procedimento permitiu reduzir consideravelmente as diferenças nas quantidades de metais no ácido antes e após o contacto com a instalação.

4.2.1.1. Repetibilidade dos métodos de caracterização química da fase aquosa

Com o intuito de estimar o erro associado a cada um dos métodos analíticos, foram realizados estudos de repetibilidade para cada uma das técnicas utilizadas na caracterização da fase aquosa; os resultados foram tratados com o programa *STATISTICA 6*. A determinação do erro associado a cada método é essencial na exactidão e qualidade dos resultados obtidos.

Repetibilidade na determinação da acidez total

O erro associado a esta técnica analítica foi determinado recorrendo a um conjunto de 14 ensaios de repetibilidade realizados com uma amostra sintética de ácido misto. Os resultados obtidos estão condensados na Figura 4.3, sendo os parâmetros estatísticos correspondentes indicados na Tabela 4.1.

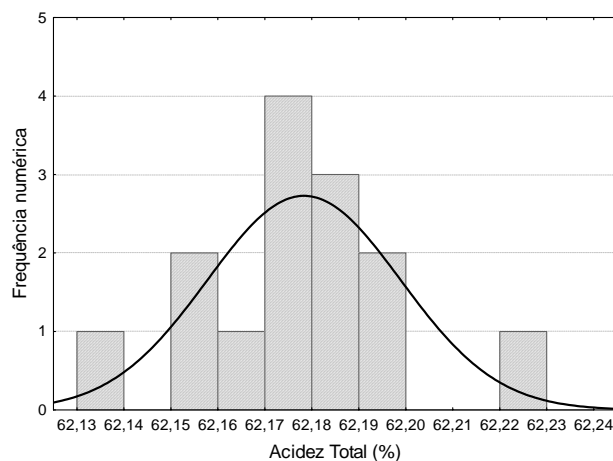


Figura 4.3. Histograma e distribuição de probabilidade normal da acidez total.

Tabela 4.1. Parâmetros estatísticos obtidos no estudo de repetibilidade na determinação da acidez total.

Número de observações	14
Média	62,1781 %
Intervalo de confiança a 95 %	62,1663 – 62,1899 %
Desvio padrão	0,0205 %

Repetibilidade na determinação do teor de ácido nítrico

O erro associado à determinação do teor de ácido nítrico foi determinado a dois níveis diferentes de concentração, uma vez que como se pode observar na Tabela E.1 do Apêndice E, as condições de análise variam consoante a gama de concentração de ácido nítrico existente no ácido misto. Assim sendo, ilustra-se nesta secção o estudo de repetibilidade para duas amostras com uma concentração média de 0,5342 % e de 4,8102 %, respectivamente. No patamar mais baixo de concentração foi utilizado um total de 15 réplicas, ao passo que para o valor superior esse número foi de 18 ensaios, sendo os resultados obtidos apresentados nas Tabelas 4.2 e 4.3 e nas Figuras 4.4 e 4.5.

Tabela 4.2. Parâmetros estatísticos obtidos no estudo de repetibilidade na determinação do teor de ácido nítrico para uma concentração próxima dos 0,5 %.

Número de observações	15
Média	0,5342 %
Intervalo de confiança a 95 %	0,5210 – 0,5475 %
Desvio padrão	0,0239 %

Tabela 4.3. Parâmetros estatísticos obtidos no estudo de repetibilidade na determinação do teor de ácido nítrico para uma concentração próxima dos 5 %.

Número de observações	18
Média	4,8102 %
Intervalo de confiança a 95 %	4,7895 – 4,8309 %
Desvio padrão	0,0416 %

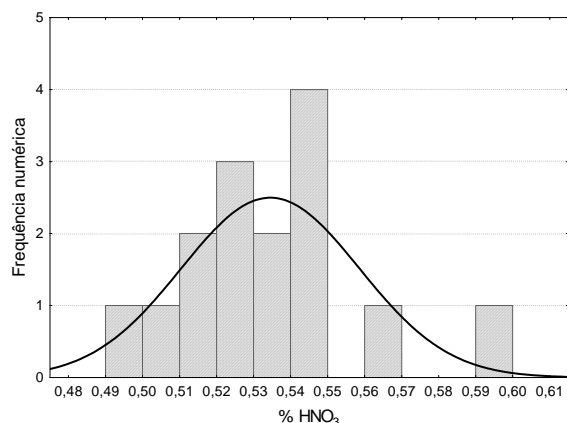


Figura 4.4. Histograma e distribuição de probabilidade normal do teor de ácido nítrico para uma concentração próxima dos 0,5 % em ácido misto.

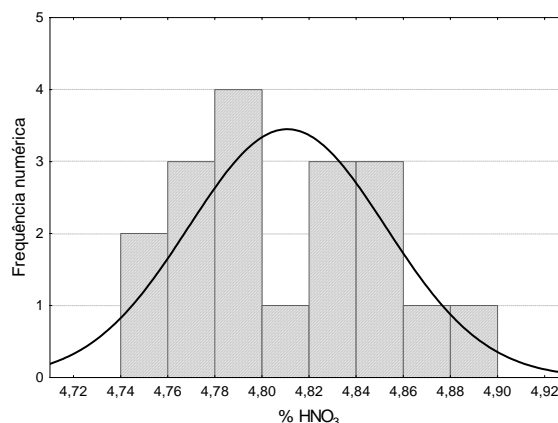


Figura 4.5. Histograma e distribuição de probabilidade normal do teor de ácido nítrico para uma concentração próxima dos 5 % em ácido misto.

4.2.2. Caracterização da fase orgânica

As análises à fase orgânica recorreram a cromatografia gasosa (GC) na determinação do teor em benzeno e nitrobenzeno e a cromatografia líquida de alta performance (HPLC) na determinação do teor de nitrofenóis (NFs). As fracções mássicas de benzeno e MNB na fase orgânica são determinadas num cromatógrafo gasoso 9001 da *Tremetrics* (Figura 4.6), utilizando um detector do tipo μ Gold *Flame Ionization Detector* (FID) e recorrendo a um programa específico de temperaturas definido pelo utilizador (*vide* Apêndice F). Uma coluna DB-1 de enchimento de sílica gel *J & W Scientific* de 30 metros de comprimento e 0,32 mm de diâmetro, com um filme 3 μ m, é utilizada em conjunto com os seguintes gases de operação para cromatografia: azoto, ar, hidrogénio e hélio. O método aplicado foi desenvolvido especificamente para as amostras em questão, tendo obviamente sofrido um processo evolutivo até ao procedimento aqui demonstrado e descrito em maior pormenor no Apêndice F. As amostras orgânicas são previamente diluídas em metanol, utilizando tolueno como padrão interno, o que aumenta consideravelmente a reprodutibilidade dos resultados. Vários padrões sintéticos são preparados com esta técnica para a calibração prévia do aparelho. Os cromatogramas obtidos permitem identificar os picos relativos ao metanol, benzeno, tolueno e MNB, sendo também detectado o dinitrobenzeno, caso este esteja presente na amostra.



Figura 4.6. Cromatógrafo Gasoso 9001 da Tremetrics.

A quantificação da fracção mássica de produtos secundários, dinitrofenol (DNF) e trinitrofenol (TNF), é expressa em ppm e efectuada recorrendo a um aparelho de HPLC da *Knauer* (Figura 4.7) com uma bomba de alta pressão do tipo K-1001 e um detector de ultravioleta (UV) do tipo K-2501. Para efectuar a separação dos diferentes compostos é utilizada uma coluna da *Teknokroma*, referência TR-015353 100 C18 5 μ m, com as dimensões de 25x0,4 cm, num forno *Eldex* de controlo de temperatura. A preparação das amostras consiste na extracção alcalina dos nitrofenóis da fase orgânica, que são diluídos em água ultra-pura, sendo adicionado fenol como padrão interno. À semelhança da técnica utilizada na quantificação da composição das amostras de GC, a utilização do padrão interno permitiu um melhoramento substancial do rigor na quantificação dos nitrofenóis produzidos durante a reacção. Foram preparadas soluções padrão com diferentes concentrações de DNF e TNF e a mesma quantidade de fenol. Estes

padrões são preparados em MNB e submetidos a extracção alcalina com NaOH 1 M, seguindo o procedimento adoptado para a preparação das amostras da fase orgânica da mistura reagente. Apesar da extracção dos nitrofenóis em meio alcalino ser elevada,



Figura 4.7. Cromatógrafo de HPLC da Knauer.

esta poderá não ser completa. Contudo, uma vez que as amostras e os padrões são submetidos ao mesmo processo de extracção, a correcta quantificação destes compostos não está dependente da extensão deste processo.

Os cromatogramas permitem quantificar o fenol, o dinitrofenol e o trinitrofenol através da área dos picos obtidos. Devido à solubilidade do benzeno e MNB na fase aquosa durante a etapa de extracção, também estão presentes nos cromatogramas picos relativos a estes compostos. No entanto, dada a sua baixa solubilidade, esses compostos não são quantificados nesta análise, mas sim pela técnica de GC anteriormente descrita.

O eluente utilizado, com um caudal de 1,1 ml/min e uma temperatura de 40°C, consiste numa mistura de 1:1 de metanol HPLC *Gradiente Grade* com água ultra-pura, a que se adiciona cerca de 9 ml de par iónico *PIC A* da *Waters* por litro de solução. A adição do par iónico origina a formação de um complexo com o TNF em solução, de que depende o tempo de retenção e a identificação deste composto. A absorção dos nitrofenóis na zona do ultra-violeta foi testada, sendo possível identificar os dois nitrofenóis no comprimento de onda de 360 nm de uma forma equitativa.

Os dois aparelhos de cromatografia estão ligados a uma placa de aquisição de dados e a um computador, sendo os cromatogramas processados por um programa da *GRAMS/386 for Chromatography*. Estes resultados e todos os procedimentos de preparação de amostras e padrões, condições de análise e cuidados gerais estão descritos no Apêndice F.

4.3. Referências

- Barduhn, A. J. e Kobe, K. A. (1956). Toluene nitration kinetics. *Industrial and Engineering Chemistry*, 48(8), 1305-1315.
- Giles, J., Hanson, C. e Ismail, H, A. M. (1976). A model for rate of nitration of toluene under heterogeneous conditions. In *Industrial and laboratorial nitrations*; Albright, L. F.; Hanson, C., Eds.; Washington: ACS Symposium Series, pp 190-209.
- Marziano, N. C., Zingales, A. e Ferlito, V. (1977). A reinvestigation of nitration in aqueous sulfuric acid of benzene and halogenobenzenes. *J. Org. Chem.*, 42(14), 2511-2513.
- McKinley, C. e White, R. R. (1944). The rate of nitration of toluene with mixed acid. *AIChE Transactions*, 40, 143-175.
- Modak, S. Y. e Juvekar, V. A. (1995). Role of interfacial reaction in heterogeneous aromatic nitration. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34, 4297-4309.

CAPÍTULO 5.

DETERMINAÇÃO DA ÁREA INTERFACIAL EM SISTEMAS LÍQUIDO-LÍQUIDO

Neste capítulo foi utilizado um método químico envolvendo um sistema reagente heterogêneo líquido-líquido para estudar a área interfacial efectiva formada no reactor piloto. O sistema químico seleccionado foi utilizado em diversas séries de experiências numa célula de mistura de área interfacial constante e no reactor piloto, permitindo determinar o termo específico de extracção e a área interfacial efectiva do reactor. A área interfacial foi correlacionada com a fracção de fase dispersa e o número de Weber através de um novo modelo empírico aqui proposto, que permitiu determinar a área interfacial em regime de transição e escoamento turbulento. Da comparação com o modelo clássico é de realçar a acrescida performance do novo modelo, especialmente na zona onde o regime turbulento não se encontra perfeitamente desenvolvido.

A importância deste estudo traduz-se na obtenção de uma ferramenta para a estimativa da área interfacial no reactor da unidade piloto, parâmetro fundamental na aplicação dos modelos mecanísticos à nitração do benzeno.

5.1. Introdução	83
5.2. O Método Químico	87
5.2.1. A teoria	87
5.2.2. Selecção de um sistema reaccional adequado à aplicação do método químico	88
5.2.3. Determinação do termo específico de extracção	90
5.3. Determinação da área interfacial no reactor piloto	92
5.3.1. Procedimento experimental	92
5.3.2. Influência do modo de operação	94
5.3.3. Área interfacial e diâmetro das gotículas	94
5.3.4. Modelo para o cálculo do diâmetro médio de Sauter	97
5.3.5. Influência da fracção de fase dispersa	100
5.4. Conclusões	102
5.5. Nomenclatura	104
5.6. Referências	105

5.1. Introdução

A determinação da área interfacial específica de um reactor, dum sistema reaccional, ou simplesmente de um sistema de separação e/ou extracção onde ocorra ou não uma reacção química heterogénea tipo líquido-líquido ou gás-líquido, é de extrema importância no projecto e optimização de processos heterogéneos industriais. Uma grande maioria destes processos, independentemente de serem descontínuos, semi-descontínuos ou contínuos, faz uso de reacções químicas heterogéneas cuja cinética é influenciada pelos fenómenos de transferência de massa, sendo desta forma possível perceber a importância de uma correcta determinação da área interfacial efectiva de um sistema de reacção e/ou extracção. No entanto, o conhecimento actual neste domínio é ainda muito limitado, restringindo-se a sistemas bem estudados, na sua maioria laboratoriais, sendo ainda difícil a sua extrapolação e *scale-up* para outras situações.

Um exemplo concreto da importância deste parâmetro regista-se na nitracção adiabática do benzeno sob condições operatórias industriais, onde a cinética global do processo é fortemente dependente da cinética intrínseca e dos fenómenos de transferência de massa, que são claramente influenciados pela área interfacial disponível no sistema.

Apesar da área interfacial ser de difícil quantificação, a ciência e a engenharia conseguiram estipular e desenvolver vários métodos para a sua determinação, que se dividem em dois grandes grupos: físicos e químicos. Os primeiros fazem unicamente uso das propriedades físicas da mistura, enquanto que os últimos são baseados em medições do processo físico de transferência de massa ou de uma reacção química concomitante (Cieszkowski e Dylag, 1994). As técnicas utilizadas pelos métodos físicos são variadas e vão desde técnicas ópticas e de imagem, como o laser e a fotografia holográfica, a técnicas de radioisótopos e de resistência electrolítica, entre outras (Cieszkowski e Dylag, 1994). Exemplos práticos destas aplicações podem ser encontrados na literatura, como é o caso de Vermeulen *et al.* (1955), Eckert *et al.* (1985), Balmelli *et al.* (2000) e Desnoyer *et al.* (2003). De acordo com Westerterp *et al.* (1963), estes métodos determinam valores locais da área interfacial, os quais não podem ser representativos da globalidade do sistema. Na maioria das técnicas de aplicação destes métodos é necessário introduzir equipamento adicional no sistema num procedimento invasivo, ou fazer circular a mistura numa câmara específica no exterior do sistema para medir a área ou o tamanho das gotículas da dispersão. Em geral, esta limitação introduz perturbações ao normal funcionamento e escoamento do sistema, que se podem repercutir numa alteração da área interfacial real afectando a sua medição.

Westerterp *et al.* (1963) foram os primeiros a desenvolver o método químico para quantificar a área interfacial num sistema gás-líquido e a estipular os seus pressupostos. Esta técnica consiste em seguir

a extracção de um composto de uma fase para outra, a qual é acompanhada de uma reacção química rápida e irreversível de primeira ou pseudo-primeira ordem, permitindo quantificar a área interfacial através da transferência de massa entre fases. Em 1966 Nanda e Sharma adaptaram esta técnica aos sistemas líquido-líquido com sucesso e, desde então, vários autores (Zaldivar *et al.*, 1996; Vázquez *et al.*, 2000; van-Woezik e Westerterp, 2000) usaram este procedimento para determinar a área interfacial em sistemas gás-líquido e líquido-líquido. Segundo Cieszkowski e Dylag (1994), os métodos químicos podem ainda ser divididos em duas categorias: os que permitem determinar a área interfacial (*a per si*) e os que obtêm a conjugação da área interfacial com o coeficiente de transferência de massa ($k_L a$). No entanto, obter a área interfacial independente de qualquer outro factor, apesar de mais difícil é mais interessante, pois permite a sua utilização em sistemas cujos compostos possuam diferentes coeficientes de transferência de massa, o que não é possível no caso da segunda categoria.

Além das diferenças descritas entre os métodos físicos e químicos, estes últimos permitem obter valores globais da área interfacial de um reactor ou sistema sem a introdução de equipamento adicional, ao passo que os métodos físicos conduzem apenas a valores locais da área interfacial (Westerterp *et al.*, 1963). Uma vantagem dos métodos físicos consiste na possibilidade de se obter uma distribuição de tamanhos das gotículas dispersas e uma contagem do número de gotículas, o que não é de todo possível com os métodos químicos. No entanto, para o âmbito deste trabalho é mais importante conhecer o valor global da área interfacial do reactor, atribuindo às gotículas um tamanho médio designado por diâmetro médio de Sauter (d_{32}), do que conhecer a distribuição de diâmetros das gotículas num dado local do reactor, sem que isso permita uma imagem global de todo o sistema, pelo que foi seleccionado um método químico.

É do conhecimento geral que a área interfacial depende de um largo número de parâmetros, incluindo as condições de mistura. Inúmeros estudos e correlações relacionando as características físicas, químicas e mecânicas destes sistemas têm sido publicados (*vide* Fernandes e Sharma, 1967; Coualaloglou e Tavlarides, 1976; Godfrey *et al.*, 1989). No entanto, os resultados recolhidos não podem ser considerados como conclusivos, uma vez que se contradizem frequentemente, não sendo possível generalizar um determinado conceito ou comportamento para todo o tipo de sistemas.

A área interfacial pode ser calculada através da Equação 5.1, a qual relaciona a fracção volumétrica de fase dispersa ou *hold-up* (ε) com o diâmetro médio de Sauter (d_{32}) das gotículas dispersas,

$$a = \frac{6\varepsilon}{d_{32}}. \quad (5.1)$$

Existem várias formas de correlacionar o diâmetro de Sauter com as restantes propriedades da mistura (Godfrey *et al.*, 1989); no entanto, a forma mais utilizada é uma correlação semi-empírica que usa o número de Weber (We) elevado a um expoente que normalmente toma o valor de $-0,6$, sendo função

linear da fracção de *hold-up* (ε). A Equação 5.2 representa essa correlação, onde A e B são parâmetros ajustáveis e D é o diâmetro do agitador.

$$\frac{d_{32}}{D} = A(1 + B\varepsilon)We^{-0,6}. \quad (5.2)$$

De acordo com Fernandes e Sharma (1967) e Godfrey *et al.* (1989) o expoente do número de Weber pode assumir valores bastante díspares consoante o tipo de sistema e de dispersão em estudo. Estas diferenças estão geralmente associadas ao facto de a maioria dos fenómenos envolvidos na formação das gotículas não serem ainda completamente compreendidos, nomeadamente no que diz respeito aos fenómenos de desagregação e coalescência (Ribeiro *et al.*, 1997, Balmelli *et al.*, 2000 e Lasheras *et al.*, 2002). Factores como o regime de escoamento predominante no reactor, a potência dissipada pelo agitador e as propriedades físicas da mistura, entre estas a viscosidade, são também importantes e condicionam a formação de dispersões. Para velocidades de agitação baixas, a Equação 5.2 não prevê correctamente o tamanho médio das gotículas formadas e o expoente do número de Weber depende da gama de condições de mistura utilizada (Fernandes e Sharma, 1967). Assim, esta equação deverá apenas ser utilizada numa gama de agitação onde as condições de completa turbulência estão estabelecidas, sendo uma das suas maiores limitações a incapacidade de prever correctamente a área interfacial gerada a baixas velocidades de agitação, onde o regime de escoamento transiente entre o regime laminar e turbulento prevalece. Quando a velocidade de agitação é elevada e o regime turbulento se encontra indubitavelmente estabelecido, a Equação 5.2 conduz a resultados satisfatórios (van-Woezik e Westerterp, 2000).

Baseando-se em princípios químicos e operando em regime laminar, Starks (1999) desenvolveu uma equação teórica capaz de prever os diâmetros das gotículas dispersas nesse regime. Esta equação não possui parâmetros ajustáveis e foi obtida num reactor sem chicanas. Este facto limita a sua aplicabilidade a outros sistemas e à prática industrial, uma vez que a maioria desses reactores possui chicanas para promover turbulência mesmo na gama de baixas velocidades de agitação. Starks (1999) utilizou os resultados experimentais obtidos por Vermeulen *et al.* (1955) para validar a sua expressão, tendo obtido erros médios de aproximadamente 23 %, o que pode ser considerado bastante aceitável considerando os pressupostos do seu trabalho.

Tendo como objectivo a análise sistemática e generalizada da formação da área interfacial em sistemas líquido-líquido agitados, Eckert *et al.* (1985) conduziram um estudo que pretendia identificar todas as variáveis influentes na formação da área interfacial e definir uma expressão que permitisse efectuar *scale-up* e quantificar a área interfacial em sistemas novos e diferentes, sem para isso ser necessário realizar ensaios experimentais. Eckert *et al.* (1985) demonstraram que esta variável dependia de sete parâmetros que podiam ser agrupados em três diferentes categorias: composição do sistema,

propriedades dos fluidos e condições mecânicas. Estes autores obtiveram uma primeira equação empírica que dependia de 17 termos, os quais foram posteriormente reduzidos a oito para permitir simplificar a sua aplicação. Apesar do esforço, Eckert *et al.* (1985) não conseguiram melhores resultados do que os obtidos pela Equação 5.2, residindo a sua maior contribuição no facto de terem identificado interações entre as diferentes propriedades e na capacidade de prever a área interfacial em novos sistemas, o que não era possível com as equações anteriores. Em 1995, am Ende *et al.* aplicaram um método químico ao estudo da área interfacial em dispersões de ácido sulfúrico e hidrocarbonetos utilizando dois reactores: um reactor fortemente agitado para promover a dispersão e outro com área interfacial constante, também designado por célula de mistura, que possui apenas uma ligeira agitação para auxiliar a extracção entre fases. Estes autores concluíram que a área interfacial além de ser dependente da fracção de fase dispersa, da composição do ácido, da velocidade de agitação e da temperatura, atinge um máximo que depende da fracção de fase dispersa, não sendo sempre crescente com esta fracção, como se poderia pensar. O trabalho destes autores foi complementado com análise de imagem, onde registaram a ocorrência de uma distribuição bimodal dos diâmetros das gotículas dispersas, o que também foi observado por Desnoyer *et al.* (2003) em sistemas com elevada fracção de fase dispersa. Este trabalho recente afirma que o expoente do número de Weber na Equação 5.2 é uma função decrescente da fracção de *hold-up*. A influência das dimensões do reactor no diâmetro das gotículas não é contabilizada na Equação 5.2; no entanto, Fernandes e Sharma (1967) e Baldyga *et al.* (2001) registaram a sua influência nos seus estudos sobre os efeitos de *scale-up* nas dispersões. De acordo com Podgórska e Baldyga (2001) existem diferentes critérios de *scale-up*, o que por si só explica a dificuldade e a complexidade na previsão da área interfacial em novos sistemas.

Os estudos realizados até à data permitem concluir que os fenómenos envolvidos nestes processos são tão complexos que um estudo teórico rigoroso e completo se torna praticamente impossível, sendo bastante difícil extrapolar conclusões e resultados entre diferentes sistemas e escalas dimensionais. Desta forma, sempre que não existam dados acerca da área interfacial de um dado sistema é aconselhável realizar um estudo experimental empregando um método químico ou físico, ou mesmo uma conjugação de ambos, para obter essa informação. Apesar das limitações da correlação clássica do diâmetro de Sauter com o número de Weber, esta continua a ser aplicada nos dias de hoje com relativo bom desempenho, como são exemplo os trabalhos de Zaldivar *et al.* (1996) e van-Woezik e Westerterp (2000). No entanto há que limitar a utilização desta correlação a condições de escoamento turbulento perfeitamente desenvolvido, sob a pena de se obterem resultados com erros significativos.

O principal objectivo deste capítulo é o estudo dos parâmetros que mais influenciam a área interfacial no reactor contínuo agitado da instalação piloto, assim como o desenvolvimento de um novo modelo

capaz de prever a área interfacial num sistema onde o escoamento turbulento possa não estar completamente desenvolvido.

5.2. O Método Químico

5.2.1. A teoria

O método químico utilizado neste estudo foi enunciado por Westerterp *et al.* (1963) para sistemas gás-líquido, tendo sido posteriormente adaptado por Nanda e Sharma (1966) para sistemas líquido-líquido. O método consiste em determinar a área interfacial de um dado sistema através da quantificação da extracção de um reagente A da fase orgânica dispersa para a fase aquosa contínua, onde reage com B . A reacção é extremamente rápida e irreversível e ocorre apenas numa das fases. Na fase não reagente, A está misturado com um solvente inerte, o qual não se difunde para a fase reagente. Na fase reagente, B encontra-se em grande excesso face a A , não sendo transferido para a fase inerte. Para abreviar, esta extracção seguida de reacção química passa a ser referida apenas por extracção.

A aplicação deste método para determinar a área interfacial em qualquer sistema ou reactor requer um balanço mássico ao reagente A a extrair. Considerando um reactor contínuo agitado em estado estacionário, um balanço mássico ao reagente A na fase orgânica conduz à Equação 5.3, onde F_A^{in} e F_A^{out} são os caudais molares de A na fase orgânica à entrada e à saída do reactor e a é a área interfacial. O fluxo molar de A entre fases e o volume do reactor são representados por J_A e V , respectivamente.

$$0 = F_A^{in} - F_A^{out} - a J_A V . \quad (5.3)$$

Os caudais molares e o volume do reactor são medidos, no entanto, além da área interfacial, também o fluxo molar é desconhecido e não pode ser obtido directamente dos dados experimentais recolhidos, sendo necessário recorrer a experiências auxiliares para o determinar. De acordo com Zaldivar *et al.* (1996), o fluxo molar de A para a fase aquosa é independente da hidrodinâmica do sistema, sendo apenas dependente das propriedades físico-químicas da mistura reagente. Para o tipo de reacção em causa este fluxo é determinado pela Equação 5.4, onde $C_{A,aq}^i$ representa a concentração de A na interface que pode ser calculada através do produto do coeficiente de distribuição do componente A entre fases (m) e a concentração de A na fase orgânica. O grande excesso de B na fase aquosa face à concentração de A nessa fase permite considerar a reacção de pseudo-primeira ordem, onde a constante cinética (k) é o produto da constante cinética da reacção de segunda ordem pela concentração de B e D_A é o coeficiente de difusão da espécie A na fase aquosa.

$$J_A = C_{A,aq}^i \sqrt{k D_A} = m_A C_{A,org} \sqrt{k D_A} \quad (5.4)$$

Como, de acordo com Zaldivar *et al.* (1996), J_A depende apenas do sistema químico em estudo, pode-se utilizar um reactor com área interfacial constante e conhecida para, por intermédio de um balanço mássico, determinar o termo específico de extracção $m_A \sqrt{k D_A}$ do sistema seleccionado. Uma vez conhecido este termo é possível determinar a área interfacial efectiva em qualquer tipo de equipamento onde se processe esta mistura heterogénea líquido-líquido, seja no reactor contínuo agitado aqui estudado, mas também num reactor tubular, numa coluna de extracção ou em sistemas mais complexos como colunas de misturadores estáticos (*static mixers*) ou ainda em sistemas conjugados, desde que os requisitos do método químico descritos na secção seguinte permaneçam válidos.

Conjugando as Equações 5.3 e 5.4 é possível explicitar na Equação 5.5 a área interfacial efectiva do sistema em estudo em função de dados conhecidos ou determinados através de experiências paralelas:

$$a = \frac{F_A^{in} - F_A^{out}}{m_A \sqrt{k D_A} C_{A,org}^{out} V} \quad (5.5)$$

5.2.2. Selecção de um sistema reagente adequado à aplicação do método químico

Nem todos os reagentes ou sistemas reagentes satisfazem os requisitos do método químico. De acordo com Zaldivar *et al.* (1996) e van-Woezik e Westerterp (2000) a Equação 5.4 será válida e poderá ser aplicada apenas se as seguintes condições forem verificadas:

- A reacção é tão rápida que o reagente *A* não atinge o *bulk* da fase aquosa, reagindo com *B* na interface. No entanto, a solubilidade de *A* na fase aquosa deve ser muito baixa, pelo que as limitações à transferência de massa na fase orgânica podem ser desprezadas.
- A concentração de *B* na fase aquosa (*bulk* e interface) pode ser considerada constante durante o processo, conduzindo a uma reacção de pseudo-primeira ordem.

Sankolkar e Sharma (1973) referiram vários sistemas reagentes que podem ser utilizados para executar o método químico, entre os quais a extracção de olefinas para soluções de ácido sulfúrico, seguida de reacção química. Estes autores concluíram que a 30 °C a extracção de diisobutileno (2,4,4-trimetil-2-penteno, aqui referido como DIB-2), diluído em tolueno ou clorobenzeno, para soluções de ácido sulfúrico com concentrações entre os 72 e 77 % (wt) pode ser considerado como um sistema reagente adequado à aplicação do método químico. Sankolkar e Sharma (1973) referem ainda que a solubilidade desta olefina em água é extremamente baixa, o que alarga o leque de líquidos orgânicos

em que pode ser diluída, sem que isso introduza qualquer resistência adicional à transferência de massa na fase orgânica. Se o solvente orgânico não reagir com o ácido sulfúrico, estarão cumpridos os requisitos de aplicação do método químico. A semelhança entre as propriedades físico-químicas da mistura utilizada neste método e as propriedades dos reagentes do processo em estudo é um dos critérios a ter em conta na selecção do sistema reagente. Esta semelhança é bastante importante pois permite assegurar que outros efeitos difíceis de quantificar, como é o caso da coalescência e da agregação de gotículas, tenham um comportamento idêntico aos do processo em estudo, eliminando assim possíveis diferenças adicionais. Ao estudar a nitração do tolueno, Zaldivar *et al.* (1996) introduziram algumas alterações ao sistema reagente utilizado por Sankolkar e Sharma (1973), usando uma mistura de 2,4,4-trimetil-1-penteno (DIB-1) e 2,4,4-trimetil-2-penteno (DIB-2) na proporção 3:1 diluída em tolueno, a qual era extraída a 35 °C para uma solução de ácido sulfúrico a 77 % (wt).

A informação recolhida neste estudo será aplicada à nitração do benzeno usando ácido sulfúrico como catalisador, tendo sido introduzidas algumas alterações ao sistema utilizado por Zaldivar *et al.* (1996) de forma a aumentar a semelhança entre as propriedades físicas de ambos os sistemas, sem com isso condicionar a correcta aplicação do método químico. Assim, foi seleccionada uma mistura de DIB-1 e DIB-2 na proporção 3:1 fornecida pela *Fluka*, a qual foi diluída em benzeno para obter uma concentração molar de 7 %. Os ensaios, isotérmicos, foram conduzidos a 34 °C com ácido sulfúrico a 77,5 % (wt). De acordo com Schiefferle *et al.* (1976) a solubilidade do benzeno na solução de ácido sulfúrico a 34 °C é semelhante à dos compostos sugeridos por Sankolkar e Sharma (1973), sendo da mesma ordem de grandeza do tolueno e do clorobenzeno. A composição da fase orgânica foi analisada por cromatografia gasosa (GC) para seguir a extracção do DIB-1 e DIB-2 da fase orgânica para a fase aquosa, onde estes reagem rapidamente com o ácido sulfúrico (Zaldivar *et al.*, 1996). Um cromatógrafo 9001 da *Tremetrics* com uma coluna de sílica gel DB-1 *J & W* foi utilizado para realizar estas análises.

Gehlawat e Sharma (1968) e Carey (1992) apresentam o mecanismo de reacção destas olefinas com o ácido, que envolve duas etapas. Primeiro ocorre a adição do ácido sulfúrico à olefina, a qual é seguida de uma hidrólise originando o 2,4,4-trimetil-2-pentanol e regenerando o ácido sulfúrico. Estas reacções são extremamente rápidas e considera-se que ocorrem na interface. A adequação deste sistema reaccional e o cumprimento dos requisitos do método químico foram confirmados pelas análises de GC, que registam a presença de 2,4,4-trimetil-2-pentanol, quer nas experiências no reactor de área interfacial constante, quer nos ensaios realizados no reactor piloto. Este composto é um produto da reacção do DIB, o qual é parcialmente solúvel na fase orgânica, e que não seria detectado caso a reacção fosse lenta, quando comparada com a etapa de extracção.

5.2.3. Determinação do termo específico de extracção

A determinação do termo específico de extracção $m_A \sqrt{kD_A}$ decorreu num reactor descontínuo com camisa de termostatização (Figura 5.1), o qual também pode ser designado por célula de mistura. Este reactor sem chicanas (1) possui uma base e um topo em *Teflon* revestido a aço inox, sendo o seu corpo constituído por dois tubos de vidro de borosilicato concêntricos que, devido à diferença de diâmetros, lhe conferem uma camisa de termostatização. A circulação de água nesta camisa, por intermédio de um banho termostático (2), permite controlar a temperatura do processo (3) que, neste estudo, foi de 34 °C. O reactor está equipado com um agitador de duas pás planas ligado a um motor eléctrico com indicação da velocidade de agitação (4). A introdução e remoção de reagentes é efectuada pelo topo através duma tampa amovível, a qual possui quatro acessórios em *PFA* da *Swagelok* que permitem a recolha de amostras (5) e a medição da temperatura no interior do reactor (6). Esta célula de mistura possui uma área interfacial de $A_{cm} = 67,53 \text{ cm}^2$, correspondente à sua área de secção recta. As suas dimensões encontram-se sumariadas na Tabela 5.1.

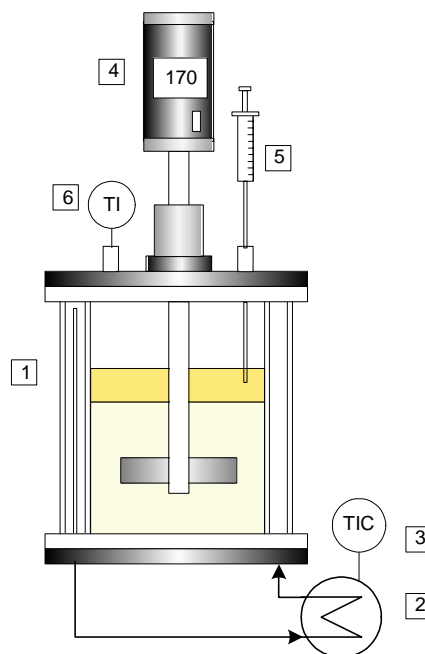


Figura 5.1. Representação esquemática da célula de mistura.

Cada experiência é conduzida durante cerca de 53 horas utilizando 600 ml de fase ácida e 80 ml de fase orgânica, uma vez que estes volumes reduzem a formação de vórtice permitindo que a área interfacial da mistura permaneça inalterável.

Tabela 5.1. Dimensões da célula de mistura.

Diâmetro	9,35 cm
Altura	14,93 cm
Volume	1 025 cm ³
Diâmetro das pás do agitador	3,10 cm
Diâmetro do veio do agitador	1,20 cm

O decréscimo do DIB na fase orgânica é acompanhado retirando pequenas amostras da fase superior, que não ultrapassam 1 ml, e que são de seguida preparadas e analisadas por GC. Esta preparação consiste em diluir a amostra em metanol, numa razão mássica de 1:10, e introduzir uma quantidade fixa e conhecida de tolueno, o qual funciona como padrão interno para esta técnica analítica. O intervalo de recolha de amostras é de pelo menos 7 horas, sendo o volume total de amostras recolhido

sempre inferior a 4 ml, não ultrapassando por isso os 5 % do volume total da fase orgânica, pelo que se pode assumir que o volume desta se mantém constante ao longo de cada ensaio.

Efectuando um balanço mássico ao DIB na fase orgânica na célula de mistura obtém-se a Equação 5.6:

$$V_{org} \frac{dC_{DIB,org}}{dt} = -A_{cm} C_{DIB,org} m_{DIB} \sqrt{k D_{DIB}} \quad (5.6)$$

Da normalização da concentração de DIB em relação à concentração inicial do benzeno e da integração da equação anterior resulta a Equação 5.7,

$$\ln \frac{C_{DIB,org}}{C_{B,org}^0} = \ln \frac{C_{DIB,org}^0}{C_{B,org}^0} - \frac{A_{cm}}{V_{org}} m_{DIB} \sqrt{k D_{DIB}} t \quad (5.7)$$

As concentrações de DIB-1 e DIB-2 medidas e representadas na Figura 5.2 mostram que a extracção destas olefinas é um processo lento. Uma vez que a concentração do DIB-1 é superior à do DIB-2 e por isso mais fácil de medir com rigor, foi decidido calcular o termo específico de extracção com base apenas na extracção do DIB-1 para a fase aquosa. Do ajuste dos pontos experimentais na Figura 5.2 à Equação 5.7 é possível determinar, através do declive da recta, o termo específico de extracção.

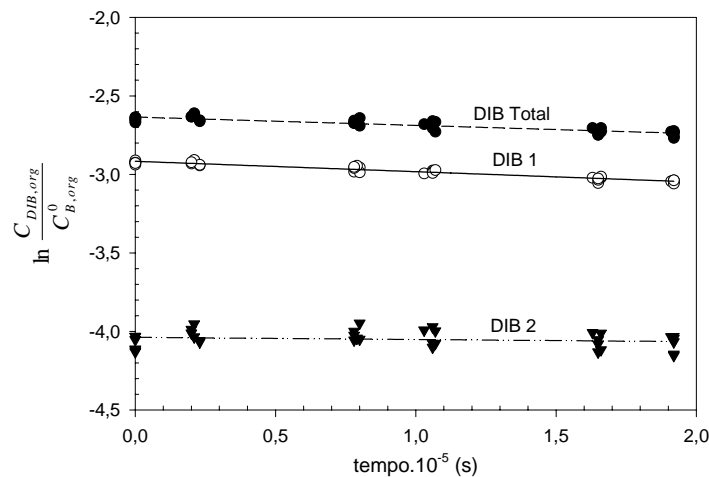


Figura 5.2. Variação da concentração total e parcial dos diisobutilenos na fase orgânica na célula de mistura *versus* tempo.

Com o objectivo de confirmar que o termo de extracção $m_A \sqrt{k D_A}$ é independente da hidrodinâmica do sistema, dependendo apenas das propriedades físico-químicas do sistema reagente, na célula de mistura foram utilizadas diferentes velocidades de agitação sem provocar a formação de vórtice, garantindo que a área interfacial permanecia constante. Na Tabela 5.2 encontram-se sumariados os valores do termo de extracção do DIB-1 obtidos nos diferentes ensaios.

Tabela 5.2. Termos de extracção específicos obtidos a diferentes velocidades de agitação.

Ensaio	N (rpm)	$m_{DIB-1} \sqrt{k D_{DIB-1}} \cdot 10^9 \text{ (m s}^{-1}\text{)}$
A	140	7,81
B	140	8,42
C	170	7,82
D	170	7,41
E	200	7,49
F	230	8,23

Estes resultados confirmam que, para o sistema reagente e nas condições utilizadas, o termo específico de extracção não depende de factores hidrodinâmicos e que as limitações à transferência de massa na fase orgânica podem ser desprezadas. O erro médio relativo obtido é de 3,9 %, o qual pode ser considerado bastante baixo para as condições experimentais em causa e melhor do que o obtido por outros autores para sistemas idênticos (Zaldivar *et al.*, 1996). Estes resultados confirmam a aplicabilidade do método em estudo para determinar a área interfacial e em cálculos subsequentes será utilizado um valor médio do termo de extracção de $m_{DIB-1} \sqrt{k D_{DIB-1}} = 7,86 \pm 0,56 \times 10^{-9} \text{ m s}^{-1}$.

5.3. Determinação da área interfacial no reactor piloto

5.3.1. Procedimento experimental

A instalação piloto utilizada foi descrita no Capítulo 3 e no Apêndice A, mas para a realização deste trabalho foi ligado um banho de termostatização à camisa do reactor de forma a conduzir o processo a temperatura constante. Uma descrição adicional do modo de operação, das características do reactor e dos agitadores utilizados (*vide* Tabela 5.3) pode ser encontrada em Quadros e Baptista (2003).

Tabela 5.3. Características dos agitadores utilizados.

Agitador de 2 pás planas	
Diâmetro do agitador	54,0 mm
Altura das pás	10,7 mm
Agitador de 4 pás planas	
Diâmetro do agitador	50,8 mm
Altura das pás	10,0 mm

Todas estas experiências foram executadas em condições isotérmicas a $34 \pm 0,5^\circ\text{C}$, com ácido sulfúrico a 77,5 % (wt), a que corresponde uma massa volúmica de $1686,8 \text{ kg m}^{-3}$. A tensão interfacial

entre fases para estas condições foi medida com um tensiómetro de anel KSV Sigma 70, tendo sido obtido um valor médio de $16,35 \text{ mN m}^{-1}$.

No início dos ensaios são ligadas as bombas de alimentação, o agitador pneumático e o banho termostático, e aguarda-se até se atingirem perfis constantes dos parâmetros monitorizados – caudais, agitação e temperatura. Os caudais das fases ácida e orgânica são regulados através das bombas de fluxo ajustável de forma a garantir que a fase ácida seja a fase contínua e que seja possível operar nas gamas de fracção de fase dispersa e de tempo de residência (τ) seleccionadas. Estas gamas de operação, assim como a gama de agitação (N) e do número de *Weber*, são apresentadas nas Tabelas 5.4 e 5.5 para os ensaios com os agitadores de 2 e 4 pás.

Tabela 5.4. Condições experimentais dos ensaios com o agitador de 2 pás.

Ensaio	Nº de estados estacionários	ε	N (rpm)	τ (min)	We
1	9	0,061	417 – 1455	3,0	783 – 9559
2	9	0,099	390 – 1458	3,0	687 – 9594
3	7	0,102	378 – 1090	3,0	646 – 5357
4	8	0,118	371 – 1331	6,0	622 – 7993
5	9	0,166	459 – 1431	2,7	950 – 9241

Tabela 5.5. Condições experimentais dos ensaios com o agitador de 4 pás.

Ensaio	Nº de estados estacionários	ε	N (rpm)	τ (min)	We
6	10	0,070	367 – 1464	3,3	507 – 8049
7	10	0,096	370 – 1493	3,4	513 – 8376
8	10	0,102	361 – 1489	3,8	491 – 8324
9	9	0,108	363 – 1287	2,8	494 – 6227
10	9	0,164	370 – 1445	2,7	515 – 7848

Uma vez atingido o estado estacionário, recolhe-se uma amostra à saída do reactor através de uma válvula de amostragem em *PFA* da *Swagelok*. Altera-se a velocidade de agitação para um novo *set point* e para se proceder à recolha de uma nova amostra é necessário aguardar até que seja alcançado um novo estado estacionário, identificado pela constância da temperatura, o que em média leva cerca de 3 a 5 tempos de residência. As amostras recolhidas são deixadas em repouso para separação de fases, o que é um processo relativamente rápido, sendo a fase orgânica retirada de seguida e preparada para análise de GC que permite a quantificação de DIB, utilizando o procedimento descrito para as amostras obtidas na célula de mistura. Utilizando os mesmos reagentes nos ensaios da instalação piloto e na célula de mistura foi alcançada uma boa reprodutibilidade dos resultados.

5.3.2. Influência do modo de operação

Coulaloglou e Tavlarides (1976) e Godfrey *et al.* (1989) sugerem que no mesmo reactor a área interfacial pode depender do modo de operação, contínuo ou descontínuo, particularmente quando a velocidade de agitação é baixa. Para confirmar estes resultados foi realizado um pequeno conjunto de ensaios no reactor piloto em operação descontínua, para posteriormente comparar com o modo contínuo. A mesma gama de fracção de fase dispersa foi utilizada em ambos os tipos de operação, a qual representa, em média, cerca de 10 % do volume do reactor.

Em operação descontínua, apesar da presença de chicanas no reactor, a fase aquosa, mais densa, ocupa a zona inferior do reactor que neste caso corresponde a cerca de 90 % do volume, o que dificulta a dispersão da pequena fracção de fase orgânica no topo. Quando a agitação é inferior a 800 rpm existem duas fases claramente distintas e a área interfacial do reactor aproxima-se da área de secção recta, à semelhança dos ensaios realizados na célula de mistura. Ainda neste modo de operação, a visualização da formação de uma dispersão completa ocorre apenas quando a velocidade de agitação excede os 1100 rpm, tendo esse padrão sido observado em operação contínua a velocidades de agitação tão baixas quanto os 400 rpm. Estas enormes diferenças de performance do reactor nos dois modos de operação podem também ser explicadas atendendo à contribuição das correntes de entrada e saída que facilitam a dispersão na operação em contínuo. As correntes de fase aquosa e orgânica são administradas pela base e o efluente sai pelo topo do reactor. O fluxo de entrada contribui para a turbulência no interior do reactor e, mesmo a velocidade de rotação reduzida, a proximidade do agitador concorre para a divisão das gotículas e aumenta o grau de dispersão da mistura. Em contínuo forma-se sempre uma mistura dispersa, nunca coexistindo duas zonas distintas.

Estas observações confirmam os registos de Coulaloglou e Tavlarides (1976) e Godfrey *et al.* (1989), realçando a importância das características hidrodinâmicas e do tipo de escoamento no reactor e a sua influência sobre a formação da área interfacial.

5.3.3. Área interfacial e diâmetro das gotículas

Nos ensaios experimentais do reactor piloto em operação contínua foram utilizados dois agitadores diferentes (*vide* Tabela 5.3), colocados sempre a uma distância de 50 mm do fundo do reactor, ou seja, a cerca de 1/3 de altura. Para cada agitador foi estudada a influência da fracção de fase orgânica dispersa, numa gama máxima de $0,061 \leq \varepsilon \leq 0,166$. Como foi previamente descrito, durante cada ensaio a velocidade de agitação foi incrementada, sendo o valor mínimo testado de 361 rpm e o máximo de 1493 rpm. Foram atingidos um total de 90 estados estacionários, estando as condições experimentais sumariadas nas Tabelas 5.4 e 5.5 para o agitador de duas e quatro pás, respectivamente.

O conhecimento da composição da fase orgânica em DIB-1 à entrada e saída do reactor permite calcular a área interfacial através da Equação 5.5 de balanço mássico que, conjugada com a Equação 5.1, conduz à obtenção do diâmetro médio das gotículas. Esta grandeza está representada nas Figuras 5.3 e 5.4 em função do número de Weber para os dez ensaios conduzidos em operação contínua com os agitadores de duas e quatro pás, respectivamente.

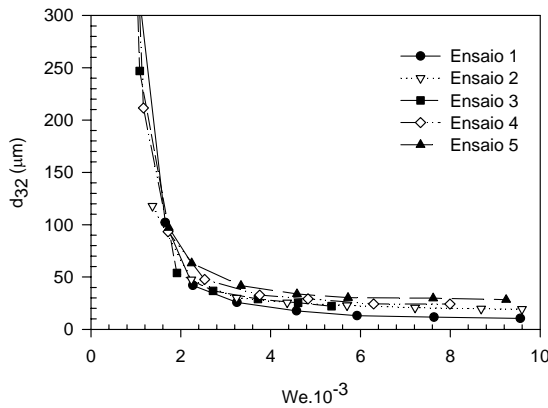


Figura 5.3. Variação de d_{32} com o número de Weber – agitador de duas pás.

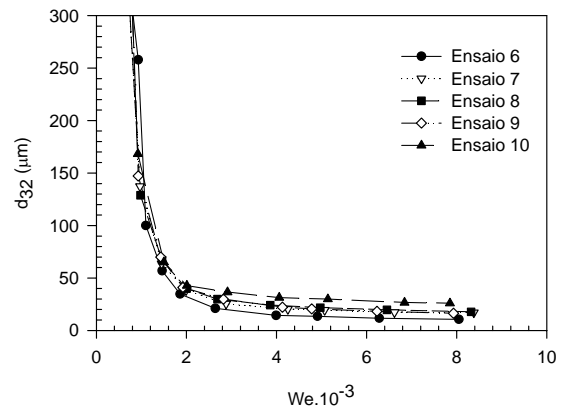


Figura 5.4. Variação de d_{32} com o número de Weber – agitador de quatro pás.

As curvas representadas nas Figuras 5.3 e 5.4 são muito semelhantes. Em ambos os casos o decréscimo de d_{32} é bastante abrupto na gama baixa de We . No entanto, esta tendência muda rapidamente quando se entra na gama mais elevada de We , atingindo-se perfis quase planos. Esta evidência suporta claramente a existência de duas zonas de operação distintas, correspondendo a zona mais baixa de We à zona de transição entre regimes laminar e turbulento, e a zona mais elevada de We a regime turbulento perfeitamente desenvolvido.

A gama de tempos de residência estudados (2,7 a 6,0 minutos) é larga, sendo de salientar que não se regista qualquer influência desta variável no diâmetro médio das gotículas formadas. Assim, pode-se considerar que neste reactor contínuo o diâmetro médio das gotículas produzidas é independente do tempo de residência, confirmando o registo de Godfrey *et al.* (1989) sobre o estudo da influência desta variável num reactor contínuo agitado numa gama de 2 a 4 minutos.

Para ilustrar a importância da geometria do agitador na dimensão das gotículas da fase dispersa e na área interfacial recorreu-se a uma outra representação gráfica. Os Ensaios 2 e 7, a que correspondem fracções de fase dispersa semelhantes mas diferentes agitadores, foram seleccionados para construir as Figuras 5.5 e 5.6. Nestas, para além de ser quantificada a evolução da área interfacial com o aumento do número de Weber, cada ponto experimental é representado por uma gotícula com o diâmetro correspondente. Nas duas figuras, na gama de Weber mais elevada relativa ao regime turbulento, a diferença na dimensão das gotículas é evidente. O agitador de quatro pás, Figura 5.6, gera gotículas de

menor dimensão e, apesar da fracção de fase dispersa ser idêntica nos dois ensaios, a área interfacial tende mais rapidamente para o seu valor máximo, também superior ao registado na Figura 5.5, numa clara evidência que, ao reduzir o diâmetro das gotículas, aumenta a área interfacial devido ao maior número de gotículas na dispersão.

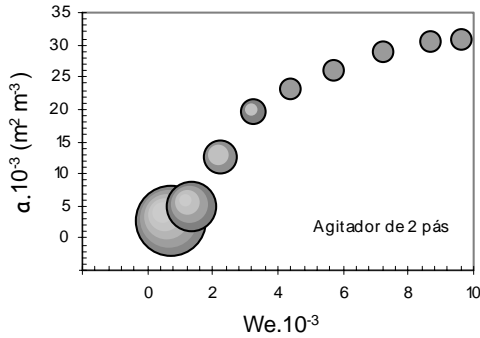


Figura 5.5. Variação da área interfacial e do tamanho das gotículas dispersas em função do número de Weber – Ensaio 2.

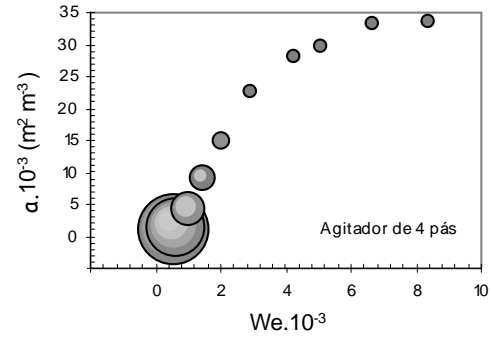


Figura 5.6. Variação da área interfacial e do tamanho das gotículas dispersas em função do número de Weber – Ensaio 7.

A evolução do número de gotículas está representada nas Figuras 5.7 e 5.8, ainda para os Ensaios 2 e 7, sendo visível a diferença entre ambos no que respeita um maior número de gotículas obtidas com o agitador de quatro pás para o mesmo número de Weber. Em cada ensaio *per si* é ainda de salientar a diferença entre a gama baixa e alta de Weber, registando-se um claro aumento do número de gotículas à medida que se avança para a zona de escoamento turbulento. O número de gotículas aqui ilustrado representa um valor aproximado, calculado com base no diâmetro médio das gotículas e na fracção de fase dispersa existente no reactor. Contudo, esta estimativa poderá ser considerada como uma boa aproximação, uma vez que o método químico não permite conhecer a distribuição de diâmetros das gotículas.

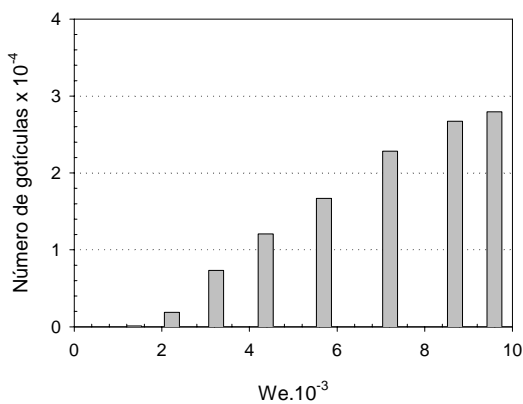


Figura 5.7. Número de gotículas *versus* número de Weber – Ensaio 2.

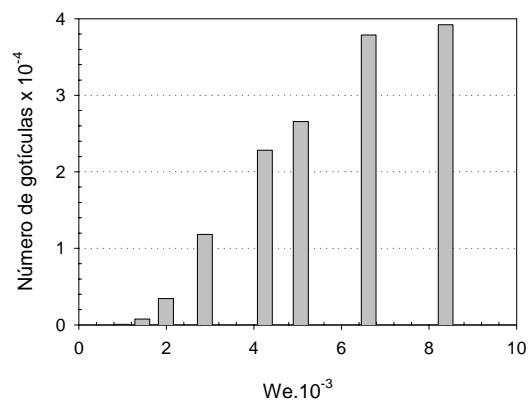


Figura 5.8. Número de gotículas *versus* número de Weber – Ensaio 7.

5.3.4. Modelo para o cálculo do diâmetro médio de Sauter

Em misturas líquido-líquido o regime de escoamento turbulento, ao qual correspondem as gotículas mais pequenas, tem sido estudado por diversos autores que correlacionam o diâmetro médio destas gotículas com o número de Weber e com a fracção de fase dispersa através da Equação 5.2. Na literatura, o limite mínimo de Weber para o escoamento turbulento em reactores líquido-líquido agitados não está inequivocamente estabelecido. No entanto, os dados representados nas Figuras 5.3 e 5.4 permitem assumir que, para o sistema em estudo, esse limite possa ser estipulado para números de Weber superiores a 1900. Os resultados experimentais e a Equação 5.2 foram utilizados para obter correlações que permitam relacionar o diâmetro médio de Sauter (d_{32}) com $We^{-0.6}$, quando $We > 1900$. As Equações 5.8 e 5.9 são válidas para o sistema reagente em estudo e agitadores utilizados. O número de pás do agitador e a sua dimensão influenciam o tamanho das gotículas formadas, como comprovam as diferenças nas constantes das Equações 5.8 e 5.9, válidas para o agitador de duas e quatro pás, respectivamente. No entanto, essas constantes são da mesma ordem de grandeza, bem como o diâmetro das gotículas formadas pelos dois agitadores.

Agitador de duas pás:

$$\frac{d_{32}}{D} = 0,0336(1 + 13,76\varepsilon)We^{-0,6} \quad We > 1900 \quad (5.8)$$

Agitador de quatro pás:

$$\frac{d_{32}}{D} = 0,0286(1 + 13,24\varepsilon)We^{-0,6} \quad We > 1900 \quad (5.9)$$

A qualidade do ajuste destas equações aos valores experimentais está ilustrada na Figura 5.9 recorrendo aos Ensaios 4 e 9, para números de Weber superiores a 1900, onde o erro relativo obtido com estas expressões é inferior a 12 %. Contudo, em alguns casos o erro observado é superior mas, se o expoente do número de Weber for considerado como um parâmetro ajustável, este erro pode diminuir. A melhor justificação para este resultado fundamenta-se na constatação de que em alguns ensaios, para números de Weber próximos de 1900, o sistema se encontra no regime transiente e não em escoamento turbulento perfeitamente definido. Para elevadas velocidades de agitação, Fernandes e Sharma (1967) relacionaram os diâmetros das gotículas com a velocidade de agitação através do expoente -1 e observaram que quando incluíam a gama de menores velocidades de agitação este expoente diminuía para $-1,5$. Os resultados aqui obtidos, bem como os destes autores corroboram a informação de que a Equação 5.2 poderá não ser a mais adequada para correlacionar os diâmetros das gotículas, particularmente quando as condições de escoamento turbulento não estão perfeitamente estabelecidas. Recentemente Desnoyer *et al.* (2003) registaram a influência da fracção de fase dispersa no expoente do número de Weber, tanto em sistemas coalescentes como em não-coalescentes.

Desnoyer *et al.* (2003) observaram que o valor absoluto deste expoente diminui com o aumento da fracção de fase dispersa, atingindo o valor de $-0,6$ apenas quando a fracção de *hold-up* tende para zero, o que confirma que as restrições a impor à Equação 5.2 devem contemplar a composição do sistema.

Como foi mencionado, não é fácil estabelecer o limite mínimo da gama do número de Weber a partir do qual as Equações 5.8 e 5.9 ajustam os dados experimentais. Ao estabelecer modelos para processos químicos é também muito importante obter equações que eliminem descontinuidades entre diferentes regimes de operação, o que pode ser alcançado aumentando a gama de validade do número de Weber nas equações ou modelos. O número de pontos experimentais disponibilizados por este estudo (um total de 90) e a larga gama de condições de agitação ensaiada constituíram a oportunidade para obter uma equação para a área interfacial efectiva deste sistema reaccional. O *software STATISTICA '99 Edition* foi utilizado num estudo de regressão não-linear e a Equação 5.10 é a que melhor correlaciona a área interfacial com os valores normalizados do número de Weber e da fracção de fase dispersa (We_{norm} e ε_{norm}). Na normalização foram utilizados os valores máximos (We_{max} e ε_{max}) listados na Tabela 5.6.

$$a = a_{norm} \times a_{max} = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{C_1}{We_{norm} \cdot \varepsilon_{norm}} \right)^2 \right] (C_2 \varepsilon_{norm}^2 + C_3 \varepsilon_{norm})} \times a_{max} \quad (5.10)$$

C_1 , C_2 e C_3 são constantes ajustáveis obtidas em função das variáveis normalizadas e, para cada um dos agitadores utilizados, tomam os valores indicados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6. Constantes para o cálculo da área interfacial efectiva – Equação 5.10.

	Agitador de 2 pás	Agitador de 4 pás
Número de pontos utilizados	42	48
C_1	0,22	0,19
C_2	-1,40	-1,48
C_3	2,41	2,55
Coefficiente de correlação	0,9858	0,9929
a_{max} ($m^2 m^{-3}$)	35 094	39 197
We_{max}	9 594	8 376
ε_{max}	0,166	0,164

Combinando as Equações 5.1 e 5.10, o diâmetro médio das gotículas pode ser calculado por:

$$d_{32} = \frac{6\varepsilon \left[1 + \left(\frac{C_1}{We_{norm} \cdot \varepsilon_{norm}} \right)^2 \right] (C_2 \varepsilon_{norm}^2 + C_3 \varepsilon_{norm})}{a_{max}} \quad (5.11)$$

Utilizando os mesmos ensaios de referência, Ensaios 4 e 9, para permitir uma análise comparativa com a Figura 5.9, a Figura 5.10 exhibe em toda a gama do número de Weber testado uma boa concordância dos valores experimentais do diâmetro médio de Sauter com os resultados da Equação 5.11, mesmo na zona de baixos números de Weber.

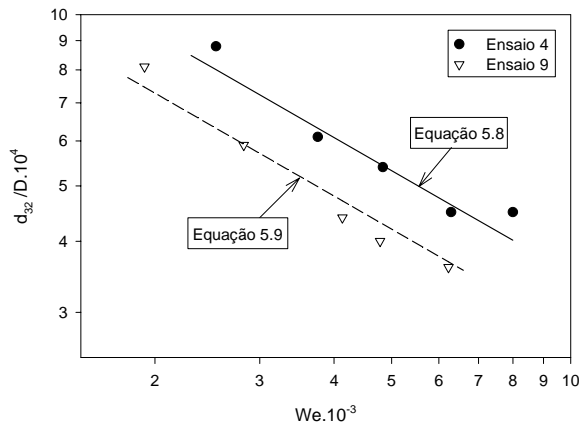


Figura 5.9. Influência do número de Weber sobre o diâmetro das gotículas para os agitadores de duas e quatro pás – Equações 5.8 e 5.9.

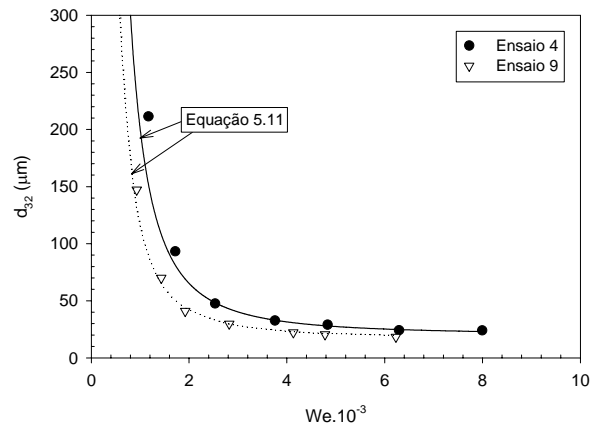


Figura 5.10. Diâmetro das gotículas *versus* número de Weber – modelo (Equação 5.11) e dados experimentais dos Ensaios 4 e 9.

Os gráficos de paridade entre os valores experimentais do diâmetro adimensional médio de Sauter e os calculados pelos modelos são apresentados nas Figuras 5.11 e 5.12, abrangendo toda a gama de condições testada. A Figura 5.11 confirma a necessidade de impor restrições ao uso das Equações 5.8 e 5.9, o que vai ao encontro do anteriormente referido. Estas equações não prevêm correctamente o diâmetro das gotículas quando o regime turbulento não está perfeitamente estabelecido e prevalecem as gotículas de maior dimensão. O desempenho do modelo proposto nesta tese pode ser avaliado na Figura 5.12. Comparando as Figuras 5.11. e 5.12, é possível confirmar que o modelo desenvolvido e representado pela Equação 5.11 melhora consideravelmente a previsão do tamanho médio das gotículas em toda a gama de agitação testada neste sistema líquido heterogéneo, particularmente nas zonas de baixo e elevado d_{32}/D . Para números de Weber superiores a 1400, utilizando 29 pontos experimentais para o agitador de 2 pás e 33 pontos experimentais para o agitador de 4 pás, o erro médio relativo para d_{32}/D é de 8,1 e 5,9 %, respectivamente. Quando toda a gama do número Weber é examinada, os erros médios aumentam para 9,2 (34 pontos) e 7,0 % (37 pontos) para os agitadores de 2 e 4 pás, respectivamente. Tendo em conta a incerteza associada à quantificação experimental deste

processo, estes resultados podem ser considerados bastante promissores e precisos na determinação do tamanho médio das gotículas formadas no sistema heterogéneo em estudo.

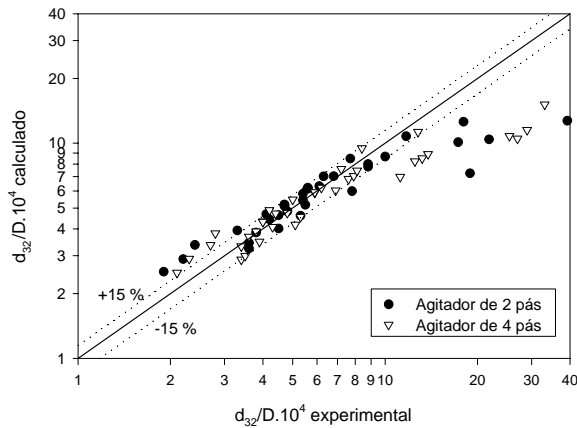


Figura 5.11. Gráfico de paridade entre os valores de d_{32}/D calculados pelas Equações 5.8 e 5.9 e os valores experimentais.

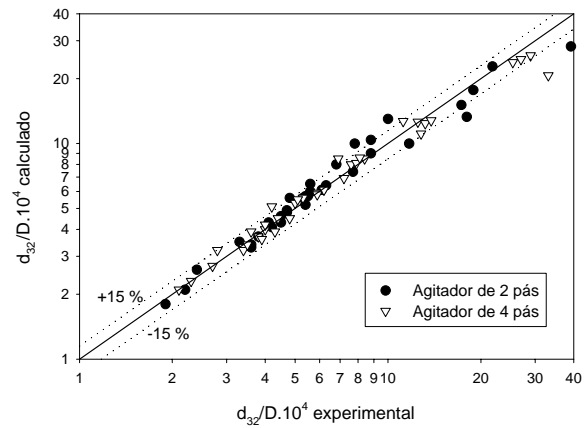


Figura 5.12. Gráfico de paridade entre os valores de d_{32}/D calculados pela Equação 5.11 e os valores experimentais.

Com o intuito de obter uma equação para o cálculo da área interfacial normalizada que não envolvesse directamente a dimensão do agitador nem o seu *design*, foi introduzida na Equação 5.10 a razão entre os diâmetros do agitador utilizado e do maior agitador testado neste trabalho, o agitador de duas pás. Como resultado, registou-se que as constantes C_2 e C_3 na Equação 5.10 se tornam independentes do tipo de agitador. No entanto, este não pode ser ignorado, uma vez que na Equação 5.12 C_1 continua a assumir os valores listados na Tabela 5.6, consoante o tipo de agitador. Contudo, dever-se-á ressaltar a importância de realizar outros testes com diferentes agitadores e diâmetros para confirmar esta expressão.

$$a_{norm} = \frac{D_{razão}}{\left[1 + \left(\frac{C_1}{We_{norm} \cdot \epsilon_{norm}} \right)^2 \right] (-1,40\epsilon_{norm}^2 + 2,41\epsilon_{norm})} \quad (5.12)$$

Sabendo que dois agitadores diferentes foram testados, e que na prática industrial podem ser encontrados números de Weber baixos, o modelo proposto para calcular o diâmetro médio de Sauter para este tipo de dispersões líquido-líquido pode ser considerado uma importante contribuição, particularmente no que à caracterização do regime de escoamento transiente diz respeito.

5.3.5. Influência da fracção de fase dispersa

Em sistemas líquido-líquido agitados o decréscimo do tamanho das gotículas da fase dispersa é muitas vezes associado a um aumento da área interfacial efectiva. Todavia, esta relação não deverá ser generalizada, sendo apenas válida para algumas fracções de *hold-up* específicas. Para melhor ilustrar a

influência da fracção de fase dispersa no diâmetro das gotículas, na Figura 5.13 estão representados os Ensaio 1, 4 e 5 realizados com o agitador de duas pás, recorrendo a uma nova escala no eixo que representa os diâmetros. Estes ensaios foram realizados com diferentes fracções de fase dispersa, tendo originado diferentes diâmetros médios das gotículas para o mesmo número de Weber. Na Figura 5.13 é possível verificar que o diâmetro médio de Sauter além de diminuir com o aumento do número de Weber, diminui com o decréscimo da fracção de fase dispersa. A área interfacial correspondente a estes ensaios é representada na Figura 5.14, onde na zona superior de números de Weber se observa uma intersecção entre as curvas relativas a cada fracção de fase dispersa, que não ocorre para as respectivas curvas do diâmetro médio das gotículas. Este padrão é registado em outros ensaios e para os dois agitadores estudados, podendo ser explicado se atendermos ao facto que a área interfacial é inversamente proporcional a d_{32} , mas directamente proporcional à fracção de *hold-up*. Assim, o aumento da fracção de fase dispersa poderá não conduzir directamente a um acréscimo da área interfacial, uma vez que esse parâmetro depende também da capacidade de se obter uma fase dispersa finamente distribuída em pequenas gotículas. Neste caso, fracções de *hold-up* relativamente reduzidas produzem uma dispersão eficiente e permitem alcançar a mesma, ou mesmo uma área interfacial efectiva superior, utilizando menor quantidade de fase orgânica dispersa. Em suma, é possível utilizar uma menor fracção de fase dispersa e alcançar uma maior área interfacial não alterando a velocidade de agitação ou o número Weber, como ilustrado na Figura 5.14. Estes resultados vêm de encontro aos de am Ende *et al.* (1995) que, estudando uma dispersão líquido-líquido num reactor de alquilação, demonstraram a existência de uma determinada percentagem volumétrica de fase dispersa que produzia uma área interfacial máxima. Recentemente, Desnoyer *et al.* (2003) registaram um comportamento não-linear da evolução do tamanho das gotículas com a fracção de fase dispersa em sistemas de dispersões coalescentes, assinalando um máximo do diâmetro médio de Sauter para fracções de *hold-up* intermédias.

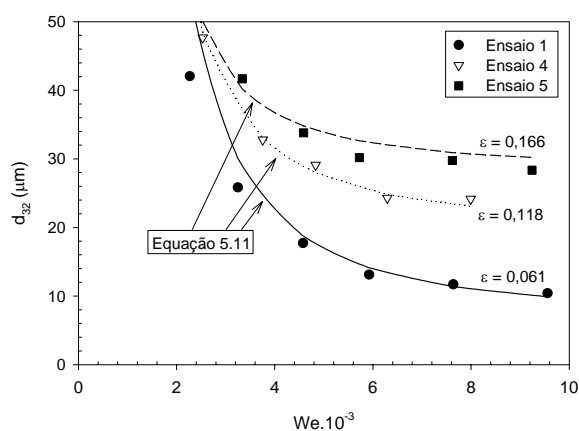


Figura 5.13. Influência da fracção de fase dispersa e do número de Weber no diâmetro médio de Sauter – Agitador de 2 pás.

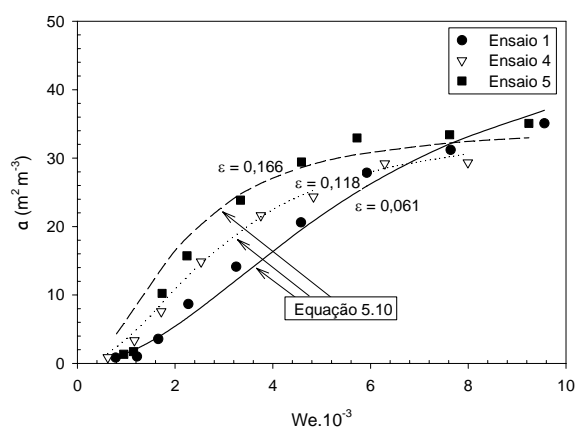


Figura 5.14. Influência da fracção de fase dispersa e do número de Weber na área interfacial efectiva – Agitador de 2 pás.

5.4. Conclusões

O método químico foi utilizado para determinar a área interfacial efectiva de uma mistura líquido-líquido num reactor contínuo agitado com chicanas, aplicando um sistema químico com propriedades semelhantes às da mistura de nitratação: diisobutileno diluído em benzeno, sendo o primeiro extraído para a fase contínua aquosa onde reage rapidamente com o ácido sulfúrico. A velocidade de transferência de massa através da interface deste sistema reagente foi medida numa célula agitada descontínua, de área interfacial constante e conhecida. Numa segunda etapa foram realizadas experiências no reactor contínuo agitado da unidade piloto, onde a velocidade de agitação, a fracção de fase dispersa e o tipo de agitador foram parâmetros avaliados no estudo da formação da área interfacial.

O diâmetro médio de Sauter das gotículas da dispersão foi correlacionado com o número de Weber e a fracção de fase dispersa utilizando a equação normalmente usada na literatura, a qual mostrou ser válida apenas em regime turbulento. Para a gama abrangente de condições experimentais estudadas foi desenvolvido e testado um novo modelo empírico. Para os agitadores de duas e quatro pás testados este modelo permite conciliar os dados experimentais e os valores calculados dentro de uma margem máxima de erro médio relativo de 9,2 % em toda a gama de número de Weber estudada, que abrange a zona de transição e o escoamento turbulento. À semelhança do que foi observado por Godfrey *et al.* (1989), não foi registada qualquer influência do tempo de residência nas experiências realizadas.

As principais conclusões do trabalho desenvolvido estão sumariadas nos gráficos tridimensionais nas Figuras 5.15 e 5.16 que correspondem aos agitadores de duas e quatro pás, respectivamente. Utilizando coordenadas normalizadas e a Equação 5.12 obtiveram-se as superfícies representadas que caracterizam a área interfacial do sistema em função do número de Weber e da fracção de fase dispersa. Verifica-se que o comportamento da área interfacial em função destas variáveis é idêntico para ambos os agitadores em estudo, o que em parte reforça a sua validade. Confirmando estudos anteriores, a área interfacial aumenta com o número de Weber e com a velocidade de agitação. No entanto, um incremento na fracção de fase dispersa nem sempre é convertido numa maior área interfacial efectiva. Isto é essencialmente verdade na gama mais elevada dos números de Weber testada neste estudo, onde as superfícies representadas nas Figuras 5.15 e 5.16 apresentam concavidades.

Num sistema líquido-líquido, uma boa dispersão com pequenas gotículas e elevada área interfacial pode por vezes ser alcançada com uma baixa fracção de fase dispersa, desde que uma elevada velocidade de agitação seja disponibilizada. Esta constatação foi observada e confirmada experimentalmente, o que em certa parte poderá contradizer a expectativa da área interfacial aumentar continuamente com a fracção de fase dispersa.

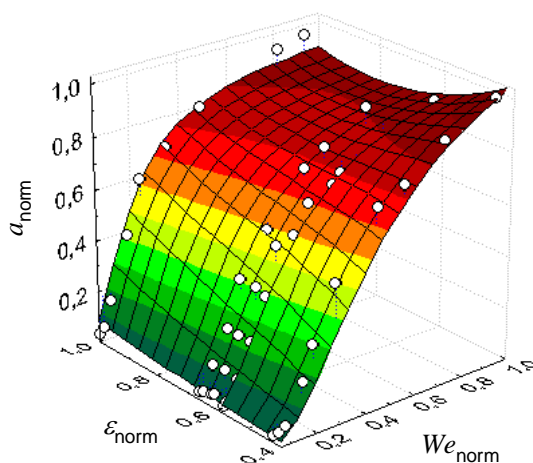


Figura 5.15. Representação tridimensional da área interfacial efectiva em função da fracção de fase dispersa e do número de Weber para o agitador de 2 pás – Equação 5.12.

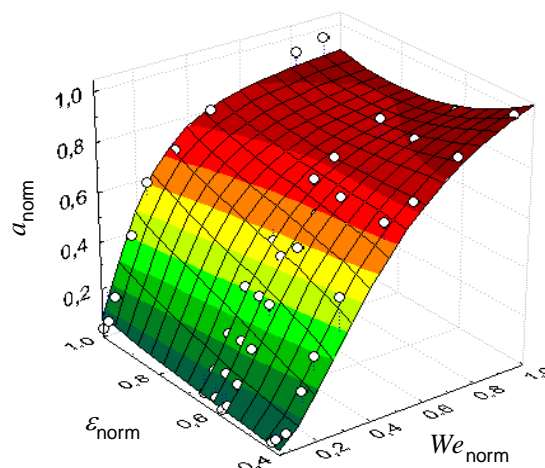


Figura 5.16. Representação tridimensional da área interfacial efectiva em função da fracção de fase dispersa e do número de Weber para o agitador de 4 pás – Equação 5.12.

A principal limitação que pode ser apontada ao trabalho aqui desenvolvido reside no facto de apenas se terem testado dispersões de hidrocarbonetos em fase ácida contínua a temperatura e propriedades físicas constantes. No entanto, este é o tipo de dispersões de interesse no estudo do processo de nitração do benzeno, podendo outros tipos de dispersões e parâmetros ser objecto de estudo em trabalhos futuros. Um elevado número de experiências conduzidas no reactor contínuo da instalação piloto permitiu construir uma amostra de 90 estados estacionários, o que garante a consistência e credibilidade deste estudo e dos resultados aqui apresentados. Todavia, deve-se realçar que, à semelhança do que acontece com a generalidade dos modelos, este modelo é válido na gama de condições em que foi desenvolvido, nomeadamente de fracções de fase dispersa, números de Weber e para os agitadores utilizados, sendo necessário tomar as precauções devidas aquando da sua possível extrapolação.

A validação destes resultados através de um método físico, por exemplo análise de imagem, seria um complemento interessante a este trabalho. Esta técnica permitiria determinar a distribuição de tamanhos das gotículas e o cálculo do diâmetro médio de Sauter, valores que poderiam ser comparados com os resultados obtidos pelo método químico. A utilização de ambas as técnicas possibilitaria usufruir das vantagens que cada uma delas dispõe, permitindo um melhor conhecimento deste tipo de fenómenos e da determinação da área interfacial em sistemas reaccionais.

Apesar deste trabalho se reportar apenas a um reactor em concreto, espera-se que os resultados aqui obtidos possam ser transpostos para sistemas diferentes, não tanto a quantificação directa da área

interfacial em si, mas o modelo e a abordagem propostos. Este trabalho revelou-se fulcral no conhecimento adquirido acerca da área interfacial gerada no reactor piloto, possibilitando a modelização do processo de nitrção do benzeno com um acrescentado grau de rigor e confiança.

5.5. Nomenclatura

a	Área interfacial efectiva, $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$
A_{cm}	Área interfacial da célula de mistura agitada, m^2
$C_{i,j}$	Concentração molar do composto i na fase j , mol m^{-3}
d_{32}	Diâmetro médio de Sauter, m
D	Diâmetro do agitador, m
D_i	Coefficiente de difusão do componente i , $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$D_{razão}$	Razão entre os diâmetros do agitador em uso e o agitador de 2 pás; $D_{razão} = \frac{D_{\text{Agitador em uso}}}{D_{\text{Agitador de 2 pás}}}$
F_A	Caudal molar do composto A na fase orgânica, mol s^{-1}
J_i	Fluxo molar do componente i , $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
k	Constante cinética de pseudo-primeira ordem, s^{-1}
m_i	Coefficiente de distribuição do componente i
n	Velocidade de agitação, s^{-1}
N	Velocidade de agitação, rpm
t	Tempo, s
V	Volume do reactor volume, m^3
V_i	Volume da fase i , m^3
We	Número de Weber; $We = \frac{n^2 D^3 \rho_c}{\sigma}$

Símbolos Gregos

ε	Fracção de fase dispersa ou fracção de <i>hold-up</i>
ρ_c	Massa volúmica da fase contínua, kg m^{-3}
σ	Tensão interfacial, N m^{-1}
τ	Tempo de residência, min

Índices superiores

i	Interfacial
in	Corrente de entrada no reactor

o Inicial
out Corrente de saída do reator

Índices inferiores

aq Fase aquosa
B Benzeno
DIB Diisobutileno
max Valor máximo
norm Valor normalizado pelo valor máximo
org Fase orgânica

5.6. Referências

- Baldyga, J., Bourne, J. R., Pacek, A. W., Amanullah, A. e Nienow, A. W. (2001). Effects of agitation and scale-up on drop size in turbulent dispersions: allowance for intermittency. *Chemical Engineering Science*, 56, 3377-3385.
- Balmelli, M., Steiner, L. e Hartland, S. (2000). Behaviour of turbulent dispersions in stirred single-stage cell. *Chemical Engineering Science*, 55, 1653-1660.
- Carey, F. A. (1992). Organic Chemistry. McGraw-Hill, inc., 2nd ed., New-York.
- Cieszkowski, J. e Dylag, M. (1994). Application of the sulfite method to the determination of the interfacial area in stirred-tank reactors. *International Chemical Engineering*, 34(4), 511-517.
- Coulaloglou, C. A. e Tavlarides, L. L. (1976). Drop size distributions and coalescence frequencies of liquid-liquid dispersions in flow vessels. *AIChE Journal*, 22(2), 289-297.
- Desnoyer, C., Masbernat, O. e Gourdon, C. (2003). Experimental study of drop size distributions at high phase ratio in liquid-liquid dispersions. *Chemical Engineering Science*, 58, 1353-1363.
- Eckert, R. E., McLaughlin, C. M. e Rushton, J. H. (1985). Liquid-liquid interfacial areas formed by turbine impellers in baffled, cylindrical mixing tanks. *AIChE Journal*, 31(11), 1811-1820.
- am Ende, D. J., Eckert, R. E. e Albright, L. F. (1995). Interfacial area of dispersions of sulfuric acid and hydrocarbons. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34, 4343-4350.
- Fernandes, J. B. e Sharma, M. M. (1967). Effective interfacial area in agitated liquid-liquid contactors. *Chemical Engineering Science*, 22, 1267-1282.
- Gehlawat, J. L. e Sharma, M. M. (1968). Absorption of isobutylene in aqueous solutions of sulphuric acid. *Chemical Engineering Science*, 23, 1173-1180.
- Godfrey, J. C., Obi, F. I. N. e Reeve, R. N. (1989). Measuring drop size in continuous liquid-liquid mixers. *Chemical Engineering Progress*, 85(12), 61-69.

- Lasheras, J. C., Eastwood, C., Martínez-Bazán, C. e Montañés, J. L. (2002). A review of statistical models for the break-up of an immiscible fluid immersed into a fully developed turbulent flow. *International Journal of Multiphase Flow*, 28, 247-278.
- Nanda, A. K. e Sharma, M. M. (1966). Effective interfacial area in liquid-liquid extraction. *Chemical Engineering Science*, 21, 707-714.
- Podgórska, W. e Baldyga, J. (2001). Scale-up effects on the drop size distributions of liquid-liquid dispersions in agitated vessels. *Chemical Engineering Science*, 56, 741-746.
- Quadros, P. A. e Baptista, C. M. S. G. (2003). Effective interfacial area in agitated liquid-liquid continuous reactors. *Chemical Engineering Science*, 58, 3935-3945.
- Ribeiro, L.M., Regueiras, P. F. R., Guimarães, M. M. L., Madureira, C. M. N. e Cruz-Pinto, J. J. C. (1997). The dynamic behaviour of liquid-liquid agitated dispersions – II. Coupled hydrodynamics and mass transfer. *Computers & Chemical Engineering*. 21(5), 543-558.
- Sankholkar, D. S. e Sharma, M. M. (1973). A new system for the measurement of effective interfacial area in agitated liquid-liquid contactors by the chemical method. *Chemical Engineering Science*, 28, 2089-2092.
- Schiefferle, D. F., Hanson, C. e Albright, L.F. (1976). Heterogeneous nitration of benzene. *Industrial and Laboratory Nitrations*, Albright, L. F. and Hanson, C. (ed), Washington, ACS Symposium Series, 176-189.
- Starks, C. M. (1999). Interfacial area generation in two-phase systems and its effect on kinetics of phase transfer catalyzed reactions. *Tetrahedron*, 55, 6261-6274.
- van-Woezik, B.A.A. e Westerterp, K. R. (2000). Measurement of interfacial areas with the chemical method for a system with alternating dispersed phases. *Chemical Engineering and Processing*, 39(4), 299-314.
- Vázquez, G., Cancela, M. A., Riverol, C., Alvarez, E. e Navaza, J. M. (2000). Determination of interfacial areas in a bubble column by different chemical methods. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39, 2541-2547.
- Vermeulen, T., Williams, G. M. e Langlois, G. E. (1955). Interfacial area in liquid-liquid and gas-liquid agitation. *Chemical Engineering Progress*, 51(2), 85-94.
- Westerterp, K. R., Van Dierendonck, L. L. e De Kraa, J. A. (1963). Interfacial areas in agitated gas-liquid contactors. *Chemical Engineering Science*, 18, 157-176.
- Zaldivar, J. M., Molga, E., Alós, M. A., Hernandez, H. e Westerterp, K. R. (1996). Aromatic nitrations by mixed acid. Fast liquid-liquid reactions regime. *Chemical Engineering and Processing*, 35(2), 91-105.

CAPÍTULO 6.

NITRAÇÃO ADIABÁTICA DO BENZENO EM CONTÍNUO E À ESCALA PILOTO

Os fenómenos de transferência de massa com reacção química envolvidos na nitração heterogénea líquida do benzeno são o tema principal deste capítulo. Na unidade piloto de nitração adiabática foram realizados vários ensaios, com o objectivo de reproduzir as principais condições de operação dos reactores industriais. Verificou-se que, nas condições em estudo, o regime de reacção vigente é o regime intermédio entre reacção lenta e reacção rápida. As soluções analíticas dos modelos mecanísticos de Filme e de Danckwerts desenvolvidas e aplicadas ao processo em estudo permitiram a confrontação das previsões com os resultados experimentais. Ambos os modelos se mostraram válidos na descrição do processo, sendo de realçar o modelo de Filme pela sua maior simplicidade na formulação matemática e capacidade de previsão.

6.1. Introdução	109
6.1.1. Transferência de massa com reacção química	110
6.2. O modelo de Filme	111
6.3. O modelo de penetração de Danckwerts	116
6.4. Determinação da constante cinética da nitração do benzeno	119
6.5. Condições operatórias dos ensaios piloto	121
6.6. Análise dos resultados experimentais	122
6.7. Validação dos modelos matemáticos	125
6.8. Análise comparativa dos modelos de Filme e de Danckwerts	127
6.9. A relevância das dimensões do filme e do bulk no modelo de Filme	130
6.10. Tempo característico de transferência de massa	133
6.11. Conclusões	134
6.12. Nomenclatura	136
6.13. Referências	138

6.1. Introdução

A nitração aromática em ácido misto é um dos processos químicos industriais mais antigos, sendo realizado em reactores contínuos ou descontínuos desde o século XIX. Estes processos envolvem reacções heterogéneas, onde a transferência de massa e a reacção química competem entre si, de um modo que não se encontra ainda totalmente esclarecido. Por este motivo, torna-se fundamental compreender a interacção entre os fenómenos envolvidos, de forma a interpretar e modelizar correctamente a reacção de nitração do benzeno. No que diz respeito às reacções de nitração de aromáticos, têm sido conduzidos diversos estudos à escala laboratorial com o intuito de clarificar alguns dos aspectos fundamentais das reacções heterogéneas. Disso são exemplos os trabalhos de Zaldivar *et al.* (1995 e 1996) que utilizaram um reactor descontínuo para estudar e modelizar a nitração do tolueno, benzeno e clorobenzeno em ácido misto, nos regimes de reacção lenta e rápida. Devido às características destas reacções, em laboratório elas são usualmente conduzidas em modo descontínuo, com temperaturas e concentrações de ácido nítrico baixas e utilizando tempos de residências e concentrações de ácido sulfúrico elevados. Estas condições em nada se coadunam com os processos industriais vigentes: contínuos, adiabáticos a elevadas temperaturas e com baixos tempos de residência.

O estudo cinético da nitração do benzeno em operação contínua apresenta algumas vantagens importantes face ao modo de operação descontínua. Em condições de estado estacionário, parâmetros como a temperatura, a composição de ambas as fases e a força do ácido sulfúrico permanecem constantes, permitindo uma quantificação mais precisa da velocidade de reacção e dos parâmetros cinéticos e de transferência de massa. Em operação descontínua estes parâmetros são dependentes do tempo e com o decorrer da reacção podem originar alterações importantes no sistema. Exemplo disso é a formação de água que produz efeitos opostos; se por um lado dilui o ácido misto e, conseqüentemente, o ácido sulfúrico, diminuindo o seu efeito catalisador, por outro, o calor de diluição provoca um acréscimo na temperatura que favorece a reacção. Outra característica importante do modo de operação contínuo é permitir a recolha de elevado volume de amostras, sem que isso interfira com as características hidrodinâmicas do sistema. Apesar destas vantagens, na literatura são poucos os estudos conduzidos em operação contínua (Biggs e White, 1956; Brennecke e Kobe, 1956; Hanson *et al.*, 1971), uma vez que este modo requer a utilização de mais equipamento, instrumentação e controlo, envolvendo o consumo de grandes quantidades de reagentes, com um custo operatório mais elevado.

O trabalho aqui desenvolvido utiliza um reactor piloto onde, dentro do possível, as condições industriais do processo contínuo adiabático da nitração do benzeno são reproduzidas com o objectivo

de melhor compreender os fenómenos envolvidos nestes processos de reacção com transferência de massa e identificar o regime de reacção vigente.

6.1.1. Transferência de massa com reacção química

Têm sido realizados vários estudos sobre reacções químicas gás-líquido e líquido-líquido onde pelo menos um dos reagentes tem de ser transferido de uma das fases para reagir. Contribuições importantes nesta área podem ser encontradas em Danckwerts (1970), Doraiswamy e Sharma (1984) e Westerterp *et al.* (1990). O número de Hatta (Ha) é geralmente utilizado para identificar o regime existente numa reacção heterogénea. Para uma reacção de primeira ou pseudo-primeira ordem é definido por (Westerterp *et al.*, 1990):

$$Ha = \frac{\sqrt{kD}}{k_L}, \quad (6.1)$$

onde k é a constante de velocidade da reacção, D é o coeficiente de difusão da espécie que é transferida para a fase reagente e k_L é o coeficiente de transferência de massa entre fases. De acordo com Chapman e Strachan (1976), o coeficiente de difusão de um composto aromático em ácido misto pode ser obtido através das Equações 6.2 e 6.3, as quais são modificações das equações propostas por Perkins e Geankoplis (1969) e Cox e Strachan (1972),

$$D = \frac{7,4 \times 10^{-18} (\phi M)^{0,5} T}{V_b^{0,6} \mu_{aq}^{0,8}} \quad (6.2)$$

e

$$\phi M = 2,6x_A M_A + 2,0x_S M_S + 1,05x_N M_N, \quad (6.3)$$

onde x_i e M_i são a fracção molar e o peso molecular da espécie i , respectivamente.

O coeficiente de transferência de massa para a fase aquosa contínua, onde a reacção ocorre, pode ser calculado pela Equação 6.4 sugerida por Calderbank e Moo-Young (1961), a qual é ainda hoje utilizada em trabalhos que envolvem dispersões líquidas (van-Woezik e Westerterp, 2000):

$$k_L = 0,13 \left[\left(\frac{P}{V_{aq}} \right) \left(\frac{\mu_{aq}}{\rho_{aq}^2} \right) \right]^{1/4} \left[\frac{\mu_{aq}}{\rho_{aq} D} \right]^{-2/3}, \quad (6.4)$$

onde P é a potência dissipada pelo agitador e pode ser expressa por:

$$P = P_o \rho_{mix} n^3 D_i^5, \quad (6.5)$$

sendo P_o o número de potência. Para um agitador de duas pás, e na gama de número de Reynolds deste trabalho, P_o assume o valor de 0,63 (Azbel e Cheremisinoff, 1983). No Apêndice G estão descritas as expressões e correlações utilizadas no cálculo das propriedades físicas dos compostos e das misturas usadas nas expressões aqui apresentadas.

Quando o número de Hatta é inferior a 0,3, considera-se que o processo é controlado pela velocidade de reacção química e, como tal, designa-se o processo como em regime cinético, ou regime de reacção lenta. Se o número de Hatta for superior a 2, a reacção química é bastante rápida e as resistências difusionais à transferência de massa dominam a velocidade global da reacção heterogénea. No regime intermédio ambos os fenómenos assumem importância idêntica, pelo que as suas influências não podem ser dissociadas. Uma vez que parâmetros como a constante cinética e os coeficientes de difusão e de transferência de massa podem ser difíceis de obter, especialmente quando as reacções heterogéneas são catalisadas, como é o caso em estudo, a definição do regime reaccional nem sempre é fácil ou consensual. A maioria dos trabalhos publicados nesta área estuda regimes perfeitamente estabelecidos, como o regime lento, rápido ou instantâneo, evitando trabalhar no regime intermédio onde as dificuldades são acrescidas devido à competição entre os fenómenos de transferência de massa e a reacção química (Zaldivar *et al.*, 1995 e 1996; Roizard e Wild, 2002). Recentemente Benbelkacem e Debellefontain (2003) estudaram o regime intermédio utilizando uma reacção gás-líquido. Para quantificar os fenómenos envolvidos nestas reacções heterogéneas podem ser encontrados na literatura diversos modelos (Westerterp *et al.*, 1990), sendo mais comum a utilização dos modelos de Filme ou de penetração de Higbie e Danckwerts. As diferenças entre estes modelos são mais conceptuais do que práticas, apresentando o modelo de Filme soluções analíticas mais simples do que os modelos de penetração. Apesar destas diferenças, o modelo de Filme tem sido aplicado em diversos estudos e com bons resultados, como o comprovam algumas destas publicações recentes (Zaldivar *et al.*, 1995; 1996; Roizard e Wild, 2002; D'Angelo *et al.*, 2003; Benbelkacem e Debellefontain, 2003).

6.2. O modelo de Filme

O modelo de Filme é utilizado para descrever processos de transferência de massa entre fases distintas. Tendo sido inicialmente proposto por Whitman (1923), está descrito em Doraiswamy e Sharma (1984) e Westerterp *et al.* (1990), entre outros. Estes processos de transferência de massa podem ser acompanhados por reacção química, o que normalmente favorece a etapa de extracção por incremento da *driving force* existente entre ambas as fases, devido ao consumo de reagente durante a fase de extracção. O modelo de Filme pressupõe a existência de um filme estagnante de espessura δ adjacente à interface entre ambas as fases, onde se concentram as resistências à transferência de massa, sendo:

$$\delta = \frac{D}{k_L}. \quad (6.6)$$

Este modelo considera o processo de transferência de massa em estado estacionário e isotérmico. A fase onde se dá a reacção, neste caso a fase aquosa, é dividida entre o filme onde se localizam os gradientes de concentração e o *bulk*, perfeitamente homogéneo. A Figura 6.1 apresenta em esquema o modelo de Filme aplicado ao caso da nitração do benzeno, sendo desprezadas as resistências à transferência de massa na fase orgânica.

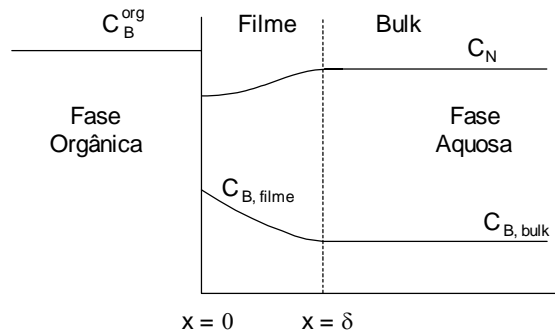


Figura 6.1. Representação esquemática do modelo de Filme para a nitração heterogénea do benzeno.

Escrevendo um balanço mássico microscópico ao benzeno no filme da fase aquosa, considerando a reacção de nitração como de pseudo-primeira ordem e assumindo que o benzeno é transportado para o filme apenas por um mecanismo de difusão, obtém-se a seguinte equação diferencial ordinária:

$$D \frac{d^2 C_{B,filme}}{dx^2} - k C_{B,filme} = 0, \quad (6.7)$$

com as respectivas condições fronteira:

$$C_{B,filme}(x=0) = C_{B,filme}(0)$$

$$C_{B,filme}(x=\delta) = C_{B,bulk}$$

Uma vez resolvida a Equação 6.7, com as condições fronteira apropriadas, obtém-se uma expressão algébrica para o perfil de concentração do benzeno no filme (Westerterp *et al.*, 1990), que traduz simultaneamente a reacção química e a transferência de massa através do filme:

$$C_{B,filme}(x) = \frac{C_{B,filme}(0)}{\sinh(Ha)} \left\{ \sinh \left[Ha - x \sqrt{\frac{k}{D}} \right] + \frac{C_{B,bulk}}{C_{B,filme}(0)} \sinh \left[x \sqrt{\frac{k}{D}} \right] \right\} \quad \text{para } 0 \leq x \leq \delta. \quad (6.8)$$

A concentração do benzeno na interface, $C_{B,filme}(0)$, pode ser calculada através do coeficiente de partição (H) como descrito por Zaldivar *et al.* (1995) e no Apêndice G:

$$C_{B, \text{filme}}(0) = H C_B^{\text{org}}. \quad (6.9)$$

O fluxo molar, para uma coordenada espacial genérica x , é obtido por diferenciação da Equação 6.8, conduzindo à seguinte expressão:

$$J_B = -D \frac{dC_{B, \text{filme}}}{dx} = k_L \left\{ H C_B^{\text{org}} \cosh \left[Ha - x \sqrt{\frac{k}{D}} \right] - C_{B, \text{bulk}} \cosh \left[x \sqrt{\frac{k}{D}} \right] \right\} \frac{Ha}{\sinh[Ha]}. \quad (6.10)$$

Para prever a concentração de benzeno à saída do reactor, considerado como perfeitamente agitado (CSTR), é necessário construir um modelo através de balanços macroscópicos ao benzeno na fase orgânica e no *bulk* da fase aquosa. Na Figura 6.2 é representado o reactor piloto utilizando o modelo de Filme; as duas zonas distintas correspondem às fases existentes no reactor. A corrente de entrada de fase orgânica (1) contém apenas benzeno, ao passo que a corrente orgânica de saída (3) é composta pelo MNB formado e pelo benzeno não reagido. Ao considerar mistura perfeita a concentração do benzeno é homogénea em toda a fase orgânica, como representado nas Figuras 6.1 e 6.2. A segunda zona representa a fase aquosa, que está dividida em filme e *bulk*. No *bulk*, à semelhança da fase orgânica, não são considerados quaisquer gradientes de concentração, ao passo que o filme exhibe um perfil de concentração de acordo com o modelo utilizado.

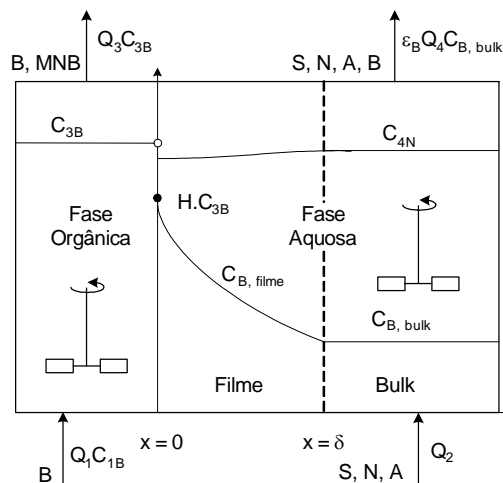


Figura 6.2. Representação esquemática do reactor piloto utilizando o modelo de Filme.

O modelo matemático completo inclui os balanços mássicos em estado estacionário à fase orgânica e ao *bulk* da fase aquosa, que conduzem ao seguinte conjunto de equações algébricas:

$$0 = Q_1 C_{1B} - Q_3 C_{3B} - J_B \Big|_{x=0} aV \quad (6.11)$$

$$0 = -\frac{\varepsilon_{\text{bulk}}}{\varepsilon_{\text{aq}}} Q_4 C_{B, \text{bulk}} + J_B \Big|_{x=\delta} aV - \varepsilon_{\text{bulk}} k C_{B, \text{bulk}} V \quad (6.12)$$

Para resolver este sistema de equações é necessário conhecer, entre outros parâmetros, o fluxo molar de benzeno através da interface, em $x = 0$, e entre o filme e o *bulk* da fase aquosa, em $x = \delta$. Estes são calculados fazendo uso da Equação 6.10 para o fluxo molar num ponto genérico. Da conjugação com os balanços mássicos anteriores obtêm-se as seguintes expressões:

$$0 = Q_1 C_{1B} - Q_3 C_{3B} - k_L \left(HC_{3B} - \frac{C_{B, bulk}}{\cosh(Ha)} \right) \frac{Ha}{\tanh(Ha)} aV \quad (6.13)$$

$$0 = -\frac{\varepsilon_{bulk}}{\varepsilon_{aq}} Q_4 C_{B, bulk} + \sqrt{Dk} \left(\frac{HC_{3B}}{\sinh(Ha)} - \frac{C_{B, bulk}}{\tanh(Ha)} \right) aV - \varepsilon_{bulk} k C_{B, bulk} V \quad (6.14)$$

Dever-se-á salientar que, nos casos de reacção lenta ($Ha < 0,3$) ou reacção rápida ($Ha > 2$), o fluxo molar na interface ($x = 0$) poderá ser aproximado às soluções assintóticas claramente mais simples do que a solução geral, traduzidas nas seguintes expressões:

$$Ha < 0,3: J_B|_{x=0} = k_L (HC_B^{org} - C_{B, bulk}) \quad (6.15)$$

e

$$Ha > 2,0: J_B|_{x=0} = HC_B^{org} \sqrt{kD}. \quad (6.16)$$

Analisando estas equações verifica-se que para as reacções lentas o fluxo molar é independente tanto do coeficiente de difusão como da constante cinética da reacção, dependendo apenas do coeficiente de transferência de massa, à semelhança dos fenómenos de transferência de massa puros. Por outro lado, para reacções rápidas, o fluxo molar aumenta com a reacção química, sendo independente do coeficiente de transferência de massa. No entanto, a velocidade global de reacção é sempre dependente da área interfacial efectiva através da qual o fluxo molar ocorre. Nas reacções lentas, apesar da área interfacial influenciar a transferência de massa, a etapa limitante do processo é a reacção química que ocorre no *bulk* da fase aquosa. Nas reacções rápidas o reagente orgânico é consumido no filme da fase aquosa; o processo é controlado pelas resistências à transferência de massa e influenciado pela área interfacial, pela velocidade de difusão e pela constante cinética, não sendo dependente da dimensão do *bulk* aquoso. No regime intermédio, $0,3 < Ha < 2$, todos os mecanismos influenciam o processo, não existindo uma predominância clara de um factor sobre os restantes, pelo que neste trabalho foram consideradas as soluções completas do fluxo molar, sendo apresentadas as soluções assintóticas apenas para posterior comparação com a solução geral.

Para resolver as equações dos balanços mássicos (Equações 6.13 e 6.14) é importante quantificar os volumes relativos ocupados pelo filme e *bulk* da fase aquosa, que não são mensuráveis directa ou experimentalmente. De acordo com Westerterp *et al.* (1990), esta estimativa pode ser alcançada

através da razão de Hinterland (Al), a qual é definida como a razão entre os volumes da fase aquosa e do filme dessa mesma fase (Equação 6.17). Para tal é necessário conhecer a fracção volumétrica de fase aquosa (ε_{aq}) e recorrer à definição da espessura δ do filme, dada pela Equação 6.6.

$$Al = \frac{\varepsilon_{aq}}{a\delta} = \frac{\varepsilon_{aq}k_L}{aD}. \quad (6.17)$$

Esta equação pode ser reescrita por forma a avaliar a fracção volumétrica de filme no reactor (ε_{filme}),

$$\varepsilon_{filme} = \frac{\varepsilon_{aq}}{Al}, \quad (6.18)$$

sendo que esta equação permite, em conjugação com a fracção de fase aquosa, quantificar a fracção volumétrica de *bulk* (ε_{bulk}) no reactor,

$$\varepsilon_{bulk} = \varepsilon_{aq} \frac{(Al - 1)}{Al}. \quad (6.19)$$

A Figura 6.3 apresenta o reactor piloto, numa configuração onde se evidenciam as diversas fracções volumétricas consideradas ao escrever os balanços mássicos.

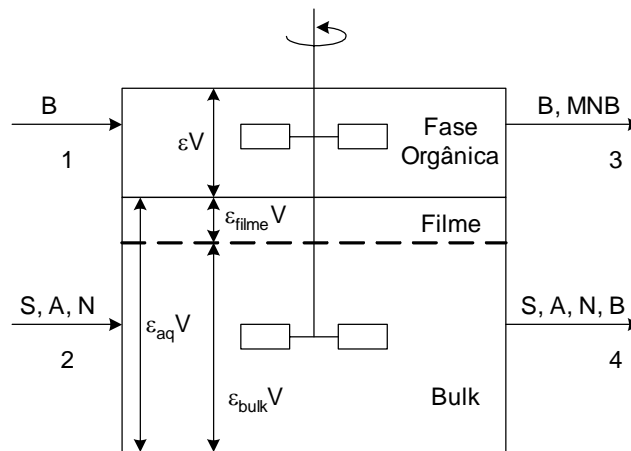


Figura 6.3. Representação esquemática das fracções volumétricas no reactor piloto de acordo com o modelo de Filme.

Para resolver o modelo é ainda necessário conhecer a área interfacial (a) existente no reactor, sendo este um parâmetro que não só depende do sistema reagente, mas também da configuração do reactor. Neste estudo a área interfacial é calculada pela Equação 5.10, fazendo uso das constantes relativas ao agitador de duas pás obtidas no Capítulo 5 desta tese.

6.3. O modelo de penetração de Danckwerts

A teoria de penetração para os processos heterogêneos de transferência de massa foi inicialmente apresentada por Higbie (1935) e mais tarde modificada por Danckwerts (1951). Contrariamente à teoria do filme, este modelo assume a transferência de massa como um processo não estacionário. Considera que pequenos elementos estagnantes de fluido posicionados na interface, onde a transferência de massa ocorre através de difusão, são periodicamente substituídos por outros novos elementos provenientes do *bulk*, onde a mistura é perfeita. Deste tipo de abordagem resultam equações matemáticas complexas, sendo frequentemente necessário recorrer a soluções numéricas para resolver estes problemas (van-Elk *et al.*, 2000). Enquanto Higbie considera uma igual velocidade de renovação para cada elemento de fluido, Danckwerts sugere uma igual probabilidade s de cada elemento ser substituído em qualquer instante de tempo, independentemente do seu tempo de permanência na interface. Sendo este último pressuposto mais realista, neste trabalho foi adoptado o modelo de Danckwerts, embora ambos os modelos possam apresentar idênticos resultados.

Na Figura 6.4 representa-se o reactor piloto CSTR de acordo com o modelo de penetração de Danckwerts que considera a fase orgânica dispersa como sendo perfeitamente agitada e a fase aquosa contínua como um todo onde existe um gradiente de concentração da espécie reactiva. É importante ressaltar que o mecanismo de penetração depende da distância da interface, x , e do tempo microscópico de renovação dos elementos da interface, θ . Este processo não-estacionário de transferência de massa do benzeno com reacção química através da fase aquosa pode ser descrito por:

$$\frac{\partial C_B(x, \theta)}{\partial \theta} = D \frac{\partial^2 C_B(x, \theta)}{\partial x^2} - k C_B(x, \theta) \quad (6.20)$$

com as respectivas condições inicial e fronteira,

$$\begin{aligned} C_B(x, 0) &= C_{B, bulk}, & x > 0 \\ C_B(0, \theta) &= H C_{3B}, & \theta > 0 \\ C_B(\delta_p \rightarrow \infty, \theta) &= C_{B, bulk} e^{-k\theta}, & \theta > 0 \end{aligned}$$

Aplicando transformadas de Laplace ao tempo microscópico θ na equação anterior, obtém-se a seguinte equação diferencial ordinária, que é apenas dependente do espaço:

$$s \tilde{C}_B(x, s) - C_B(x, 0) = D \frac{\partial^2 \tilde{C}_B(x, s)}{\partial x^2} - k \tilde{C}_B(x, s) \quad (6.21)$$

com as condições fronteira:

$$\begin{aligned}\tilde{C}_B(0, s) &= \frac{HC_{3B}}{s} \\ \tilde{C}_B(\delta_p \rightarrow \infty, s) &= \frac{C_{B, bulk}}{k + s}.\end{aligned}$$

Neste caso define-se a concentração de benzeno no *bulk* ($C_{B, bulk}$) como sendo o valor médio da concentração no tempo e no espaço, por forma a distinguir da concentração média de benzeno na fase aquosa em relação ao tempo, a qual se identifica por $\tilde{C}_B(x, s)$. Resolvendo a Equação 6.21, obtém-se o perfil da concentração de benzeno na fase aquosa:

$$\tilde{C}_B(x, s) = \frac{C_{B, bulk}}{k + s} + \left(\frac{HC_{3B}}{s} - \frac{C_{B, bulk}}{k + s} \right) e^{-x\sqrt{\frac{k+s}{D}}}. \quad (6.22)$$

De acordo com Wang *et al.* (1997), a profundidade média de penetração, δ_p , pode ser definida como:

$$\delta_p = \frac{\varepsilon_{aq}}{a}. \quad (6.23)$$

Por outro lado, o parâmetro fundamental deste modelo, s , é definido por Westerterp *et al.* (1990) através da Equação 6.24,

$$s = \frac{k_L^2}{D}. \quad (6.24)$$

De acordo com o modelo traduzido pela Equação 6.20, do ponto de vista matemático δ_p deve tender para infinito; todavia, tendo em conta o significado físico da profundidade de penetração por difusão, poder-se-á considerar que os δ_p calculados pela Equação 6.23 são infinitamente superiores ao valor da escala de difusão molecular, podendo portanto neste caso ser considerados como infinito (Westerterp *et al.*, 1990).

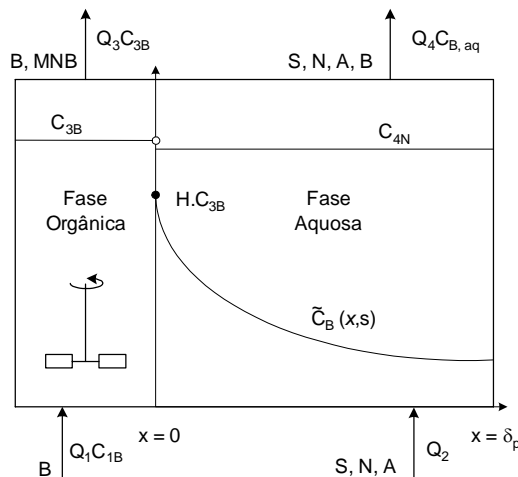


Figura 6.4. Representação esquemática do reactor piloto utilizando o modelo de penetração de Danckwerts.

A Equação 6.11 traduz também o balanço mássico ao benzeno na fase orgânica no modelo de penetração. Todavia, o fluxo molar em $x = 0$ tem de ser calculado de acordo com os pressupostos do modelo de penetração. Devido às semelhanças entre a função de transformada de Laplace, $e^{-s\theta}$, e a função de distribuição de idades dos elementos de fluido, $se^{-s\theta}$, Wang *et al.* (1997) sugerem que a transformação de Laplace e a integração média no tempo podem ser combinadas para obter o fluxo molar médio do benzeno no tempo através da interface, $\bar{J}_B \Big|_{x=0}$ e o valor médio no tempo e espaço da concentração de benzeno no *bulk* aquoso, $C_{B, bulk}$. Assim, o fluxo molar médio no tempo para $x = 0$ pode ser expresso como o produto entre o fluxo na interface e a função de probabilidade de substituição dos elementos de fluido, obtendo-se:

$$\bar{J}_B \Big|_{x=0} = - \int_0^{\infty} se^{-s\theta} D \frac{\partial C_B(x, \theta)}{\partial x} \Big|_{x=0} d\theta. \quad (6.25)$$

Fazendo uso da definição de transformada de Laplace,

$$\tilde{C}_B(x, s) = \int_0^{\infty} e^{-s\theta} C_B(x, \theta) d\theta \quad (6.26)$$

e aplicando na Equação 6.25 resulta:

$$\bar{J}_B \Big|_{x=0} = -sD \frac{\partial \tilde{C}_B(x, s)}{\partial x} \Big|_{x=0}. \quad (6.27)$$

O fluxo médio no tempo através da interface ($x = 0$) é obtido diferenciando a Equação 6.22 em ordem à coordenada espacial, conduzindo a:

$$\bar{J}_B \Big|_{x=0} = k_L \left(HC_{3B} - \frac{C_{B, bulk}}{Ha^2 + 1} \right) \sqrt{Ha^2 + 1}, \quad (6.28)$$

onde a concentração média no tempo e espaço do benzeno no *bulk* aquoso pode ser representada por:

$$C_{B, bulk} = \frac{\phi_1 HC_{3B}}{1 + \phi_2}, \quad (6.29)$$

sendo

$$\begin{aligned} \phi_1 &= \frac{1}{\delta_p} \sqrt{\frac{D}{k+s}} \left(1 - e^{-\delta_p \sqrt{\frac{k+s}{D}}} \right) \\ \phi_2 &= \frac{s}{(k+s)\delta_p} \sqrt{\frac{D}{k+s}} \left(1 - e^{-\delta_p \sqrt{\frac{k+s}{D}}} \right) - \frac{s}{k+s}. \end{aligned} \quad (6.30)$$

Resolvendo a Equação 6.11 em conjunto com as Equações 6.28, 6.29 e 6.30 torna-se possível calcular a concentração molar do benzeno na fase orgânica à saída do reactor (C_{3B}). No entanto, antes de se proceder à resolução dos modelos é ainda necessário estipular uma forma de quantificar a constante cinética da nitração do benzeno, o que será efectuado na secção seguinte deste Capítulo.

6.4. Determinação da constante cinética da nitração do benzeno

Coombes *et al.* (1968) e Cox e Strachan (1971) estudaram a reacção de nitração de compostos aromáticos, como o benzeno e o tolueno, em ácido misto e concluíram que a reacção segue uma equação cinética de 2ª ordem, sendo de 1ª ordem em relação ao ácido nítrico e ao reagente aromático. De acordo com Olah *et al.* (1989) o mecanismo de reacção envolve a formação do ião nitrónio, sendo a velocidade de reacção função da sua concentração, Equação 6.31. No entanto, a concentração do ião nitrónio pode ser substituída pela concentração do ácido nítrico, a qual é mais facilmente mensurável, desde que na Equação 6.31 se substitua a constante cinética k_2 pela constante cinética observada k_{2obs} :

$$r = k_2 [ArH][NO_2^+] = k_{2obs} [ArH][HNO_3]. \quad (6.31)$$

Sendo a nitração aromática catalisada pelo ácido sulfúrico, a constante cinética observada é função da concentração deste ácido em solução e da temperatura (Deno e Stein, 1956; Marziano *et al.*, 1998). Uma vez que neste estudo experimental não são efectuadas medições da concentração do ião nitrónio, mas sim do ácido nítrico em solução, será utilizada a constante cinética observada.

A forte influência da concentração do ácido sulfúrico na constante cinética observada está ilustrada na Figura 6.5, onde se representam os valores de k_{2obs} obtidos por Deno e Stein (1956) à temperatura de 25 °C e por Marziano *et al.* (1998) a 40 e 60 °C. Polinómios de 2ª ordem foram utilizados para ajustar os dados experimentais relativos a cada uma das temperaturas disponíveis, sendo esse ajuste representado pelas linhas traçadas na Figura 6.5. A dependência de k_{2obs} com a temperatura é dada pela Lei de Arrhenius, sendo a energia de activação (E_a) e o factor pré-exponencial (k_o) apenas dependentes da concentração do catalisador. Na gama de interesse deste trabalho os polinómios de ajuste na Figura 6.5 foram utilizados para calcular E_a e $\ln(k_o)$ para diferentes concentrações de H_2SO_4 , encontrando-se os resultados representados na Figura 6.6.

As Equações 6.32 e 6.33 correlacionam a dependência de E_a e k_o com a concentração de H_2SO_4 , onde S representa a fracção mássica de ácido sulfúrico:

$$E_a = (-283,88S + 263,37) \times 1000 \quad (6.32)$$

e

$$k_o = \exp[166,64S^2 - 254,36S + 113,79]. \quad (6.33)$$

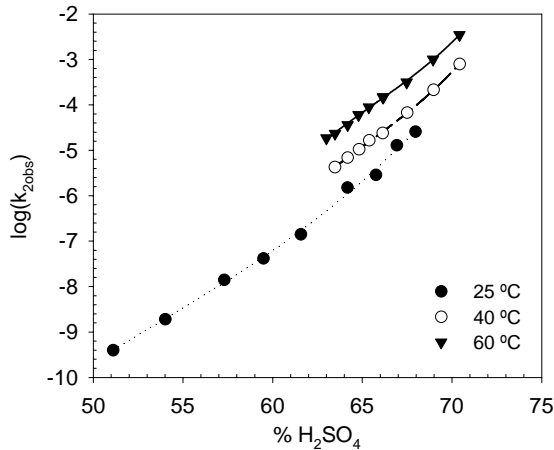


Figura 6.5. Valores de $\log k_{2obs}$ versus a concentração mássica do ácido sulfúrico. Ajustes polinomiais dos dados experimentais de Deno e Stein (1956) para 25 °C e Marziano *et al.* (1998) para 40 e 60 °C.

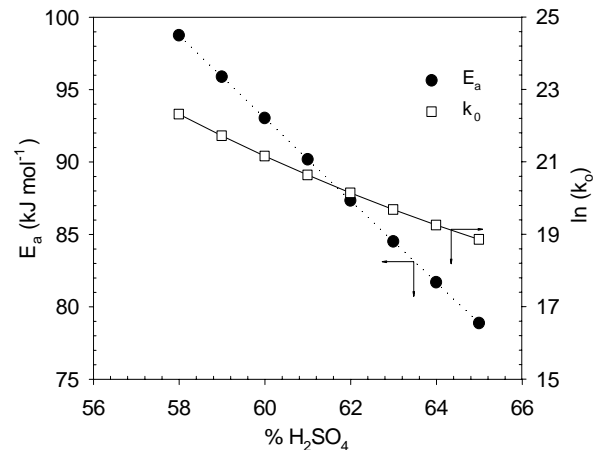


Figura 6.6. Parâmetros cinéticos (E_a e k_o) em função da fração mássica do ácido sulfúrico.

A precisão da estratégia aqui adoptada pode ser confirmada na Figura 6.7, onde os valores estimados de $\log(k_{2obs})$ são comparados com os resultados experimentais obtidos por Deno e Stein (1956) e por Marziano *et al.* (1998). O erro relativo dos valores estimados é inferior a 5% para os dados obtidos por Deno e Stein (1956), e inferior a 2% para todos os valores experimentais de Marziano *et al.* (1998) o que, por certo, se encontra na margem de erro experimental conseguida por estes autores, confirmando a validade do método aqui desenvolvido.

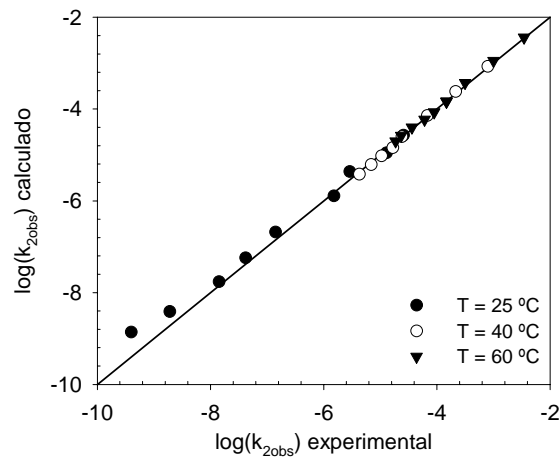


Figura 6.7. Gráfico de paridade entre os valores experimentais (Deno e Stein, 1956; Marziano *et al.*, 1998) e os valores calculados de $\log(k_{2obs})$ para as temperaturas de 25, 40 e 60 °C.

6.5. Condições operatórias dos ensaios piloto

O planeamento de ensaios foi cuidadosamente efectuado com o objectivo de recolher o máximo de informação possível, de forma a permitir interpretar o processo de nitrção do benzeno através dos diferentes mecanismos envolvidos. Os resultados aqui apresentados dizem respeito à operação da instalação piloto em determinadas condições operatórias, as quais pretendem reproduzir as condições do processo industrial instalado na Quimigal, nomeadamente no que às temperaturas, composição do ácido misto, razões volumétricas entre fases e fracções de fase dispersa diz respeito. Nos ensaios foram fixadas determinadas condições operatórias, nomeadamente um tempo de residência de 2 minutos e uma concentração de ácido sulfúrico à entrada do reactor de ácido misto de 68 % (wt). Este é misturado com o ácido nítrico a 60 % (wt), por forma a obter um ácido misto com uma composição mássica de aproximadamente 5 % em HNO_3 e de 57–58 % em H_2SO_4 . A concentração do ácido sulfúrico no interior do reactor varia entre 58 e 63 %, de acordo com o aumento da conversão do ácido nítrico que conduz ao decréscimo da acidez total através da formação de água. No entanto, este decréscimo produz um aumento da fracção mássica de ácido sulfúrico, devido à diferença entre as massas moleculares da água e do ácido nítrico. Outros parâmetros operatórios são fixados ensaio a ensaio: a razão dos caudais molares de alimentação do benzeno e ácido nítrico (F_B/F_N), a temperatura do ácido misto ($T_{\text{Ácido misto}}$), a razão dos caudais volumétricos de alimentação de fase aquosa e fase orgânica ($Q_{\text{aq}}/Q_{\text{org}}$) e a fracção mássica de HNO_3 no ácido misto. A temperatura de nitrção utilizada nestes ensaios (80 a 135 °C) é bastante superior aos estudos existentes na literatura. As gamas de condições operatórias dos onze ensaios piloto realizados estão sumariadas na Tabela 6.1. Como descrito no Capítulo 4, ao longo de um ensaio, atingido um estado estacionário a que corresponde uma dada temperatura de nitrção, a velocidade de agitação é aumentada. Desta forma, este grupo de onze ensaios em contínuo no reactor piloto resultou na obtenção de 61 estados estacionários diferentes.

Tabela 6.1. Condições experimentais utilizadas nos ensaios piloto.

Ensaio	F_B/F_N	$T_{\text{Ácido misto}}$ (°C)	$T_{\text{Nitrção}}$ (°C)	Agitação (rpm)	ϵ	$Q_{\text{aq}}/Q_{\text{org}}$	% HNO_3 (wt)
1	0,96	99,7	94,6 - 121,7	398 - 895	0,132 - 0,169	8,43	5,64
2	0,98	89,5	85,7 - 113,2	395 - 911	0,130 - 0,169	8,38	5,61
3	1,07	94,2	102,8 - 124,8	786 - 1393	0,165 - 0,185	8,12	5,58
4	1,07	102,6	96,2 - 135,3	394 - 1700	0,130 - 0,170	8,11	4,99
5	1,07	94,9	88,4 - 104,1	406 - 693	0,154 - 0,162	8,11	5,49
6	1,07	88,9	85,2 - 121,2	396 - 1342	0,142 - 0,172	8,09	5,10
7	1,09	92,2	115,0 - 125,0	1005 - 1700	0,166 - 0,172	8,12	4,99
8	1,09	81,3	99,1 - 114,3	858 - 1381	0,156 - 0,171	8,09	4,97
9	1,10	84,8	81,1 - 111,4	398 - 885	0,131 - 0,175	7,86	5,29
10	1,11	92,4	92,3 - 118,7	405 - 800	0,141 - 0,171	7,80	5,28
11	1,15	90,2	86,2 - 117,2	394 - 870	0,132 - 0,180	7,75	5,06

O benzeno é alimentado ao reactor piloto à temperatura ambiente o que, em conjugação com algumas perdas de calor entre o reactor de ácido misto e o reactor principal, justifica o facto de, para baixas velocidades de agitação e conseqüente diminuta extensão de reacção, a temperatura de nitração poder ser inferior à temperatura do ácido misto. Neste conjunto de ensaios a razão F_B/F_N foi testada numa gama abrangente que se situou entre os 0,96 a 1,15, apesar de na prática industrial em vigor na Quimigal esse valor variar apenas entre 1,06 a 1,08. Contudo, a importância desta razão não é ainda totalmente conhecida, exemplo disso é o valor patenteado por Guenkel *et al.* (1994) de 1,005 a 1,25, sendo portanto relevante estudar a sua influência. Por último, a razão volumétrica entre fases foi fixada num valor próximo de 8, um valor de referência no processo industrial de nitração adiabática na Quimigal; todavia, este parâmetro será objecto de estudo num outro conjunto de ensaios piloto que serão analisados no Capítulo 8.

6.6. Análise dos resultados experimentais

Em cada estado estacionário atingido ao longo dos ensaios foi colhida uma amostra para a caracterização do desempenho do reactor. As amostras foram analisadas de acordo com os métodos apresentados no Capítulo 4 e os resultados obtidos serão objecto de estudo nas secções seguintes.

Sendo a nitração adiabática do benzeno uma reacção heterogénea líquido-líquido que depende da área interfacial disponível para a transferência de massa, numa primeira análise dos resultados a atenção centrou-se na verificação deste pressuposto. A área interfacial atingida no reactor depende da velocidade de agitação (Quadros e Baptista, 2003) o que pode ser confirmado na Figura 6.8 onde, utilizando a Equação 5.10, se representou a evolução desta grandeza ao longo do Ensaio 6. Para este mesmo ensaio foi analisada a evolução da produção de MNB com o aumento da velocidade de agitação, que é mostrada na Figura 6.9 em simultâneo com a temperatura no reactor piloto. A análise comparativa das Figuras 6.8 e 6.9 comprova uma relação inequívoca entre a área interfacial, a temperatura de nitração e a produção de MNB. À medida que a velocidade de agitação e a área interfacial aumentam, intensifica-se a transferência de massa que conduz ao aumento da velocidade de reacção, com conseqüente incremento na temperatura. Um padrão semelhante de dependência entre a velocidade de agitação e a velocidade de reacção foi registado por Hanson *et al.* (1971) e Giles *et al.* (1976) nos seus estudos experimentais a baixas temperaturas, com CSTRs em operação isotérmica.

Uma das primeiras etapas para avaliar a adequação dos modelos matemáticos na tradução dos resultados experimentais consiste em averiguar o regime em que a reacção ocorre, i.e., reacção lenta, intermédia, rápida ou instantânea. O parâmetro utilizado para descrever o regime de reacção é o número de Hatta que quantifica a relação entre a velocidade de reacção química e de transferência de massa. Este parâmetro é definido pela Equação 6.1, onde a constante cinética de reacção de pseudo-

primeira ordem k , é dada por $k = k_{2,obs} C_{HNO_3}$, uma vez que na fase aquosa a concentração do ácido nítrico é consideravelmente superior à do benzeno, devido à baixa solubilidade do reagente aromático nesta fase (Schiefferle *et al.*, 1976).

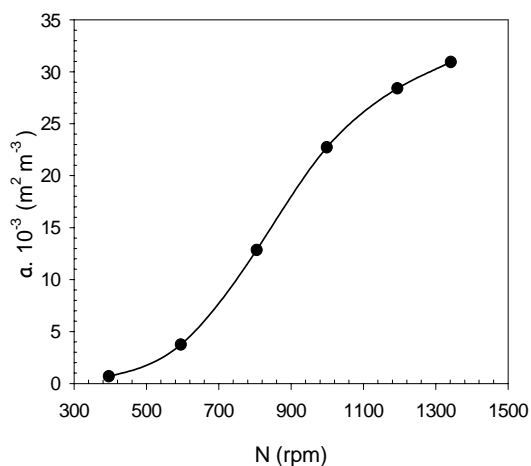


Figura 6.8. Área interfacial efectiva *versus* velocidade de agitação – Ensaio 6.

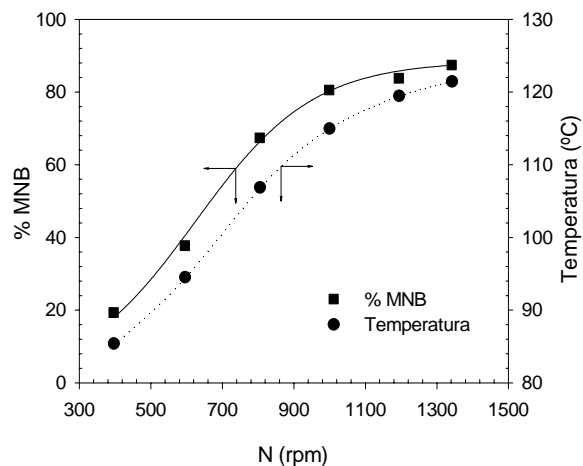


Figura 6.9. Perfis da temperatura de nitração e da produção de MNB *versus* velocidade de agitação – Ensaio 6.

Em todos os ensaios realizados neste estudo o número de Hatta esteve compreendido entre 0,3 e 2, como ilustrado nas Figuras 6.10 e 6.11, o que corresponde ao regime intermédio onde ambos os fenómenos de transferência de massa e cinéticos contribuem para a velocidade global de reacção. Com o objectivo de evitar a sobreposição e aumentar a clareza das observações, nestas figuras não foram representados todos ensaios. A análise da Figura 6.10 mostra que a produção de MNB não é única e exclusivamente dependente do número de Hatta, uma vez que para elevados Ha podem ser obtidas baixas conversões em MNB, particularmente quando a área interfacial disponível é baixa (Figura 6.11), como sucede nos Ensaios 1 e 4. Esta constatação pode ser comprovada na Tabela 6.2, onde se efectua uma comparação entre o estado estacionário (EE) 2 do Ensaio 4, o EE 3 do Ensaio 1 e o EE 6 do Ensaio 6, assinalados nas Figuras 6.10 e 6.11, a que correspondem números de Hatta muito semelhantes.

Tabela 6.2. Comparação dos resultados obtidos para os EE 2, EE 3 e EE 6 dos Ensaios 4, 1 e 6.

	EE 2 – Ensaio 4	EE3 – Ensaio 1	EE 6 – Ensaio 6
Ha	1,01	1,02	0,99
$a \text{ (m}^2 \text{ m}^{-3}\text{)}$	3 972	4 724	30 933
MNB (%)	46,2	53,4	86,6

Ao analisar estes três conjuntos de condições de operação observa-se que utilizando uma área interfacial consideravelmente maior no caso do EE 6 do Ensaio 6 se obtém uma produção de MNB

substancialmente superior. Idêntica observação pode ser verificada para o aumento da área interfacial entre o EE 2 do Ensaio 4 e o EE 3 do Ensaio 1, onde se observa um acréscimo da produção de MNB independente do número de Hatta. Os números de Hatta mais elevados atingidos no Ensaio 1 são consequência do excesso de ácido nítrico utilizado face ao benzeno, o que aumenta a concentração de ácido nítrico na fase aquosa e consequentemente Ha , que é proporcional à raiz quadrada dessa concentração. No entanto, este aumento não se repercute na velocidade de reacção química quando o benzeno transferido para a fase aquosa não é suficiente para permitir a reacção. Assim, o aumento no número de Hatta pode ter duas origens sem o mesmo reflexo na produção de MNB: uma maior velocidade de reacção ou a elevada concentração do ácido nítrico devido à baixa conversão em MNB. Esta informação é confirmada nos Ensaio 4, 6 e 8 das Figuras 6.10 e 6.11 onde se comprova a existência de valores máximos de Ha que não correspondem nem ao valor máximo de MNB produzido nesse ensaio, nem ao máximo de área interfacial alcançado.

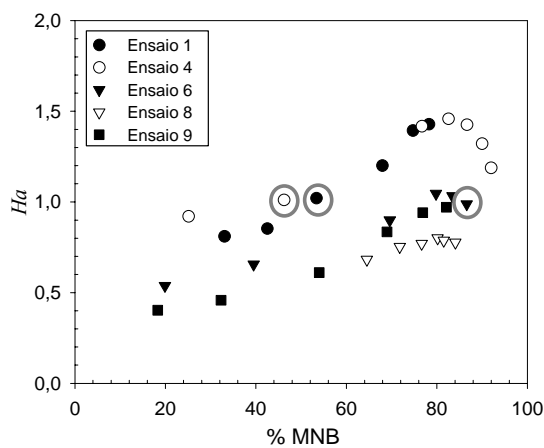


Figura 6.10. Produção de MNB *versus* número de Hatta – Ensaio 1, 4, 6, 8 e 9.

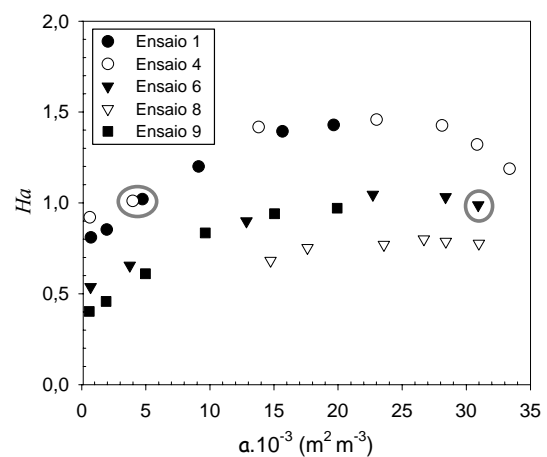


Figura 6.11. Número de Hatta registado para diferentes valores da área interfacial – Ensaio 1, 4, 6, 8 e 9.

Para melhor compreender as diferentes evoluções de Ha nos ensaios realizados é importante relembrar a informação sobre as condições de operação sumariadas na Tabela 6.1. A existência de uma relação entre a temperatura de nitração e a produção de MNB foi anteriormente evidenciada na Figura 6.9, sendo também registada na Figura 6.12 elaborada para auxiliar a interpretação das Figuras 6.10 e 6.11. Nesta figura é possível observar que, para a mesma temperatura de reacção, podem ser obtidas diferentes produções de MNB, o que evidencia a influência de outros parâmetros na conversão da reacção. Para a mesma temperatura de reacção foi observado um aumento da conversão do benzeno nos ensaios que utilizaram uma maior razão F_B/F_N . Em conjugação com o incremento da área interfacial, este parâmetro pode conduzir a um aumento da produção de MNB o que, combinado com a redução da temperatura de reacção através da diminuição da temperatura de entrada da corrente do ácido misto, reduz a formação dos subprodutos nitrofenólicos (Quadros, Castro e Baptista, 2004). A

área interfacial disponível para a reacção, a qual favorece a conversão e a respectiva libertação de calor, é sem dúvida uma condição de operação muito influente. O controlo da temperatura no sistema, ainda que indirecto, apresenta inegáveis vantagens do ponto de vista energético, mas permite também melhorar a selectividade e a produtividade do processo, como se analisará nos Capítulos 7 e 8.

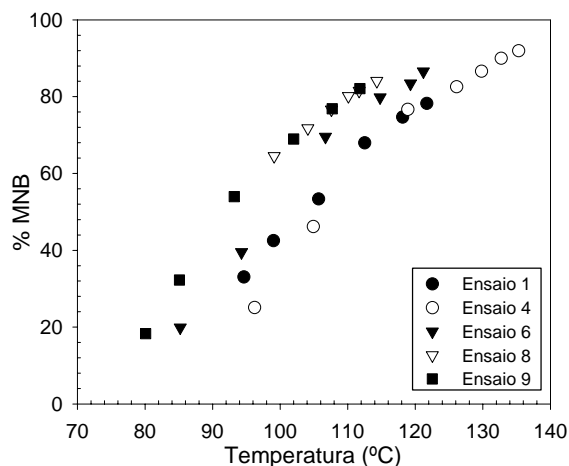


Figura 6.12. Produção de MNB *versus* temperatura de reacção – Ensaios 1, 4, 6, 8 e 9.

6.7. Validação dos modelos matemáticos

A informação detalhada recolhida ao longo dos ensaios experimentais à escala piloto permite confrontar as previsões dos modelos matemáticos para reacções heterogéneas com os valores experimentais e testar a validade das previsões destes modelos, fundamentando a sua futura utilização. Os modelos de Filme e de penetração de Danckwerts foram apresentados neste capítulo e para a sua resolução foi desenvolvido um programa computacional em *FORTRAN*. O software *MATHEMATICA 5.0* foi utilizado para resolver e explicitar as equações diferenciais dos modelos.

No modelo de Filme, o cálculo do fluxo molar de benzeno foi efectuado através da solução completa do modelo, Equação 6.10, uma vez que nos ensaios experimentais prevalece o regime intermédio de reacção ($0,3 < Ha < 2,0$), como comprova a Figura 6.10. Todavia, para efeitos de análise, foram também estudadas as soluções assintóticas do modelo de Filme, que correspondem à reacção lenta ($Ha < 0,3$ – Equação 6.15) e à reacção rápida ($Ha > 2,0$ – Equação 6.16).

O Ensaio 8, Tabela 6.1, foi utilizado para confrontar as previsões dos modelos com os resultados experimentais. Na Figura 6.13 representa-se a concentração de benzeno na fase orgânica à saída do reactor piloto, C_{3B} , em função da velocidade de agitação e os resultados do modelo de Filme para o regime lento, intermédio e rápido e do modelo de penetração de Danckwerts. É de salientar a notável capacidade dos modelos de Filme e Danckwerts em prever a concentração de benzeno no reactor,

sendo pouco significativas as diferenças registadas entre eles. Todavia, os resultados obtidos a partir do modelo de Filme, admitindo as soluções assintóticas, desviam-se claramente dos registos experimentais, especialmente a solução de reacção lenta.

Nos regimes intermédio e rápido as resistências à transferência de massa são consideradas relevantes e um aumento da área interfacial contribui para o consumo do reagente orgânico. Na Figura 6.13 os perfis de concentração de benzeno, C_{3B} , para estes regimes são claramente dependentes da velocidade de agitação, especialmente na gama de menores valores, atenuando-se o declive de C_{3B} na zona de maior agitação. Este padrão enquadra-se perfeitamente com o perfil da área interfacial registado na Figura 6.8. No regime de reacção lenta a etapa limitante é a reacção química e, como tal, a área interfacial não exerce grande influência na velocidade global de reacção, o que se traduz no perfil mais plano registado na Figura 6.13.

Nos modelos aqui desenvolvidos foi considerado que o MNB produzido se transfere instantaneamente para a fase orgânica. Contudo, de acordo com Schiefferle *et al.* (1976), o MNB é mais solúvel na fase aquosa do que o benzeno, pelo que é interessante analisar o rigor dos modelos na previsão da fracção mássica de MNB na fase orgânica da corrente de saída do reactor. Na Figura 6.14 estão representadas as fracções mássicas de MNB na corrente orgânica à saída do reactor e as respectivas previsões pelos modelos de Filme e de Danckwerts. Uma vez mais se realça a concordância entre os resultados experimentais e os previstos, encontrando-se as previsões delimitadas por uma margem de 15% de erro, indicada no gráfico. De facto, os dois modelos prevêem satisfatoriamente a concentração de MNB produzido, confirmando o pressuposto de transferência imediata do MNB para a fase orgânica, após a sua formação.

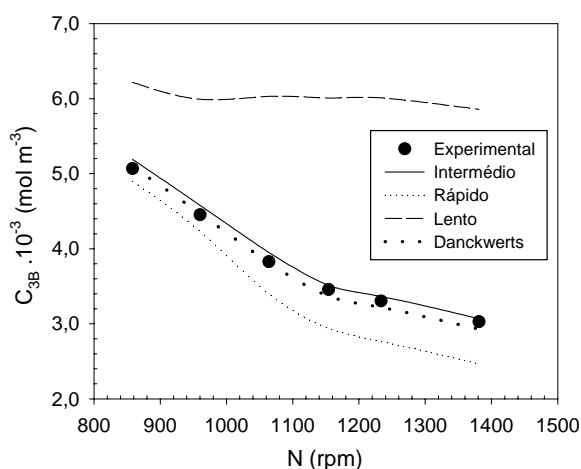


Figura 6.13. Resultados experimentais e previsões dos modelos de Filme e Danckwerts para a concentração de benzeno à saída do reactor em função da velocidade de agitação – Ensaio 8.

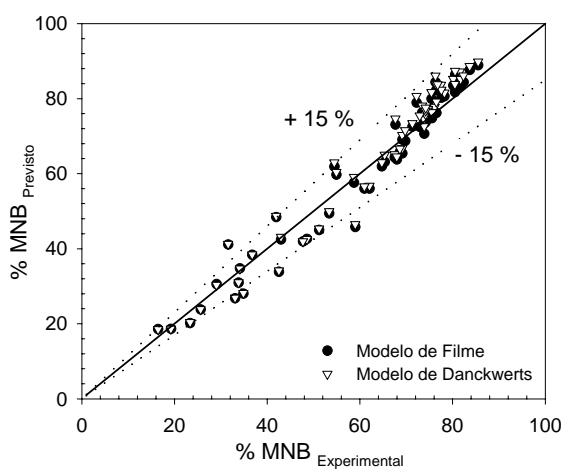


Figura 6.14. Resultados experimentais versus resultados previstos pelos modelos de Filme e Danckwerts para a concentração mássica de MNB na fase orgânica da corrente de saída do reactor.

6.8. Análise comparativa dos modelos de Filme e de Danckwerts

Para os 61 pontos experimentais considerados, o erro relativo médio obtido utilizando o modelo de Filme é de 6,75 % e para o modelo de Danckwerts esse erro é de 7,34 %. Apesar de não existir uma grande diferença entre estes dois valores, de facto, o modelo de Filme possui um erro relativo médio ligeiramente inferior ao obtido com o modelo de Danckwerts. Reduzindo a amostra às previsões dos modelos para a gama de concentrações de MNB superior a 50 % (45 pontos), que correspondem a níveis de produção com maior interesse na prática industrial, esses mesmos erros diminuem para 5,00 e 5,88 %, confirmando um menor erro para o modelo de Filme. Na Figura 6.15 estão representadas as diferenças relativas entre as previsões de ambos os modelos (Equação 6.34) em toda a gama de MNB obtido.

$$Diferença(\%) = \frac{\%MNB_{\text{prevista modelo de Filme}} - \%MNB_{\text{prevista modelo de Danckwerts}}}{\%MNB_{\text{prevista modelo de Filme}}} \times 100 . \quad (6.34)$$

As pequenas diferenças detectadas não excedem os 4 % em valor absoluto, sendo o valor médio absoluto de 1,54 %. De realçar que, como se pode observar na Figura 6.15, as maiores diferenças se situam na gama de maior produção de MNB. É também interessante observar que neste caso o modelo de Danckwerts prevê, para a maioria dos pontos, uma produção de MNB superior à prevista pelo modelo de Filme, que justifica as diferenças negativas observadas na Figura 6.15. Embora estas diferenças não sejam muito significativas, poder-se-á concluir que o modelo de Danckwerts considera sempre um maior consumo de benzeno, o que deverá resultar num perfil mais acentuado da concentração de benzeno na fase aquosa, ou de uma concentração média de benzeno na fase aquosa inferior à prevista pelo modelo de Filme.

Uma maior diferença entre as previsões de ambos os modelos era esperada, uma vez que no regime intermédio, de acordo com Westerterp *et al.* (1990), as diferenças no Enhancement factor (Ea) destes dois modelos podem atingir os 20 %, quando $C_{B,bulk} = \frac{1}{2} HC_{3B}$ e $Ha = 1$. Em reacções heterogéneas o Enhancement factor é definido pela Equação 6.35 e representa a razão entre dois fluxos molares através da interface: um acompanhado de reacção química e o outro sem reacção.

$$Ea = \frac{\bar{J}_B \Big|_{x=0}}{k_L (HC_{3B} - C_{B,bulk})} \quad (6.35)$$

Sempre que o transporte entre fases seja favorecido pela reacção química, o Ea será superior à unidade. Os resultados dos modelos de Filme e de Danckwerts foram utilizados para construir a Figura 6.16 onde se representa esta grandeza em função de Ha para todos os resultados experimentais.

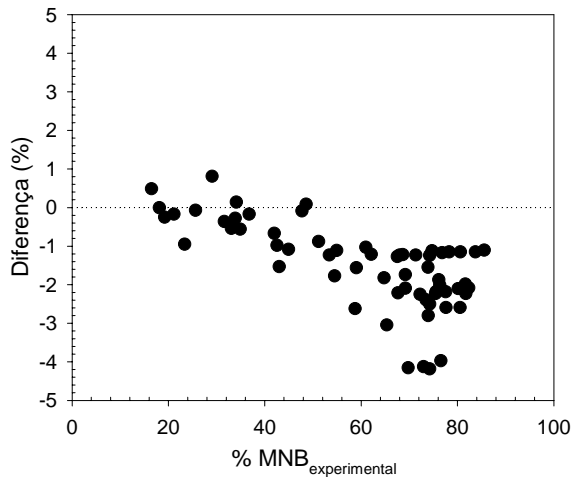


Figura 6.15. Diferença observada entre as previsões dos modelos de Filme e de Danckwerts face à fracção mássica experimental de MNB.

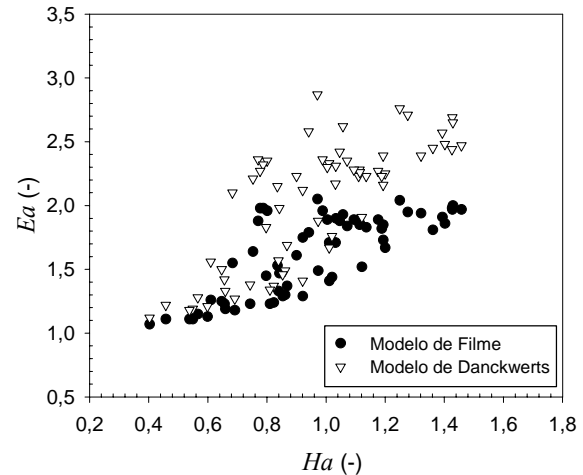


Figura 6.16. Enhancement factors para o modelo de Filme e de Danckwerts *versus* número de Hatta.

As diferenças entre os Ea 's calculados por ambos os modelos são evidentes, podendo em alguns casos ascender a 40%, o que é consideravelmente superior aos 20% indicados por Westerterp *et al.* (1990). De salientar que a diferença aumenta à medida que Ha aumenta e $C_{B, bulk}$ diminui. Para além disso, o Ea obtido pelo modelo de penetração de Danckwerts é sempre superior ao do modelo de Filme, o que vai ao encontro dos resultados na literatura que indicam valores de Ea de 1,78 para o modelo de Filme e de 2,12 para o modelo de Danckwerts, quando $C_{B, bulk} = \frac{1}{2} HC_{3B}$ e $Ha = 1$ (Westerterp *et al.*, 1990).

Uma vez que as diferenças nos Enhancement factors dos dois modelos não se reflectem nas concentrações de saída, uma análise atenta aos perfis de concentração de benzeno na fase aquosa pode ajudar a compreender este resultado. As Figuras 6.17 e 6.18 mostram os perfis de concentração de benzeno na fase aquosa, obtidos pelos modelos de Filme e de Danckwerts em dois estados estacionários do Ensaio 11, a que correspondem números de Hatta de 0,60 e 1,25. Uma primeira leitura indica-nos que ambos os modelos conduzem a perfis semelhantes, mas as condições experimentais utilizadas em cada um dos estados estacionários originam claras diferenças entre os perfis expostos nas Figuras 6.17 e 6.18.

Num sistema heterogéneo a área interfacial é função da velocidade de agitação, bem como a dimensão e o número das gotículas da fase dispersa. Os perfis de concentração de benzeno representados na Figura 6.17 correspondem a um estado estacionário em que a velocidade de agitação é baixa, o que

leva à formação de um reduzido número de gotículas, disponibilizando um elevado volume de fase aquosa para envolver cada gotícula de fase orgânica dispersa, originando um elevado x máximo registado na Figura 6.17. Esta figura mostra que a concentração do benzeno na fase aquosa decresce abruptamente muito próximo da interface, alcançando rapidamente um perfil de concentração plano, para ambos os modelos de Filme e Danckwerts.

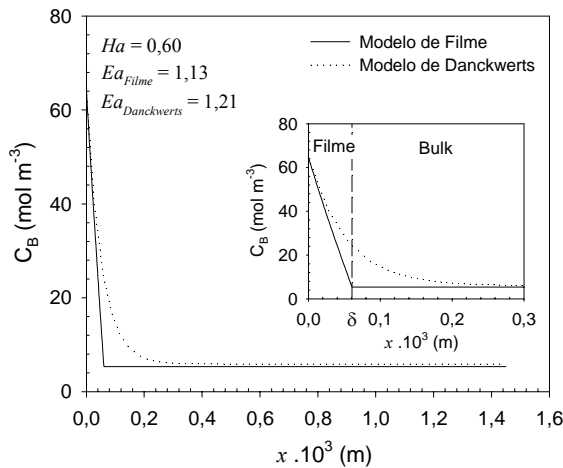


Figura 6.17. Perfis da concentração de benzeno obtidos pelos modelos de Filme e de Danckwerts (Ensaio 11; $N = 394$ rpm).

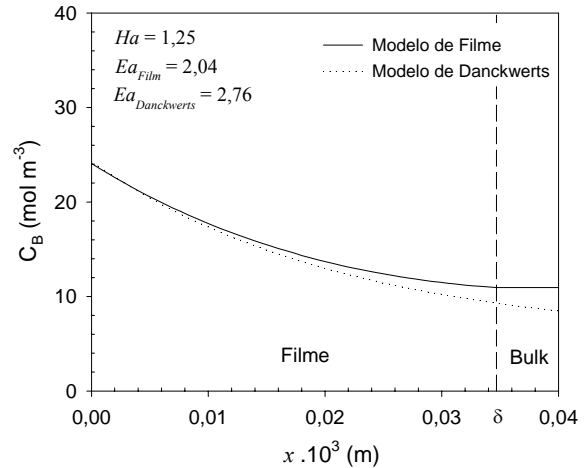


Figura 6.18. Perfis da concentração de benzeno obtidos pelos modelos de Filme e de Danckwerts (Ensaio 11; $N = 870$ rpm).

A ampliação dos perfis representados na Figura 6.17 na zona adjacente à interface realça as diferenças entre os dois modelos. O modelo de Filme pressupõe a existência de uma barreira de espessura δ , onde as resistências à transferência de massa estão confinadas e um *bulk* de concentração homogénea, sem gradientes de concentração. O modelo de penetração de Danckwerts considera uma fase aquosa contínua onde a concentração de benzeno decresce gradualmente até alcançar constância, à semelhança do que sucede no *bulk* do modelo de Filme; atingido este patamar, pode-se considerar que a profundidade máxima de penetração foi alcançada. De realçar que ambos os perfis prevêm fluxos na interface idênticos, o que é consistente com a semelhança entre os declives obtidos para a abcissa $x = 0$.

Os perfis representados na Figura 6.18 correspondem a um estado estacionário com maior velocidade de agitação da mistura, do que resulta uma maior área interfacial efectiva e um número de Hatta superior. Assim, um elevado número de gotículas orgânicas de reduzido diâmetro foram formadas, o que originou um menor volume de fase aquosa disponível para envolver cada gotícula dispersa, resultando num x máximo reduzido. Neste caso, no modelo de Filme a razão entre as espessuras do filme estagnante e do *bulk* é superior à unidade, ao contrário do exposto na Figura 6.17. Uma vez

mais, ambos os modelos originam perfis idênticos, que se diferenciam apenas na zona mais afastada da interface, razão pela qual também neste caso o fluxo através da interface é semelhante.

A discussão anterior explica a semelhança dos fluxos molares através da interface e das concentrações previstas nos dois modelos aplicados. Contudo não explica as diferenças no Enhancement factor registadas na Figura 6.16, o que requer a análise da definição de $C_{B, bulk}$ para cada um dos modelos. No modelo de Filme esta é a concentração homogénea no *bulk*, enquanto que no modelo de penetração de Danckwerts este parâmetro se refere à concentração média de benzeno na fase aquosa vista como um todo (Equação 6.29). Como tal, o valor de $C_{B, bulk}$ previsto pelo modelo de Danckwerts é sempre superior ao valor obtido pelo modelo de Filme, o que resulta numa menor *driving force* para o cálculo do fluxo puramente físico de transferência de massa. Assim, o valor do denominador da Equação 6.35 é reduzido, o que explica os Enhancement factor superiores no modelo de Danckwerts.

A concordância entre os dois modelos e os resultados experimentais comprova a sua validade para modelizar reacções heterogéneas líquido-líquido, como é o caso da nitração do benzeno. Os erros obtidos para ambos os modelos revelam que as estratégias de modelização adoptadas são extremamente fiáveis, principalmente se considerarmos o número de parâmetros estimados e as diversas correlações utilizadas, nomeadamente para os coeficientes de transferência de massa e difusão, constante cinética, solubilidades, potência dissipada e área interfacial, entre outros. Sendo o modelo de Filme de aplicação mais simples, embora conceptualmente menos realista, este pode vir a ser utilizado em estudos futuros.

6.9. A relevância das dimensões do filme e do *bulk* no modelo de Filme

De acordo com o modelo de Filme, no regime intermédio parte da reacção ocorre no filme enquanto que a restante reacção se processa no *bulk* homogéneo da fase aquosa. Uma vez que a velocidade de agitação tem um papel importante na definição das dimensões do filme e do *bulk*, torna-se interessante comprovar que o aumento da razão de volumes entre filme e *bulk* favorece a extensão da reacção. Para quantificar as fracções volumétricas de filme e *bulk* no reactor em função da velocidade de agitação, recorre-se à razão de Hinterland e às Equações 6.18 e 6.19. O Ensaio 11 foi escolhido para registar a variação das diferentes fracções volumétricas no reactor como mostra a Figura 6.19. As fracções de fase aquosa e orgânica permanecem praticamente constantes, podendo ser consideradas como independentes da velocidade de agitação. Todavia, com o aumento da velocidade de agitação, denota-se um ligeiro decréscimo da fracção volumétrica da fase aquosa, compensado pelo aumento da fracção de fase orgânica. Esta situação poderá ser facilmente compreendida uma vez que, enquanto na fase orgânica as moléculas do reagente benzeno são menores que as moléculas de MNB produzidas, na

fase aquosa a situação é inversa, sendo as moléculas do ácido nítrico consumido maiores que as moléculas de água formadas. Assim, as fracções volumétricas orgânica e aquosa registam uma ligeira variação ao longo do ensaio, registada na Tabela 6.1, quando o incremento da velocidade de agitação se traduz no aumento da conversão da reacção.

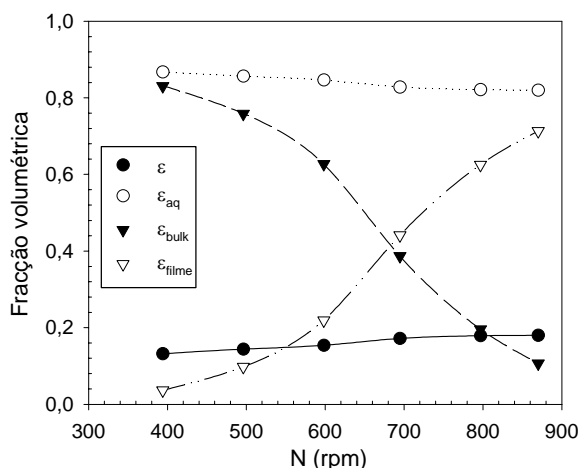


Figura 6.19. Fracções volumétricas da fase orgânica, da fase aquosa e do *bulk* e filme da fase aquosa versus velocidade de agitação – Ensaio 11.

No que diz respeito à evolução das fracções volumétricas de filme e *bulk*, a situação observada é claramente distinta. Para menores velocidades de agitação, quando a área interfacial efectiva é reduzida, a fracção volumétrica de filme é muito pequena, encontrando-se a maioria do volume da fase aquosa distribuído pelo *bulk*. No entanto, quando a velocidade de agitação e a área interfacial aumentam, o padrão inverte-se e o filme passa a ter um volume predominante no todo da fase aquosa. Este acréscimo de filme favorece a extensão da reacção que tende a ocorrer preferencialmente no filme em detrimento do *bulk*.

A ilustração da variação de cada um destes volumes pode recorrer à representação da dimensão das gotículas e dos volumes de filme e *bulk* que as envolvem. As amostras recolhidas nos dois estados estacionários extremos do Ensaio 11, a que correspondem a menor e a maior velocidade de agitação, designadas por A1 e A6, foram utilizadas para construir a Figura 6.20. Nesta figura representa-se, em esquema e à escala, uma gotícula de dimensão média envolta no volume de fase aquosa respectivo, calculado com base no volume total desta fase e no número de gotículas formadas, distinguindo entre o filme e o *bulk* da fase aquosa. Numa primeira observação, realça-se a diferença na dimensão das gotículas formadas, que está relacionada com a velocidade de agitação e o seu número (*vide* Figura 6.21). Quanto maior é a velocidade de agitação, maior é o número de gotículas e menor é o seu volume. A dimensão relativa do filme face ao *bulk* aumenta com a velocidade de agitação (Figura 6.20). Na amostra A1 as gotículas encontram-se envoltas apenas num pequeno volume de filme,

processando-se a reacção no *bulk* da fase aquosa, resultado das fracas condições de mistura proporcionadas. Na amostra A6, verifica-se a situação oposta, processando-se grande parte da reacção no filme da fase aquosa.

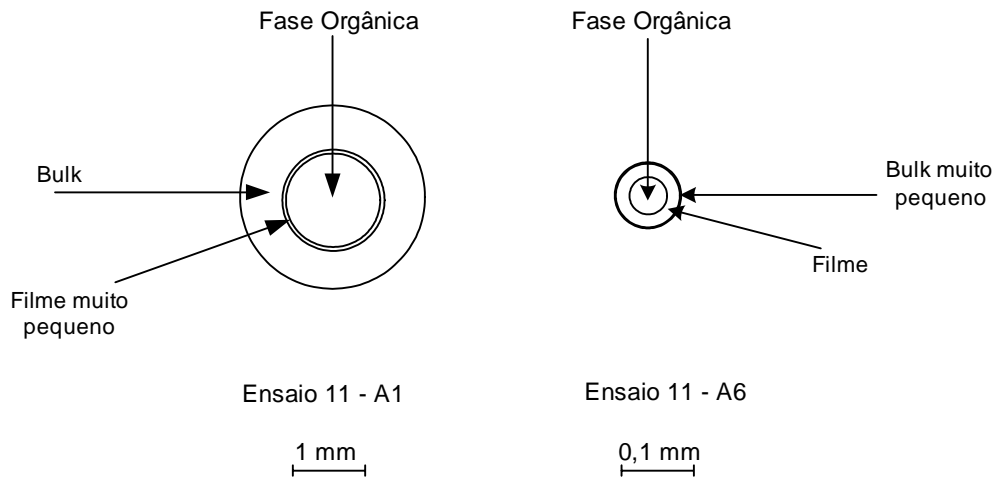


Figura 6.20. Representação das dimensões médias das gotículas formadas com distinção entre fase orgânica e filme e *bulk* da fase aquosa – amostras A1 e A6 do Ensaio 11.

A Figura 6.21 mostra que o crescimento do número de gotículas com a velocidade de agitação é praticamente exponencial, o que confirma o aumento da área interfacial efectiva com a agitação. Dada a diferença nos tamanhos relativos do filme e do *bulk* nas gotículas representadas, é importante quantificar a reacção que ocorre efectivamente no filme, para avaliar se devem ser seleccionadas condições de operação que privilegiem um maior volume deste.

Os resultados deste exercício conduziram à Figura 6.22 onde estão representadas a percentagem de reacção que ocorre no filme face ao todo da fase aquosa e a área interfacial em função da velocidade de agitação. É evidente a semelhança do traçado das duas curvas, que comprova uma relação clara entre o aumento da área interfacial e a extensão da reacção no filme da fase aquosa. Mesmo para baixas velocidades de agitação, quando a fracção de filme é cerca de 4% (Figura 6.19), a reacção no filme assume valores da ordem dos 20%. Esta situação pode também ser compreendida se atendermos a que no filme a concentração do benzeno é maior do que no *bulk*, originando como tal uma velocidade de reacção superior. A quantidade de reacção que ocorre no filme aumenta rapidamente com a velocidade de agitação, atingindo valores da ordem dos 90% para velocidades de agitação próximas dos 900 rpm, onde o volume do filme é significativamente superior ao volume do *bulk*. As Figuras 6.19 e 6.22 comprovam que, ao aumentar a velocidade de agitação, se aumenta não apenas a fracção de filme mas também a extensão da reacção neste volume e no reactor, como era já evidente na Figura 6.9.

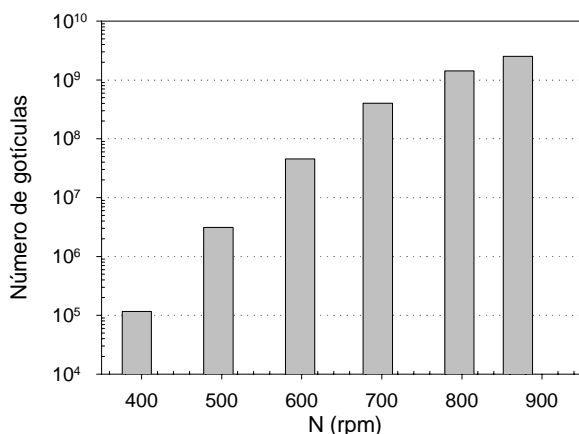


Figura 6.21. Número de gotículas formadas versus velocidade de agitação – Ensaio 11.

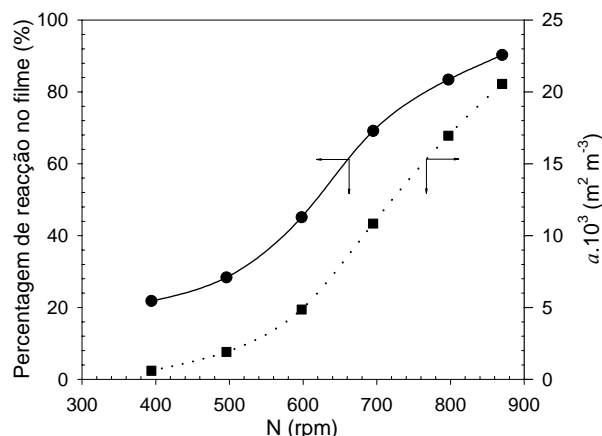


Figura 6.22. Percentagem de reacção ocorrida no filme aquoso e área interfacial efectiva versus velocidade de agitação – Ensaio 11.

6.10. Tempo característico de transferência de massa

Roizard e Wild (2002) utilizam o número de Damköhler (Da) para quantificar a razão entre o tempo de residência no reactor (τ) e o tempo característico de transferência de massa ($1/k_L a$). Se este parâmetro for inferior à unidade, o tempo de residência no reactor provavelmente não é suficiente para processar toda a transferência de massa, obviamente limitada pela área interfacial disponível. Um número de Damköhler superior à unidade pode significar um subaproveitamento do reactor onde parte do tempo de residência não conduz a um aumento da produtividade, caso a velocidade de reacção química seja superior à velocidade de transferência de massa. A razão R entre a velocidade de transferência de massa ($k_L a$) e a velocidade de reacção química ($k_{2obs}[\text{HNO}_3]$) torna-se assim um parâmetro importante, pois tomará valores consideravelmente inferiores à unidade se a velocidade global de reacção for controlada pelos fenómenos difusionais, ou valores extremamente superiores à unidade, caso o processo seja limitado pela cinética intrínseca da reacção. O Ensaio 11 serviu ainda para construir a Figura 6.23 onde se representa a razão R e o número de Damköhler em função da velocidade de agitação. Embora a razão R não assuma um valor muito baixo é sempre inferior à unidade, o que significa que no processo global as limitações à transferência de massa se sobrepõem, ainda que ligeiramente, à velocidade de reacção química. No entanto, não se obtêm valores extremos de R , pelo que não é possível estabelecer uma predominância clara de um fenómeno em relação ao outro, o que vem confirmar as características do regime intermédio. O aumento da velocidade de agitação aumenta a razão R , favorecendo a velocidade de transferência de massa face à velocidade de reacção química. Todavia, o valor de R mantém-se inferior à unidade, pelo que as limitações difusionais desempenham ainda um papel predominante.

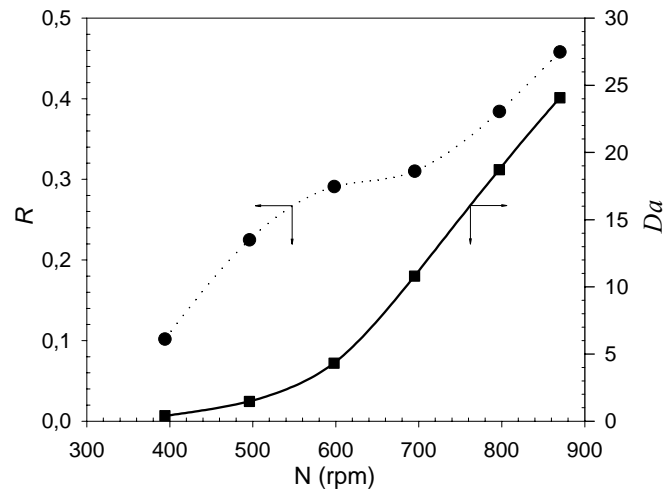


Figura 6.23. Representação da razão R e do número de Damköhler *versus* velocidade de agitação – Ensaio 11.

O número de Damköhler é inferior à unidade apenas no estado estacionário relativo à menor velocidade de agitação. Ao longo do ensaio, ao aumentar a velocidade de agitação, Da aumenta significativamente, sendo possível afirmar que o tempo de residência é largamente superior ao tempo característico de transferência de massa. Neste caso, poder-se-á considerar que o reactor pode estar subaproveitado. Como a razão R mostra que a velocidade de reacção química é superior à velocidade de transferência de massa, o tempo de residência no reactor poderá ser seguramente reduzido sem prejuízo para a velocidade de reacção global do processo.

Em suma, será vantajoso aumentar a velocidade de agitação, uma vez que assim são reduzidas as limitações difusionais, aproximando-se a velocidade de transferência de massa da velocidade de reacção química, permitindo reduzir o tempo de residência do processo, o que pode conduzir a um aumento considerável de produção.

6.11. Conclusões

O estudo experimental da nitração contínua adiabática do benzeno com ácido misto à escala piloto possibilitou reproduzir algumas condições operatórias industriais de relevo, fornecendo um conjunto de resultados para a modelização deste tipo de reacções heterogéneas através dos modelos de Filme e de penetração de Danckwerts. Diferentes conjuntos de condições operatórias foram testados, com especial ênfase na velocidade de agitação, na temperatura de entrada e de reacção e na razão de alimentação entre os reagentes, tendo os resultados obtidos demonstrado uma forte dependência destes parâmetros.

Nas condições operatórias utilizadas verificou-se que o regime de reacção pode ser classificado como de intermédio, onde transferência de massa e reacção química são influentes ($0,3 < Ha < 2,0$). As soluções analíticas desenvolvidas para os modelos de Filme e de penetração de Danckwerts, conceptualmente diferentes, mostraram descrever o desempenho deste sistema reaccional líquido-líquido heterogéneo de modo quase coincidente, com erros relativos médios inferiores a 7%. No modelo de Filme, a comparação da solução completa para o regime intermédio com as soluções assintóticas adoptadas para reacção lenta e rápida veio mostrar que a performance da solução global sobressai claramente perante as suas congéneres simplificadas, nomeadamente no que diz respeito à sua precisão, exactidão e capacidade de previsão das concentrações de benzeno e MNB à saída do reactor. A descrição adoptada pelo modelo de Filme poderá parecer pouco credível, devido a considerar uma barreira física, com uma espessura definida, que delimita o filme do *bulk* da fase reagente. Numa descrição mais plausível, proposta pelo modelo de Danckwerts, o reagente difundido atinge um *bulk* onde ocorre um processo não-estacionário de transferência de massa até uma dada profundidade de penetração. No entanto, é notável como ambos os modelos, com diferentes pressupostos e fundamentos matemáticos, prevêm resultados muito semelhantes para este sistema reaccional. Este facto é ainda mais assinalável, atendendo à relativa simplicidade e extensa gama de aplicação do modelo de Filme, que não limita a qualidade das previsões. Utilizando a terminologia de Levenspiel (2002), este poderá ser considerado como um modelo de “\$10”, que poderá ser adoptado na modelização de reactores heterogéneos do tipo aqui estudado, em detrimento de um modelo de “\$100” ou “\$1000”, com abordagens mais complexas resultantes de considerações e formulações matemáticas mais realistas que podem não conduzir a melhores previsões dos resultados.

Os ensaios experimentais e o trabalho de modelização apresentados neste Capítulo conduziram a uma melhor compreensão dos fenómenos envolvidos no processo adiabático de nitrção do benzeno, sob condições operatórias próximas das utilizadas a nível industrial. A identificação da operação em regime de reacção intermédio, de acordo com o número de Hatta, poderá ser tida como uma contribuição relevante, podendo vir a ser decisiva na optimização e projecto deste processo industrial. Por último seria de salientar que os resultados aqui apresentados foram obtidos para um tempo de residência e uma concentração de ácido sulfúrico fixa e idêntica à utilizada no processo industrial vigente na Quimigal. Contudo, estes parâmetros foram posteriormente objecto de estudo, num conjunto de ensaios experimentais apresentado no Capítulo 8 desta tese, com o intuito de aprofundar o conhecimento deste processo químico.

6.12. Nomenclatura

a	Área interfacial efectiva, $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$
Al	Razão de Hinterland
C_B	Concentração molar do benzeno na fase aquosa, mol m^{-3}
C_B^{org}	Concentração molar do benzeno na fase orgânica, mol m^{-3}
$C_{i,j}$	Concentração molar do componente i na fase j , mol m^{-3}
C_{ji}	Concentração molar do componente i na corrente j , mol m^{-3}
D	Coefficiente de difusão, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
Da	Número de Damköhler, $(k_L a \tau)$
D_i	Diâmetro do agitador, m
E_a	Energia de activação, J mol^{-1}
Ea	Enhancement factor
F_i	Caudal molar do componente i , mol s^{-1}
H	Coefficiente de partição
Ha	Número de Hatta
J_B	Fluxo molar do benzeno, $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
k	Constante cinética de primeira ou pseudo-primeira ordem, s^{-1}
k_L	Coefficiente de transferência de massa, m s^{-1}
k_o	Factor pré-exponencial, $\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
k_2	Constante cinética de segunda ordem, $\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
k_{2obs}	Constante cinética observada de segunda ordem, $\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
M_i	Massa molecular do componente i , kg mol^{-1}
MNB	Mononitrobenzeno
n	Velocidade de agitação, s^{-1}
N	Velocidade de agitação, rpm
P	Potência dissipada pelo agitador, W
P_o	Número de potência
Q_i	Caudal volumétrico da corrente i , $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
R	Razão entre a velocidade de transferência de massa e de reacção química, $\left(\frac{k_L a}{k_{2obs} [HNO_3]} \right)$
s	Fracção de elementos de uma determinada idade que é substituída por unidade de tempo, s^{-1}
s	Parâmetro interino da função de Laplace
S	Fracção mássica do ácido sulfúrico (0 – 1)
T	Temperatura, K

V	Volume do reactor, m^3
V_b	Volume molar do benzeno ao seu ponto de ebulição normal, $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
V_{aq}	Volume da fase aquosa contínua, m^3
We	Número de Weber, $\left(\frac{n^2 D_i^3 \rho_{aq}}{\sigma} \right)$
x_i	Fracção molar do componente i
x	Coordenada espacial; Distância medida a partir da interface, m

Símbolos Gregos

δ	Espessura do filme, m
δ_p	Profundidade de penetração, m
ε	Fracção volumétrica de fase orgânica dispersa ($\varepsilon = V_{org}/V$)
ε_i	Fracção volumétrica da fase i ($\varepsilon_i = V_i/V$)
μ_{aq}	Viscosidade da fase aquosa, Pa s
θ	Tempo microscópico, s
ρ_{aq}	Densidade da fase aquosa, kg m^{-3}
ρ_{mix}	Densidade da mistura, kg m^{-3}
σ	Tensão interfacial, N m^{-1}
τ	Tempo de residência no reactor, s

Índices inferiores

A	Água
aq	Fase aquosa
$bulk$	<i>Bulk</i> da fase aquosa
B	Benzeno
$filme$	Filme da fase aquosa
max	Valor máximo
N	Ácido Nítrico
$norm$	Valor normalizado pelo valor máximo
S	Ácido sulfúrico
1	Corrente orgânica de entrada no reactor
2	Corrente aquosa de entrada no reactor
3	Corrente orgânica de saída do reactor
4	Corrente aquosa de saída do reactor

6.13. Referências

- Azbel, D. S. e Cheremisinoff, N. P. (1983). Fluid mechanics and unit operations. *Ann Arbor Science Publishers*. Michigan.
- Benbelkacem, H. e Debellefontaine, H. (2003). Modeling of a gas-liquid reactor in batch conditions. Study of the intermediate regime when part of the reaction occurs within the film and part within the bulk. *Chemical Engineering and Processing*, 42, 723-732.
- Biggs, R. D. e White, R. R. (1956). Rate of nitration of benzene with mixed acid. *AIChE Journal*, 2(1), 26-33.
- Brennecke, H. M. e Kobe, K. A. (1956). Mixed acid nitration of toluene. *Industrial and Engineering Chemistry*, 48(8), 1298-1304.
- Calderbank, P. H. e Moo-Young, M. B. (1961). The continuous phase heat and mass-transfer properties of dispersions. *Chemical Engineering Science*, 16, 39-54.
- Chapman, J. W. e Strachan, A. N. (1976). Two phase nitration of chlorobenzene in 79,8 % sulphuric acid. *Industrial and laboratorial nitrations*, In L. F. Albright, & C. Hanson (Eds.), *Industrial and Laboratory Nitrations*, (pp. 219-224). Washington: ACS Symposium Series.
- Coombes, R. G., Moodie, R. B. e Schofield, K. (1968). Electrophilic aromatic substitution. Part I. The nitration of some reactive aromatic compounds in concentrated sulphuric and perchloric acids. *J. Chem. Soc. (B)*, 800-804.
- Cox, P. R. e Strachan, A. N. (1971). Two phase nitration of chlorobenzene. *Chemical Engineering Science*, 26, 1013-1018.
- Cox P. R. e Strachan, A. N. (1972). Two-phase nitration of toluene. Part II. *Chemical Engineering Journal*, 4, 253-261.
- Danckwerts, P. V. (1951). Significance of liquid-film coefficients in gas absorption. *Industrial and Engineering Chemistry*, 43, 1460-1467.
- Danckwerts, P. V. (1970). *Gas-liquid reactions*, McGraw-Hill Book Company.
- D'Angelo, F. A., Brunet, L., Cognet, P. e Cabassud, M. (2003). Modelling and constraint optimisation of an aromatic nitration in liquid-liquid medium. *Chemical Engineering Journal*, 91, 75-84.
- Deno, N. C. e Stein, R. (1956). Carbonium Ions. III. Aromatic nitration and the C_0 acidity function. *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 578-581.
- Doraiswamy, L. K. e Sharma, M. M. (1984). *Heterogeneous reactions: Analysis, examples and reactor design*, vol. 2. John Wiley & Sons.
- Giles, J., Hanson, C. e Ismail, H. A. M. (1976). A model for rate of nitration of toluene under heterogeneous conditions. In *Industrial and laboratorial nitrations*; Albright, L. F.; Hanson, C., Eds.; Washington: ACS Symposium Series, pp 190-209.
- Guenkel, A. A., Rae, J. M. e Hauptmann, E. G. (1994). Nitration process. US Patent 5,313,009.

- Hanson, C., Marsland, J. G. e Wilson, G. (1966). The macrokinetics of aromatic nitration. *Chemistry and Industry*, April 23, 675-683.
- Hanson, C., Marsland, J. G. e Wilson, G. (1971). Macrokinetics of toluene nitration. *Chemical Engineering Science*, 26, 1513-1520.
- Higbie, R. (1935). The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure. *Trans. AICHE*, 31, 365-389.
- Levenspiel, O. (2002). Modeling in chemical engineering. *Chemical Engineering Science*, 57, 4691-4696.
- Marziano, N. C., Tomasin, A., Tortato, C. e Zaldivar, J. C. (1998). Thermodynamic nitration rates of aromatic compounds. Part 4. Temperature dependence in sulphuric acid of $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_2^+$ equilibrium, nitration rates and acidic properties of the solvent. *J. Chem. Soc. Perkins Trans.*, 2, 1973-1982.
- Olah, G. A., Malhotra, R. e Narang, S. C. (1989). Nitration – methods and mechanisms. *VCH publishers*, New York.
- Perkins, L. R. e Geankoplis, C. J. (1969). Molecular diffusion in a ternary liquid system with the diffusing component dilute. *Chemical Engineering Science*, 24, 1035-1042.
- Quadros, P. A. e Baptista, C. M. S. G. (2003). Effective interfacial area in agitated liquid-liquid continuous reactors. *Chemical Engineering Science*, 58(17), 3935-3945.
- Quadros, P. A., Castro, J. A. A. M. e Baptista, C. M. S. G. (2004). Nitrophenols reduction in the benzene adiabatic nitration process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(15), 4438-4445.
- Roizard, C. e Wild, G. (2002). Mass transfer with chemical reaction: the slow reaction regime revisited. *Chemical Engineering Science*, 57, 3479-3484.
- Schiefferle, D. F. Hanson, C. e Albright, L. F. (1976). Heterogeneous nitration of benzene. In *Industrial and laboratorial nitrations*; Albright, L. F.; Hanson, C., Eds.; Washington: ACS Symposium Series, pp 176-189.
- van-Elk, E. P., Borman, P.C., Kuipers, J.A.M. e Versteeg, G.F. (2000). Modelling of gas-liquid reactors – implementation of the penetration model in dynamic modelling of gas-liquid processes with the presence of a liquid bulk. *Chemical Engineering Journal*, 76, 223-237.
- van-Woezik, B. A. A. e Westerterp, K. R. (2000). Measurement of interfacial areas with the chemical method for a system with alternating dispersed phases. *Chemical Engineering and Processing*, 39(4), 299 - 314.
- Wang, J., Han, S., Wei, F., Yu, Z. e Jin, Y. (1997). An axial dispersion model for gas-liquid reactors based on the penetration theory. *Chemical Engineering and Processing*, 36, 291-299.
- Westerterp, K. R., Van Swaaij, W. P. M. e Beenackers, A. A. C. M. (1990). *Chemical reactor design and operation*, John Wiley & Sons.

- Whitman, W. G. (1923). A preliminary experimental confirmation of the two-film theory of gas absorption. *Chemical and Metallurgical Engineering*, 29, 146-148.
- Zaldivar, J. M., Molga, E., Alós, M. A., Hernández, H., e Westerterp, K. R. (1995). Aromatic nitrations by mixed acid. Slow liquid-liquid reaction regime. *Chemical Engineering and Processing*, 34, 543-559.
- Zaldivar, J. M., Molga, E., Alós, M. A., Hernández, H., e Westerterp, K. R. (1996). Aromatic nitrations by mixed acid. Fast liquid-liquid reaction regime. *Chemical Engineering and Processing*, 35(2), 91-105.

CAPÍTULO 7.

ESTUDO DA FORMAÇÃO DOS NITROFENÓIS NO PROCESSO DE NITRAÇÃO DO BENZENO

Este capítulo aborda a problemática da formação de nitrofenóis no processo contínuo de nitração adiabática do benzeno, recorrendo aos resultados obtidos nos ensaios piloto sob condições de operação relevantes para o processo industrial. As principais variáveis estudadas foram a temperatura, a razão dos caudais molares de alimentação de benzeno e ácido nítrico e a velocidade de agitação. A influência destes parâmetros no processo é discutida com ênfase no aumento da conversão e da selectividade da reacção.

Por intermédio da conjugação de vários parâmetros operacionais, foi possível alcançar uma elevada produção de MNB com diferentes níveis de concentração de nitrofenóis, o que demonstra a possibilidade de optimização do processo.

Os resultados aqui apresentados poderão ser úteis no melhoramento continuado dos processos industriais convencionais de nitração adiabática do benzeno, nomeadamente no que diz respeito à prevenção da poluição, permitindo manter a competitividade destes face aos recentes desenvolvimentos tecnológicos e às restrições impostas pela legislação ambiental emergente.

7.1. Introdução	143
7.2. Os ensaios na instalação piloto	145
7.3. A influência das condições de operação	147
7.3.1. A temperatura de nitração	147
7.3.2. A razão F_B/F_N	149
7.3.3. A velocidade de agitação	151
7.3.4. Análise global do processo	152
7.4. Conclusões	155
7.5. Nomenclatura	157
7.6. Referências	157

7.1. Introdução

A prevenção da poluição em processos químicos industriais poderá ser uma importante contribuição para o desenvolvimento sustentável, sendo actualmente incentivada pelas crescentes restrições legais e pelos limites impostos aos níveis de concentração dos compostos poluentes nos efluentes industriais e águas residuais (Albright *et al.*, 1996). A optimização de processos químicos industriais através do aumento da conversão da reacção e da selectividade, e consequentemente através da redução dos subprodutos indesejados, poderá levar a um importante impacto económico e ambiental. A formação de subprodutos representa uma perda no produto final e requer equipamento adicional e estágios de separação para purificar o produto e as correntes efluentes, o que se reflectirá num aumento de custos e investimentos adicionais.

À escala industrial a produção do MNB é processada em contínuo e, com o objectivo de aumentar a selectividade e a conversão da reacção, tem sido registada uma evolução constante com a utilização de diferentes processos (Castner, 1941; Alexanderson *et al.*, 1978; Guenkel *et al.*, 1994; Brereton e Guenkel, 1999). A necessidade de melhorar o contacto entre fases, ultrapassando as limitações difusionais do processo, resultou no desenvolvimento de reactores com configurações alternativas às tradicionalmente empregues na indústria do MNB (Guenkel e Maloney, 1996; Burns e Ramshaw, 1999; 2002). No entanto, os processos convencionais de nitrção adiabática continuam a operar, sendo importante otimizar as suas condições operatórias e/ou introduzir alterações na sua configuração que permitam manter estes processos dentro dos exigentes limites impostos pela recente legislação ambiental. Esta optimização processual deverá ser conduzida cuidadosamente, de forma a garantir a viabilidade económica do processo e permitir que indústrias mais antigas se mantenham competitivas.

A nitrção do benzeno produz nitrofenóis (NFs) como subprodutos da reacção principal, mais concretamente di- e trinitrofenol (DNF e TNF), este último também designado como ácido pícrico. Nos processos industriais, a percentagem mássica dos NFs deverá rondar os 0,1 a 0,5 % do total de MNB produzido. Apesar de este parecer um valor diminuto, tendo em conta que apenas na Europa a produção anual de MNB actual ascende às cerca de 1,5 milhões de toneladas (SRI International, 1997; Nexant, 2003), estas pequenas percentagens representam enormes quantidades de subprodutos tóxicos produzidas por ano. O mercado de MNB exige que estes subprodutos sejam removidos do produto final, consistindo os métodos mais tradicionais de eliminação destes compostos na incineração ou deposição a elevadas profundidades no subsolo, com todas as desvantagens e riscos que estes procedimentos representam.

O mecanismo de reacção da nitrção do benzeno está estabelecido (Hughes *et al.*, 1950; Olah *et al.*, 1989) e foi discutido na revisão bibliográfica na Secção 2.3. De acordo com estes autores é o ião

nitronio, produzido pela dissociação do ácido nítrico catalisada pelo ácido sulfúrico, que nitra o benzeno. É importante salientar que se a reacção de nitração for extremamente favorecida, o benzeno poderá ser dinitrado, produzindo dinitrobenzeno (DNB); contudo, no decorrer dos ensaios experimentais aqui apresentados o DNB não foi detectado. A formação do DNB ocorre usualmente quando são utilizados temperatura de reacção, tempo de residência ou força de ácido sulfúrico mais elevados (Alexanderson *et al.*, 1977; Burns e Ramshaw, 1999 e 2002). De acordo com Dummann *et al.* (2003), a energia de activação relativa à dinitração deve ser consideravelmente superior à da mononitração, o que justifica a ausência da formação do DNB nas condições experimentais utilizadas.

A informação na literatura acerca dos nitrofenóis é escassa e o seu mecanismo de reacção não se encontra ainda completamente estabelecido (Burns e Ramshaw, 2002; Dummann *et al.*, 2003). Burns e Ramshaw (1999) referem que a formação dos NFs no processo de nitração do benzeno se deve essencialmente às limitações à transferência de massa entre as fases orgânica e aquosa, nomeadamente do reagente benzeno. Por outro lado, se a dissociação do ácido nítrico em ião nitronio não for completa pode permitir que este se transfira na forma não dissociada para o seio da fase orgânica e oxide o benzeno, produzindo fenol, o precursor dos nitrofenóis (Guenkel *et al.*, 1994; Burns e Ramshaw, 1999). Esta transferência de massa é facilitada pelo aumento da concentração de MNB (Schiefferle *et al.*, 1976), o produto principal de reacção, que uma vez formado se transfere para a fase orgânica extraíndo consigo o ácido nítrico na sua forma anidra, uma vez que a solubilidade dos restantes componentes do ácido misto na fase orgânica é bastante reduzida (Schiefferle *et al.*, 1976; Albright *et al.*, 1976). O ácido nítrico na forma anidra é um poderoso agente oxidante (Albright *et al.*, 1976) capaz de oxidar o benzeno a fenol. Este, uma vez formado, é rapidamente transferido para a fase aquosa e nitrado (Guenkel *et al.*, 1994). Neste mecanismo de reacção a primeira etapa é a sulfonação do fenol que leva à formação do ácido fenolsulfónico, o qual é então nitrado por substituição dos grupos sulfónicos por grupos nitronio (Urbanski, 1990), produzindo os NFs que se transferem para a fase orgânica. Esta reacção é consideravelmente mais rápida que a nitração do benzeno e deverá ocorrer na interface. Vários autores referem que podem ocorrer na fase orgânica algumas reacções indesejadas, ou mesmo a reacção de nitração em pequena escala, (Barduhn e Kobe, 1956; Albright *et al.*, 1976; Giles *et al.*, 1976). No entanto, a velocidade máxima de nitração na fase orgânica é várias ordens de magnitude inferior à velocidade de nitração na fase aquosa e por isso pode ser negligenciada (Cox e Strachan, 1971; Giles *et al.*, 1976).

As reacções secundárias, nomeadamente a formação do fenol, ocorrem em simultâneo à nitração do benzeno pelo ião nitronio (NO_2^+). Por este motivo, o objectivo principal será produzir uma solução de ião nitronio, o qual irá nitrar o substrato aromático, não deixando qualquer ácido nítrico disponível para oxidar o reagente aromático e produzir subprodutos. A composição do ácido misto pode ser decisiva para converter a maioria do ácido nítrico a NO_2^+ (Guenkel *et al.*, 1994). Guenkel e Maloney

(1996) afirmam que reduzir a concentração de ácido nítrico no ácido misto para um valor inferior a 3 %, e trabalhar numa gama específica de concentrações de ácido sulfúrico, permite alcançar uma importante redução na formação do TNF para níveis residuais. Contudo, os níveis de DNF formados mantêm-se na gama dos processos patenteados anteriormente (Alexanderson *et al.*, 1978; Guenkel *et al.*, 1994), confirmando que algum do benzeno é oxidado para produzir fenol e consequentemente DNF. De acordo com a força do ácido sulfúrico, a reacção de nitração pode ser rápida, ocorrendo à interface, ou mais lenta, processando-se no seio da fase aquosa (Cox e Strachan, 1972; Zaldivar *et al.*, 1995; 1996). Nas experiências de nitração realizadas, o regime vigente foi o regime intermédio, onde a reacção ocorre no filme e *bulk* da fase aquosa (Quadros, Oliveira e Baptista, 2004), como apresentado no Capítulo 6.

Em processos de nitração recentes estão a ser desenvolvidas novas abordagens, as quais usam essencialmente sais de ião nítrónio como NO_2BF_4 e NO_2PF_6 em alternativa aos tradicionais ácidos mistos, alcançando desta forma selectividades superiores (Albright *et al.*, 1996). O uso de pentóxido de azoto anidro em processos de nitração foi implementado com sucesso, tendo originado o desenvolvimento de diferentes técnicas de produção industrial deste composto a baixo custo e livre de ácido nítrico (Rodgers e Swinton, 1996; Devendorf e Stacy, 1996; Chapman e Smith, 1996).

O objectivo deste estudo é contribuir para a compreensão da influência dos principais parâmetros operatórios na formação dos nitrofenóis no processo actual de nitração adiabática do benzeno.

7.2. Os ensaios na instalação piloto

O conjunto de ensaios analisado no capítulo anterior do ponto de vista da produção do MNB será agora alvo de estudo relativamente à formação dos nitrofenóis. O objectivo é claro, empregando condições de operação semelhantes às da prática industrial actual, descritas na Tabela 7.1, avaliar a sua influência sobre a concentração de nitrofenóis obtida e analisar as alterações que possam possibilitar a optimização do processo.

Tabela 7.1. Gamas das condições de operação testadas nos ensaios experimentais.

Temperatura de reacção (T)	80 – 135 °C
Temperatura do ácido misto ($T_{\text{Ác. Misto}}$)	80 – 103 °C
Velocidade de agitação (N)	360 – 1700 rpm
Fracção de fase dispersa ou de <i>holdup</i> (ϵ)	0,13 – 0,18
Razão molar entre o benzeno e o ácido nítrico na alimentação (F_B/F_N)	0,96 – 1,15
Tempo de residência (τ)	≈ 2 min
Concentração do ácido sulfúrico (livre de ácido nítrico)	≈ 68 % (wt)
Concentração do ácido nítrico no ácido misto produzido	≈ 5 % (wt)

As Figuras 7.1 e 7.2 ilustram a evolução das condições de operação ao longo de um ensaio em que foram atingidos diferentes estados estacionários, função da combinação dos parâmetros de operação seleccionados. Nestas figuras a etapa de arranque da instalação é omitida, pelo que os primeiros dados correspondem a um tempo de operação de 10 minutos. Os caudais de reagentes mantiveram-se constantes, como se pode observar na Figura 7.1. O instante de recolha das amostras está indicado pelos sete pontos de amostragem de A1 a A7, nas duas figuras.

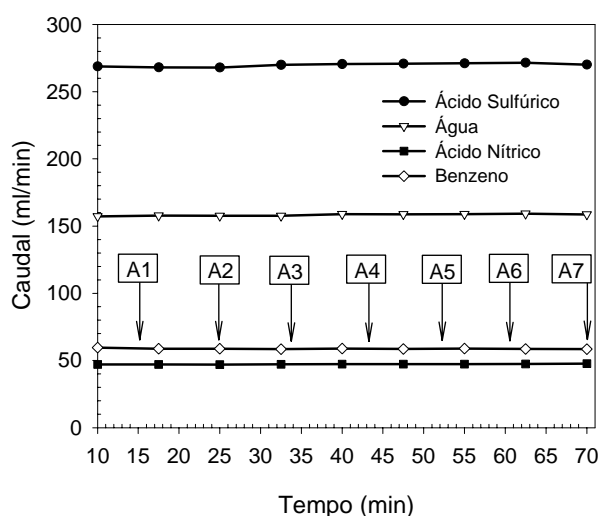


Figura 7.1. Perfis on-line dos caudais de reagentes para um determinado ensaio experimental na instalação piloto.

Na Figura 7.2, o registo da evolução da velocidade de agitação e da temperatura de nitração permite visualizar a resposta do sistema ao aumento da velocidade de agitação e a sucessão de estados estacionários atingidos. No decorrer do ensaio a temperatura do ácido misto permanece praticamente inalterada (*vide* Figura 7.2), pelo que o aumento da temperatura de nitração entre os diferentes estados estacionários é consequência directa do aumento da velocidade de agitação. Como referido no Capítulo 6, a dependência da temperatura de reacção da velocidade de agitação, ou mais concretamente da área interfacial disponível no reactor, é devida à natureza do processo de nitração em estudo, que envolve uma reacção heterogénea e fortemente exotérmica. A avaliação das condições de estacionaridade, conducentes à recolha de amostras, teve em consideração o perfil de temperaturas de nitração. No instante assinalado é recolhida uma amostra e estabelecido um novo *setpoint* através da perturbação na velocidade de agitação, tornando-se necessário aguardar que seja atingido um novo estado estacionário para proceder a nova amostragem. A cromatografia líquida (HPLC) foi a técnica analítica utilizada para quantificar a formação dos nitrofenóis em estudo neste capítulo. Testes revelaram que as amostras do processo de nitração não contêm fenol, nem mesmo mononitrofenol, indicando que o fenol uma vez produzido reage rapidamente dando origem ao DNF e TNF.

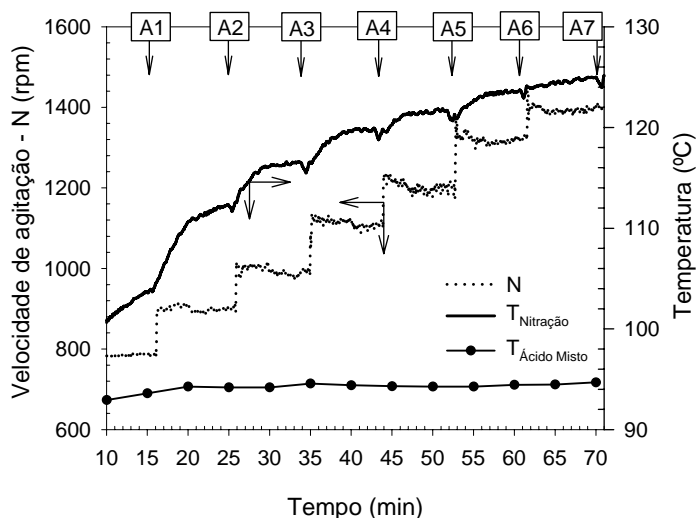


Figura 7.2. Perfis on-line da velocidade de agitação, temperatura de nitratação e temperatura do ácido misto, para um determinado ensaio experimental na instalação piloto.

7.3. A influência das condições de operação

A influência das diversas condições de operação no rendimento e selectividade do processo de nitratação é objecto de estudo nesta secção. Começa-se por efectuar uma análise à influência de cada parâmetro de operação *per si*, para no final se conjugar as diferentes condições operatórias que permitem melhorar a performance do processo. Neste capítulo, a concentração do ácido sulfúrico e o tempo de residência foram mantidos constantes e a influência dos restantes parâmetros foi analisada.

7.3.1. A temperatura de nitratação

Nas unidades fabris onde se processa a nitratação adiabática do benzeno, a influência da temperatura na produção de MNB e formação dos nitrofenóis é conhecida e tem permitido melhorar a produção e/ou a selectividade. Os processos adiabáticos convencionais utilizam temperaturas de reacção na gama de 130 a 140 °C. Na unidade piloto foram realizadas diversas experiências envolvendo uma gama de temperatura de nitratação de 80 a 135 °C, a qual é mais abrangente que a prática industrial, numa tentativa de obter uma descrição completa acerca da influência da temperatura na formação dos nitrofenóis. Com o intuito de permitir uma análise comparativa, foram representadas na Figura 7.3 as concentrações de DNF e TNF na corrente de saída do reactor. Estes dados correspondem aos 66 estados estacionários alcançados durante os ensaios experimentais e mostram como a formação dos nitrofenóis se encontra relacionada com a temperatura (*vide* Tabela H.1 do Apêndice H). É de salientar que em toda a gama de temperatura a quantidade de DNF produzida excede largamente a quantidade de TNF. Abaixo dos 85 °C, o TNF, também designado por ácido pícrico, não se forma. À medida que

a temperatura de reacção aumenta são registados vestígios de TNF, mas a sua concentração apenas assume valores significativos na gama de temperatura superior a 110°C. Contudo, o DNF é sempre detectado, mesmo para temperaturas processuais mais reduzidas, sendo a sua concentração fortemente crescente com o aumento da temperatura, como se pode observar na Figura 7.3.

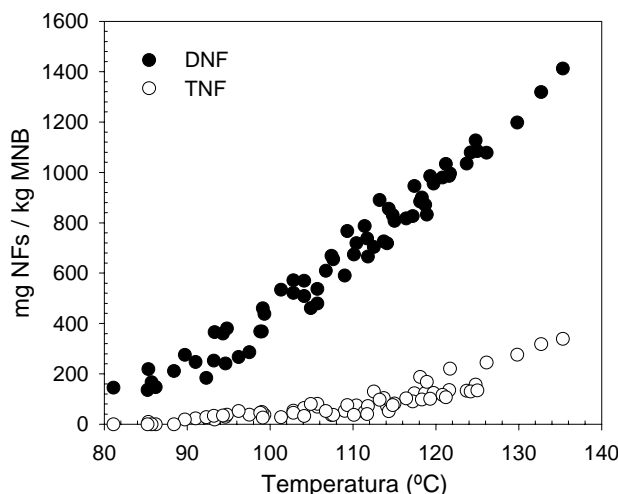


Figura 7.3. Concentração de DNF e TNF em função da temperatura de reacção para diversos ensaios experimentais.

Esta informação é bastante relevante, mas não pode ser dissociada do principal objectivo do processo industrial, que é a produção de MNB. Assim, na Figura 7.4, além da produção de nitrofenóis, é representada a concentração mássica de MNB na corrente efluente do reactor em função da temperatura de reacção num ensaio específico. Os dados experimentais representados na Figura 7.4 ilustram claramente que a influência da temperatura não se restringe à formação dos nitrofenóis, mas é também relevante na produção de MNB, como registado anteriormente.

Urbanski (1990) no seu estudo da nitração do fenol identificou a mesma tendência da influência da temperatura na formação dos nitrofenóis observada nas Figuras 7.3 e 7.4. Este autor refere que, na presença de ácido sulfúrico, o fenol produz os ácidos fenol di-(tri-)sulfónicos, os quais são nitrados para produzir DNF e TNF. De acordo com as condições testadas por Urbanski (1990), se forem utilizadas temperaturas mais reduzidas será obtido ácido fenol sulfónico a partir do fenol e, conseqüentemente, será produzido mononitrofenol. Por outro lado, para temperaturas entre os 90 a 100°C, formar-se-á ácido fenol di-sulfónico, sendo que para temperaturas superiores será obtido o ácido fenol tri-sulfónico. Os resultados da nitração do benzeno descritos neste capítulo seguem a tendência dos resultados descritos por Urbanski (1990), nomeadamente no que diz respeito ao aumento da formação do TNF com a temperatura.

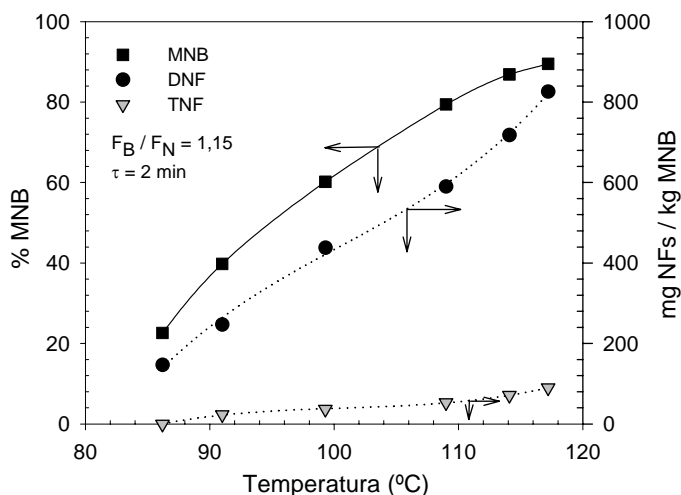


Figura 7.4. Concentração de MNB, DNF e TNF em função da temperatura de reacção para um ensaio particular.

Os resultados das experiências piloto apresentados nas Figuras 7.3 e 7.4 confirmam que a temperatura é um parâmetro influente na formação dos nitrofenóis; todavia, variáveis como a velocidade de agitação, a razão molar de alimentação entre o benzeno e o ácido nítrico (F_B/F_N), a concentração do ácido sulfúrico, ou mesmo o tempo de residência, podem ser também relevantes.

7.3.2. A razão F_B/F_N

Com o objectivo de avaliar a influência da razão de alimentação F_B/F_N na composição da corrente efluente, foram conduzidos vários ensaios onde se fez variar esta razão permanecendo a velocidade de agitação e a temperatura constantes. Estes pontos experimentais correspondem a alguns dos estados estacionários obtidos neste conjunto de ensaios piloto, aos quais será dada especial atenção. Na Tabela 7.2 apresentam-se quatro conjuntos de condições experimentais relativos a quatro estados estacionários diferentes. Os estados estacionários (EE) 1 a 3, referem-se a pontos experimentais de diferentes ensaios a que correspondem temperatura e velocidade de agitação sensivelmente iguais; todavia, um aumento da razão F_B/F_N (0,96 para 1,11) aumenta a percentagem de MNB na corrente efluente em cerca de 9,9%, o que é acompanhado por uma relativa constância na concentração do DNF e um considerável decréscimo de 33,5% na quantidade de TNF formado. Estes resultados demonstram também que, utilizando uma temperatura inferior à da actual prática industrial é possível reduzir a formação do TNF melhorando, em simultâneo, a produção do MNB e a selectividade do processo.

Ao analisar os mecanismos envolvidos é de considerar que um aumento da concentração do benzeno na fase orgânica favorece a *driving force* para a sua transferência para a fase aquosa, originando uma maior produção de MNB. Consequentemente, uma razão superior de F_B/F_N fará com que mais benzeno permaneça na fase orgânica conduzindo a uma concentração de MNB inferior nesta fase, o que diminui a solubilidade do ácido nítrico anidro na fase orgânica (Schiefferle *et al.*, 1976). Além do mais, como há menos ácido nítrico disponível na mistura reagente a sua transferência para a fase orgânica é condicionada, reduzindo-se o risco de oxidação do benzeno a fenol. Esta reacção será o passo limitante da formação dos nitrofenóis uma vez que, imediatamente após a formação do fenol, este é quase instantaneamente transferido para a fase aquosa e rapidamente nitrado. O consumo rápido do fenol é corroborado pelas análises de HPLC das amostras da mistura de reacção que, de acordo com o já reportado, não apresentam qualquer vestígio de fenol, nem sequer de mononitrofenol. Além disso, um decréscimo na concentração dos nitrofenóis com o aumento da razão F_B/F_N é confirmado pelos dados experimentais presentes na Tabela 7.2.

Tabela 7.2. Resultados obtidos para vários conjuntos de condições operatórias – influência de F_B/F_N .

Estado Estacionário	T _{Nitração} (°C)	F_B/F_N	N (rpm)	% MNB	DNF mg/kg MNB	TNF mg/kg MNB
EE 1	118,1	0,96	798	73,67	896	191
EE 2	118,9	1,07	809	74,80	853	172
EE 3	118,7	1,11	800	80,96	896	127
EE 4	118,3	1,09	1108	84,07	887	96

Para melhor fundamentar o pressuposto de que os nitrofenóis são provenientes do fenol, e não do nitrobenzeno, foram conduzidas algumas experiências adicionais de confirmação. Num pequeno reactor descontínuo agitado de 100 ml, realizaram-se ensaios de nitração a uma temperatura inicial de 100°C e com o mesmo ácido misto dos ensaios no reactor piloto. No primeiro conjunto de experiências foi utilizado benzeno como reagente aromático e a mistura final produzida continha MNB, DNF e TNF. Num segundo conjunto de ensaios o benzeno foi substituído por MNB e, quando analisados os produtos de reacção, não foram encontrados quaisquer vestígios de nitrofenóis. Estas experiências confirmaram que nestas condições o MNB não origina nitrofenóis e, por certo, estes são produzidos em reacções secundárias como a oxidação do benzeno a fenol. Num conjunto de ensaios idênticos, adicionou-se uma pequena quantidade de fenol dissolvida ora em benzeno, ora em MNB. Verificou-se que em ambos os casos, após alguns instantes de reacção, todo o fenol tinha sido consumido e dado origem a nitrofenóis, o que demonstra a rapidez desta reacção. Mesmo em ensaios com reduzidas velocidades de agitação não foram encontrados quaisquer vestígios de fenol ao fim de 30 segundos de reacção. Pode assim concluir-se que, para aumentar a selectividade do processo, o MNB deve ser produzido tão rápido quanto possível, uma vez que depois de formado ele não dará origem a nitrofenóis.

De salientar que nos processos industriais de nitração adiabática o benzeno é geralmente alimentado num excesso estequiométrico compreendido entre os 6 a 8 %. Guenkel *et al.* (1994) sugerem uma gama mais abrangente e conseqüentemente, a razão F_B/F_N testada nos ensaios piloto engloba uma gama que vai desde os 4 % de excesso de ácido nítrico ($F_B/F_N = 0,96$) aos 15 % de excesso de benzeno ($F_B/F_N = 1,15$). Estes resultados confirmam as vantagens em utilizar um excesso de benzeno face ao ácido nítrico na alimentação do reactor, disponibilizando nova informação que permite o aperfeiçoamento da performance do processo através do aumento desta razão.

7.3.3. A velocidade de agitação

Nos Capítulos 5 e 6 ficou comprovado que um aumento na velocidade de agitação se traduz numa área interfacial mais elevada e, conseqüentemente, numa maior produção de nitrobenzeno. Contudo, é importante verificar se a velocidade de agitação é influente na formação dos produtos parasitas da nitração. Verificou-se anteriormente que após a formação do MNB este não origina nitrofenóis, pelo que quanto mais rápido for a sua formação, menor será a probabilidade de se obterem estes subprodutos. Sabe-se também que o aumento da área interfacial favorece o processo de transferência de massa e, como tal, a formação do MNB, pelo que o aumento da velocidade de agitação deverá também ser favorável ao incremento da selectividade da reacção, o que será analisado nesta secção.

No estado estacionário (EE) 4 na Tabela 7.2 foram utilizadas condições operatórias muito semelhantes aos EE 1 a 3, excepto para a velocidade de agitação, a qual foi consideravelmente aumentada. A razão F_B/F_N foi estabelecida num valor intermédio dos utilizados nos EE 2 e 3 e, como pode ser observado, o aumento da velocidade de agitação conduz a um aumento significativo na produção do MNB. Neste mesmo estado estacionário a concentração do DNF atingida não se altera, ao passo que a formação de TNF é consideravelmente reduzida. Pode-se confirmar que aumentando a velocidade de agitação, a formação do MNB e a redução da concentração do TNF são favorecidas, aumentando desta forma a conversão e a selectividade do processo. Comparando os EE 1 e EE 4 é extraordinário a proeminente redução de 50 % na formação de TNF e os 14 % de aumento na produção de MNB, os quais são alcançados pelos aumentos simultâneos da velocidade de agitação e da razão F_B/F_N , mantendo a temperatura do processo constante.

No processo fabril, com a finalidade de alcançar elevadas produções, a temperatura de reacção excede os valores apresentados na Tabela 7.2. Na tentativa de, à escala piloto, reproduzir as condições industriais seleccionou-se um conjunto de condições operatórias que permitisse atingir temperaturas superiores. Os resultados obtidos encontram-se sumariados na Tabela 7.3 e aos três estados estacionários corresponde uma temperatura sensivelmente constante de cerca de 125 °C. Para a mesma razão F_B/F_N (1,07), aumentando a velocidade de agitação (EE 5 e EE 6) observa-se um acréscimo na

formação do MNB e uma diminuição na formação de TNF. Trabalhando nestes ensaios com temperaturas mais elevadas, estes resultados confirmam os anteriores apresentados na Tabela 7.2, nomeadamente o aumento da conversão e da selectividade alcançados pelo melhoramento do contacto entre ambas as fases. Comparando agora os EE 5 e 6 com o EE 7, onde a razão F_B/F_N foi ligeiramente aumentada e a velocidade de agitação foi consideravelmente incrementada, confirma-se o aumento da produção de MNB com uma redução na concentração dos nitrofenóis. Estes ensaios a temperaturas mais elevadas reforçam a informação obtida até agora. Estes resultados vêm de encontro aos obtidos por Burns e Ramshaw (1999; 2002). Ao processar esta reacção em reactores capilares, estes autores demonstraram que quanto menor o diâmetro do reactor, e consequentemente o percurso de difusão, menor a quantidade de nitrofenóis formada. Nos ensaios aqui apresentados, a redução da concentração de nitrofenóis com o aumento da velocidade de agitação é consequência do menor percurso de difusão entre fases, resultante da menor dimensão das gotículas de fase dispersa.

Tabela 7.3. Resultados obtidos para vários conjuntos de condições operatórias – influência da velocidade de agitação.

Estado Estacionário	T _{Ácido misto} (°C)	T _{Nitração} (°C)	F _B /F _N	N (rpm)	% MNB	DNF mg/kg MNB	TNF mg/kg MNB	Total NFs mg/kg MNB
EE 5	102,7	126,1	1,07	1005	81,54	1092	248	1340
EE 6	95,0	124,8	1,07	1393	87,59	1129	157	1286
EE 7	92,8	125,0	1,09	1700	91,10	1007	133	1140

Outra observação importante, diz respeito ao facto de o aumento da velocidade de agitação permitir introduzir o ácido misto no reactor principal a uma temperatura inferior, atingindo-se a mesma temperatura de reacção, como se pode verificar na Tabela 7.3. Sendo este um processo adiabático, a menor temperatura de entrada permite compensar o calor libertado, o qual aumenta proporcionalmente à extensão da reacção, assegurando que, sem transferência térmica com o exterior, o processo ocorra na gama de temperatura controlada. Esta característica poderá levar à obtenção de importantes benefícios energéticos numa instalação industrial.

7.3.4. Análise global do processo

Quando se pretende otimizar um processo industrial já implantado, torna-se importante estabelecer quais as unidades que podem ou devem ser alteradas e quais as repercussões na performance de cada uma dessas unidades e nos objectivos globais do processo. A enumeração dos parâmetros operacionais pode conduzir a uma longa lista, sendo necessário identificar quais desses parâmetros são potencialmente alteráveis. Sendo o processo em causa conduzido adiabaticamente, uma variação na temperatura de nitração não pode ser conseguida directamente através de mecanismos de transferência de calor, mas apenas através da conjugação de vários parâmetros operacionais.

Foi descrito neste capítulo que o incremento a velocidade de agitação aumenta a concentração de MNB na corrente efluente do reactor; contudo, esse aumento produzirá também um acréscimo adicional na temperatura de reacção que conduzirá a uma ascensão na formação de nitrofenóis. Assim, um aumento da velocidade de agitação deverá ser implementado em conjugação com o decréscimo da temperatura de entrada do ácido misto, de forma a não atingir uma temperatura de reacção demasiado elevada.

Com o intuito de aprofundar o estudo da influência das condições operacionais numa produção de MNB mais limpa, foram realizados alguns ensaios em gamas operatórias mais abrangentes. As principais conclusões deste trabalho, assim como os objectivos alcançados da conjugação das principais variáveis processuais, encontram-se sumariados na Figura 7.5, onde se representa o total de nitrofenóis formado em função do MNB produzido para diferentes ensaios e condições operatórias.

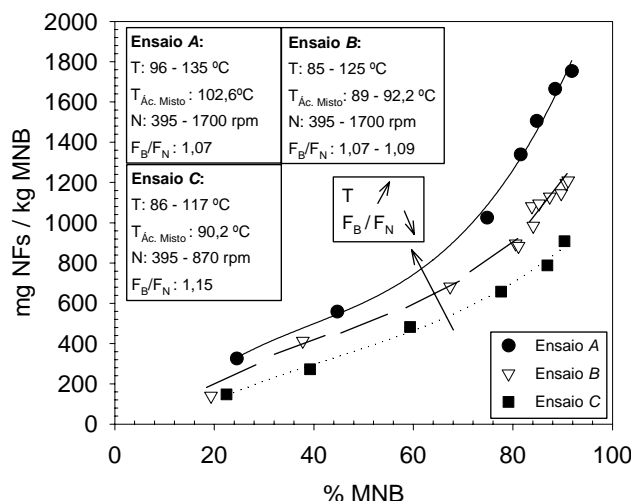


Figura 7.5. Total de nitrofenóis formados em função da produção de MNB para diferentes ensaios e condições operatórias.

Os resultados representados nesta figura confirmam que a mesma produção de MNB pode ser alcançada com diferentes concentrações de nitrofenóis. No Ensaio A foram utilizadas elevadas temperaturas de reacção e uma razão F_B/F_N reduzida, tendo este ensaio originado um total de nitrofenóis superior ao obtido nos Ensaios B e C, em toda a gama de MNB produzido. No Ensaio C, utilizando um excesso de benzeno de 15 % na corrente de entrada, obtém-se a mesma quantidade de MNB na corrente efluente com uma importante redução no total de nitrofenóis formados. Este compromisso foi atingido diminuindo a temperatura máxima de nitração (117 °C) e com uma velocidade de agitação moderada (870 rpm).

Comparando os ensaios A e C, a percentagem máxima de MNB foi obtida com a redução do total de nitrofenóis para metade do seu valor e um simultâneo melhoramento significativo no consumo de

potência, uma vez que a velocidade de agitação foi reduzida para metade. Os dados experimentais representados na Figura 7.5 confirmam também a relevância da temperatura do ácido misto na temperatura de reacção e, consequentemente, na formação dos nitrofenóis. Uma análise às condições operatórias dos Ensaio *A* e *B* revela essencialmente uma diferença na temperatura do ácido misto, que se traduz na diferença de temperatura de reacção. Em consequência desse facto, verifica-se que para a mesma produção de MNB a formação de nitrofenóis no Ensaio *A* é superior à do Ensaio *B*. No que diz respeito aos Ensaio *B* e *C*, a temperatura do ácido misto é sensivelmente a mesma, residindo a principal diferença na menor razão F_B/F_N e na maior velocidade de agitação máxima utilizadas para o Ensaio *B* que, conjugadas, originam uma maior temperatura de reacção e consequente aumento da formação dos nitrofenóis nesse ensaio. É notório que a formação dos nitrofenóis ao longo dos três ensaios aumenta com a extensão da reacção. No entanto, essa evolução é distinta de acordo com a conjugação das variáveis operatórias utilizadas em cada ensaio.

Na escala industrial este processo é geralmente conduzido numa bateria de 3 ou 4 CSTRs com a finalidade de atingir uma conversão de benzeno elevada e o consumo completo do ácido nítrico, permitindo a recirculação do ácido sulfúrico para o processo após uma etapa de reconcentração (Alexanderson *et al.*, 1978). Os resultados obtidos neste estudo sugerem que o aumento da razão F_B/F_N contribui significativamente para a redução da formação de nitrofenóis no processo. Para aumentar a razão F_B/F_N em cada um dos reactores industriais, um procedimento alternativo poderia ser implementado: a alimentação distribuída de ácido nítrico. O ácido nítrico necessário ao processo não seria introduzido na totalidade no primeiro reactor da bateria, recorrendo-se a uma alimentação repartida por cada um dos reactores ao longo da bateria, de acordo com o consumo de ácido nítrico expectável em cada reactor. Uma concentração de ácido nítrico inferior em cada reactor possibilita uma maior dissociação deste reagente no agente nitrante, NO_2^+ , diminuindo desta forma a transferência do HNO_3 anidro para a fase orgânica, onde oxida o benzeno a fenol, reduzindo assim a quantidade de nitrofenóis no produto final. Esta conjectura vai ao encontro do sugerido por outros autores (Guenkel *et al.*, 1994; Guenkel e Maloney, 1996) que recomendam uma concentração de ácido nítrico inferior a 3 % para se alcançar uma redução na formação do TNF. Independentemente do possível valor desta sugestão, ela não foi testada experimentalmente, pelo que necessita de ser cuidadosamente avaliada antes de ser posta em prática.

No trabalho desenvolvido a atenção centrou-se essencialmente no reactor como a unidade onde as reacções ocorrem. Todavia, se nenhum dos reagentes for completamente esgotado neste equipamento, as reacções principal e secundárias poderão continuar a decorrer nas condutas de interligação e nos estágios de separação. Numa optimização global do processo este aspecto tem de ser considerado. Se nas condutas de ligação entre reactores forem inseridos elementos de mistura (*static mixers*) para incrementar a área interfacial e promover o grau de mistura, então a reacção principal será favorecida.

Em fábricas convencionais os estágios finais de separação são conduzidos em decantadores líquido-líquido, onde a mistura não é promovida e o tempo de residência pode ser longo. Estas condições não favorecem a reacção principal que cessa praticamente, mas permite que as reacções secundárias possam continuar a ocorrer. Exemplo disso poderá ser a formação de TNF a partir do DNF por reacção com alguns dos NO_x solúveis em solução. Nas unidades industriais mais modernas para reduzir o tempo necessário à separação são utilizadas centrífugas, diminuindo assim a possibilidade de ocorrerem reacções secundárias ao processo principal de nitração (Albright *et al.*, 1996).

Esta preocupação com o tempo de contacto entre fases, quando a conversão dos reagentes não é completa, mostra que este parâmetro é mais influente na formação de subprodutos, do que na produção do MNB. Algumas experiências preliminares conduzidas na instalação piloto durante a fase de afinação e testes indicaram que, para as mesmas condições operatórias, utilizando tempos de residência da ordem dos 4 a 6 minutos, a concentração de TNF tende a aumentar face à concentração do DNF, sem que isso se traduza num aumento significativo da produção de MNB. A mesma conclusão será reforçada no estudo realizado para uma gama de tempos de residência mais abrangente realizada no Capítulo 8.

A análise aqui feita, a qual foi baseada em observações experimentais, permite concluir que diferentes conjuntos de condições operatórias podem ser utilizadas para aumentar a qualidade do processo de fabrico do MNB. Em ensaios experimentais subsequentes será dada especial atenção à composição do ácido misto com o propósito de promover a formação de uma solução rica em ião nitrónio. Assim, serão testados ácidos mistos com concentrações de ácido sulfúrico superiores e com menor quantidade de ácido nítrico. Segundo a literatura, estas condições permitem aumentar a selectividade do processo, reduzindo significativamente a quantidade total de nitrofenóis formada, particularmente o TNF (Guenkel *et al.*, 1994; Guenkel e Maloney, 1996). Diferentes temperaturas e tempos de residência serão também objecto de estudo.

7.4. Conclusões

Diversos ensaios experimentais foram realizados na instalação piloto na procura de condições operatórias que conduzam à optimização do processo de nitração contínua adiabática do benzeno, maximizando simultaneamente a conversão e a selectividade do processo. O tempo de residência e a composição do ácido misto foram fixados, permitindo identificar a temperatura, a razão molar entre a alimentação de benzeno e ácido nítrico (F_B/F_N) e a velocidade de agitação como os parâmetros mais influentes no processo. A influência destes parâmetros foi estudada *per si* e os resultados obtidos permitiram concluir que um aumento da velocidade de agitação e da razão F_B/F_N favorece o aumento da área interfacial efectiva disponível na mistura líquido-líquido e, conseqüentemente, a produção de

MNB, reduzindo a formação dos nitrofenóis. As experiências mostraram que um aumento da temperatura de reacção pode conduzir a um aumento da conversão do benzeno em MNB, que geralmente não é acompanhado pelo aumento da selectividade, uma vez que a temperatura também favorece a formação dos nitrofenóis.

A combinação de vários parâmetros operatórios é essencial para melhorar o rendimento do processo. Os resultados obtidos mostram que um aumento da velocidade de agitação e do excesso de benzeno na corrente de alimentação, deve ser conjugado com uma redução da temperatura de reacção. Este decréscimo na temperatura pode ser conseguido através da diminuição da temperatura de entrada do ácido misto, levando este conjunto de alterações a um aumento da selectividade e adicionalmente a um possível aumento da conversão do processo.

Um conjunto de testes realizados em paralelo a este estudo mostrou que nestas condições o MNB não dá origem a nitrofenóis. Estes têm origem na oxidação do benzeno a fenol, reacção que ocorre na fase orgânica devido à transferência de algum ácido nítrico não dissociado para esta fase. Uma vez formado o fenol, torna-se impossível impedir a sua nitração e conseqüente formação de nitrofenóis. Esta constatação permite reforçar as vantagens de se processar a nitração do benzeno o mais rápido possível não permitindo a oxidação do benzeno a fenol.

As recentes regulamentações ambientais restringem a concentração de alguns destes subprodutos nas águas residuais a valores da ordem dos ppb (Decreto-Lei nº 236/98). Na indústria, os processos de prevenção *in-line* para reduzir estes compostos indesejáveis serão consideravelmente mais eficazes e menos dispendiosos do que os processos de tratamento de fim-de-linha, como a oxidação líquida ou supercrítica, o tratamento catalítico ou a adsorção em leitos de carbono (Albright *et al.*, 1996). Será de realçar que, no que diz respeito à redução e/ou eliminação dos nitrofenóis, uma estratégia de actuação preventiva localizada no coração do processo será sempre preferível a uma tecnologia de tratamento final, a qual apenas se limitará a remediar os problemas com o tratamento dos subprodutos nos efluentes, sem que isso se venha a traduzir numa recuperação das perdas de matéria-prima, ou num ganho de rendimento e/ou selectividade do próprio processo.

A viabilidade económica e ambiental de algumas unidades industriais mais antigas ou convencionais poderá ser alcançada pela optimização das condições operatórias, as quais podem ser reforçadas com a introdução de alguns novos equipamentos, tais como *static mixers* (Konig *et al.*, 1997), *jet impingement elements* (Guenkel *et al.*, 1994) ou ainda novos processos de separação, como o caso de centrífugas (Albright *et al.*, 1996) ou técnicas de separação por membranas (Zhang *et al.*, 2003). Estes melhoramentos poderão aumentar consideravelmente a fiabilidade do processo adiabático existente, tornando-o competitivo com processos mais recentes.

7.5. Nomenclatura

DNB	Dinitrobenzeno
DNF	Dinitrofenol
F_B/F_N	Razão molar entre os caudais de alimentação do benzeno e ácido nítrico
MNB	Mononitrobenzeno
N	Velocidade de agitação, rpm
NFs	Nitrofenóis
T	Temperatura, °C
TNF	Trinitrofenol

Símbolos Gregos

ε	Fracção de fase dispersa
τ	Tempo de residência, min

7.6. Referências

- Albright, L. F., Carr, R. V. C. e Schmitt, R. J. (1996). Nitration: An overview of recent developments and processes. In *Nitration: Recent laboratorial and industrial developments*; Carr, R. V.; Schmitt, R. J.; Albright, L. F., Eds.; Washington: ACS Symposium Series, pp 1-9.
- Albright, L. F., Schiefferle, D. F. e Hanson, C. (1976). Reactions occurring in the organic phase during aromatic nitrations. *J. appl. Chem. Biotechnol.*, 26, 522-525.
- Alexanderson, V.; Trecek, J.; Vanderwaart, C. (1977). Adiabatic process for nitration of nitratable aromatic compounds. US Patent 4,021,498.
- Alexanderson, V., Trecek, J. e Vanderwaart, C. (1978). Continuous adiabatic process for the mononitration of benzene. US Patent 4,091,042.
- Barduhn, A. J. e Kobe, K. A. (1956). Toluene nitration kinetics. *Industrial Engineering Chemistry*, 48(8), 1305-1315.
- Brereton, C. e Guenkel, A. (1999). Nitration process. US Patent 5,963,878.
- Burns, J. R. e Ramshaw, C. (1999). Development of a microreactor for chemical production. *Transactions IChemE*, 77, Part A, 206-211.
- Burns, J. R. e Ramshaw, C. (2002). A microreactor for the nitration of benzene and toluene. *Chemical Engineering Communications*, 189(12), 1611-1628.
- Castner, J. B. (1941). Nitration of organic compounds. US Patent 2,256,999.

- Chapman, R. D. e Smith, G. D. (1996). Separation of dinitrogen pentoxide from its solutions in nitric acid. In *Nitration: Recent laboratorial and industrial developments*; Carr, R. V.; Schmitt, R. J.; Albright, L. F., Eds.; Washington: ACS Symposium Series, pp 78-96.
- Cox, P. R. e Strachan, A. N. (1971). Two-phase nitration of chlorobenzene. *Chemical Engineering Science*, 26, 1013-1018.
- Cox, P. R. e Strachan, A. N. (1972). Two-phase nitration of toluene. Part II. *Chemical Engineering Journal*, 4, 253-261.
- Decreto-Lei nº 236 de 1 de Agosto de 1998. Publicado no Diário da República nº 176, I Série A, 3677-3722.
- Devendorf, T. E. e Stacy, J. R. (1996). Pilot-plant-scale continuous manufacturing of solid dinitrogen pentoxide. In *Nitration: Recent laboratorial and industrial developments*; Carr, R. V.; Schmitt, R. J.; Albright, L. F., Eds.; Washington: ACS Symposium Series, pp 68-77.
- Dummann, G., Quittmann, U., Gröschel, L., Agar, D. W., Wörz, O. e Morgenschweis, K. (2003). The capillary-microreactor: a new concept for the intensification of heat and mass transfer in liquid-liquid reactions. *Catalysis Today*, 79-80, 433-439.
- Giles, J., Hanson, C. e Ismail, H. A. M. (1976). A model for rate of nitration of toluene under heterogeneous conditions. In *Industrial and laboratorial nitrations*; Albright, L. F.; Hanson, C., Eds.; Washington: ACS Symposium Series, pp 190-209.
- Guenkel, A. A. e Maloney, T. W. (1996). Recent advances in the technology of mononitrobenzene manufacture. In *Nitration: Recent laboratorial and industrial developments*; Carr, R. V.; Schmitt, R. J.; Albright, L. F., Eds.; Washington: ACS Symposium Series, pp 223-233.
- Guenkel, A., Rae, J. e Hauptmann, E. (1994). Nitration process. US Patent 5,313,009.
- Hanson, C., Kaghazchi, T., Pratt, M. W. T. (1976). Side reactions during aromatic nitration. In *Industrial and laboratorial nitrations*; Albright, L. F.; Hanson, C., Eds.; Washington: ACS Symposium Series, pp 132-155.
- Hughes, E. D., Ingold, C. K. e Reed, R. I. (1950). Kinetics and mechanisms of aromatic nitration. Part II. Nitration by the nitronium ion, NO_2^+ , derived from nitric acid. *Journal of the Chemical Society*, 2400-2415.
- Konig, B. M., Judat, H. e Blank, H. U. (1997). Process for the adiabatic preparation of mononitrotoluenes. US Patent 5,648,565.
- Nexant (2003). Nitrobenzene/Aniline. PERP Report 02/03-2. *Nexant Chem Systems*, New York.
- Olah, G. A., Malhotra, R. e Narang, S. C. (1989). *Nitration – methods and mechanisms*. New York: VCH Publishers, 1989.
- Quadros, P. A., Oliveira, N. M. C. e Baptista, C. M. S. G. (2004). Continuous adiabatic industrial benzene nitration with mixed acid at a pilot plant scale. *Aceite para publicação no Chemical Engineering Journal*.

- Rodgers, M. J. e Swinton, P. F. (1996). Isolation of electrochemically generated dinitrogen pentoxide in a pure form and its use in aromatic nitrations. In *Nitration: Recent laboratorial and industrial developments*; Carr, R. V.; Schmitt, R. J.; Albright, L. F., Eds.; Washington: ACS Symposium Series, pp 58-67.
- Schiefferle, D. F., Hanson, C. e Albright, L. F. (1976). Heterogeneous nitration of benzene. In *Industrial and laboratorial nitrations*; Albright, L. F.; Hanson, C., Eds.; Washington: ACS Symposium Series, pp 176-189.
- SRI International (1997). Nitrobenzene. *Chemical Economics Handbook*. California.
- Urbanski, T. (1990). *Chemistry and technology of explosives*. Vol. 1. Oxford: Pergamon Press.
- Zaldivar, J. M., Molga, E., Alós, M. A., Hernández, H. e Westerterp, K. R. (1995). Aromatic nitrations by mixed acid. Slow liquid-liquid reaction regime. *Chemical Engineering and Processing*, 34, 543-559.
- Zaldivar, J. M., Molga, E., Alós, M. A., Hernández, H. e Westerterp, K. R. (1996). Aromatic nitrations by mixed acid. Fast liquid-liquid reaction regime. *Chemical Engineering and Processing*, 35(2), 91-105.
- Zhang, S., Arcangeli, J. P., Livingston, A. G. e Boam, A. T. (2003). Process for removing and recovering of phenolic compounds from aqueous fluids. US Patent 6,586,638.

CAPÍTULO 8.

NITRAÇÃO DO BENZENO: OPTIMIZAÇÃO DO PROCESSO À ESCALA PILOTO

Um novo conjunto de ensaios de nitração do benzeno permitiu estudar condições operatórias em gamas mais abrangentes, possibilitando assim uma análise mais fidedigna às hipóteses de optimização do processo. Nestes ensaios foi explorada a influência da concentração dos ácidos nítrico e sulfúrico e do tempo de residência, sendo ainda colocada ênfase na razão dos caudais molares do benzeno e ácido nítrico à entrada do reactor. Estes resultados experimentais, em conjunto com os anteriores, permitiram desenvolver modelos de regressão linear multivariável que relacionam os parâmetros operatórios com a formação do MNB e dos subprodutos nitrofenólicos. O modelo de regressão para o MNB foi confrontado com os modelos mecanísticos de Filme e de Danckwerts anteriormente desenvolvidos, tendo sido registada uma boa performance e acrescida precisão.

Estes modelos empíricos foram utilizados na optimização do processo, permitindo identificar as principais condições de operação que maximizam a conversão e a selectividade da reacção.

As ilações obtidas por intermédio destes modelos permitem sugerir alterações ao processo industrial, que poderão vir a melhorar significativamente a qualidade do MNB produzido.

8.1. Introdução	163
8.2. Regressão linear multivariável	165
8.2.1. Modelos e hipóteses subjacentes	165
8.2.2. Métricas de qualidade dos modelos de regressão linear	168
8.2.3. Estudo da multicolineariedade	170
8.2.4. Construção de modelos	171
8.3. Modelos de regressão linear na nitração do benzeno	173
8.3.1. Modelo para o MNB	174
8.3.2. Modelo para o DNF	185
8.3.3. Modelo para o TNF	189
8.4. Comparação entre os modelos mecanísticos e de regressão linear para o MNB	193
8.5. Optimização do processo de nitração do benzeno	197
8.6. Conclusões	204
8.7. Nomenclatura	205
8.8. Referências	207

8.1. Introdução

Após a realização de ensaios na unidade piloto com condições operatórias semelhantes às utilizadas na Quimigal, foi decidido alargar o horizonte de conhecimento da nitração do benzeno a condições operatórias, passíveis de serem utilizadas na indústria, que possam contribuir para aumentar a performance do processo. Para tal, foi planeado um novo conjunto de ensaios contínuos de nitração na instalação piloto, num total de 21 ensaios, donde resultaram 127 novos estados estacionários, que permitiram obter informação em gamas de condições operatórias mais abrangentes do que aquelas anteriormente estudadas nos Capítulos 6 e 7. A análise da Tabela 8.1 permite comparar as condições operatórias utilizadas nos capítulos anteriores (Conjunto 1) e as do presente capítulo (Conjunto 2). No Apêndice H apresentam-se em maior detalhe as condições operatórias e os resultados experimentais obtidos nestes conjuntos de ensaios.

Tabela 8.1. Condições operatórias utilizadas nos conjuntos de ensaios realizados na unidade piloto.

Condições operatórias	Conjunto 1	Conjunto 2
Temperatura de nitração, T (°C)	81,1 – 135,3	92,8 – 133,4
Temperatura do ácido misto, $T_{\text{Ácido misto}}$ (°C)	81,0 – 103,2	57,8 – 93,1
Razão molar dos caudais de alimentação do benzeno e ácido nítrico, F_B/F_N	0,96 – 1,15	0,93 – 1,46
Velocidade de agitação, N (rpm)	394 – 1700	1202 – 1224
Área interfacial, a (m ² m ⁻³)	580 – 33 385	22 064 – 58 045
Tempo de residência, τ (min)	1,97 – 2,01	1,93 – 6,06
Razão volumétrica entre fases, Q_{aq}/Q_{org}	7,75 – 8,43	5,37 – 15,79
Fracção de fase dispersa na alimentação, ϵ_{alim}	0,106 – 0,114	0,060 – 0,157
% HNO ₃ no ácido misto, AN (%)	4,95 – 5,72	2,61 – 6,39
% H ₂ SO ₄ no ácido misto, AS (%)	57,41 – 58,82	57,79 – 68,90

No caso do Conjunto 1, o estudo incidiu essencialmente sobre a influência da velocidade de agitação, parâmetro que é mantido aproximadamente constante no segundo conjunto de ensaios. No que diz respeito ao Conjunto 2, foram consideradas temperaturas de ácido misto inferiores, tendo sido efectuado um estudo mais abrangente da razão F_B/F_N , do tempo de residência, da razão volumétrica entre ambas as fases, da fracção de fase dispersa na alimentação de reagentes e da concentração de HNO₃ e H₂SO₄ no ácido misto. A ampliação das gamas de operação, para condições potencialmente mais favoráveis ao aumento da conversão e selectividade, dilatou a variabilidade dos resultados experimentais disponíveis, o que originou um aumento da qualidade global dos resultados para efeitos de modelização e conhecimento do processo.

Como se verificou no Capítulo 7 desta tese, a informação disponível na literatura acerca da formação dos nitrofenóis (NFs) é relativamente escassa. Não só a formação do fenol, o passo precursor dos nitrofenóis é ainda difícil de compreender, como a inexistência de dados relativos à solubilidade, aos coeficientes de transferência de massa e às constantes cinéticas das reacções envolvidas inviabiliza a modelização destas reacções heterogéneas secundárias. De facto, se analisarmos o percurso da formação dos nitrofenóis, rapidamente nos aperceberemos das dificuldades associadas à sua modelização mecanística. Em primeiro lugar, sabe-se que pequenas quantidades de ácido nítrico não dissociado se difundem para a fase orgânica, onde reagem com o benzeno formando o fenol (Burns e Ramshaw, 1999; Quadros, Castro e Baptista, 2004). Logo, seria necessário conseguir quantificar o HNO_3 dissolvido na fase orgânica. Adicionalmente, seria essencial possuir estimativas dos coeficientes de difusão e de transferência de massa do HNO_3 da fase aquosa para a fase orgânica e da constante cinética da reacção de formação do fenol. Até à data, e nestas condições operatórias, estes parâmetros são desconhecidos. Posteriormente, seria necessário quantificar a velocidade de transferência de massa do fenol para a fase aquosa, a qual se sabe ser extremamente rápida (Quadros, Castro e Baptista, 2004), assim como as constantes cinéticas de formação do DNF e do TNF. Por último, seria ainda inevitável esclarecer o mecanismo de formação do TNF, i.e., se ocorre apenas pela nitração do DNF a TNF, ou se poderá ocorrer em paralelo através da trinitração directa do fenol.

Há ainda que considerar o facto destas reacções heterogéneas líquido-líquido serem catalisadas pelo ácido sulfúrico presente na reacção, sendo portanto função da composição e obviamente da temperatura do sistema, o que acresce as dificuldades associadas a qualquer tentativa de modelização. Por este motivo, tornar-se-ia nesta fase inexequível modelizar as reacções secundárias recorrendo a modelos mecanísticos descritivos do processo de formação dos nitrofenóis, dada a quantidade de trabalho que permanece ainda por realizar nesse domínio.

O objectivo principal deste último capítulo, e dos ensaios agora realizados, prende-se com a necessidade de obter modelos de previsão da produção de MNB e da formação de subprodutos num horizonte alargado de condições operatórias. Estes modelos podem ser utilizados para estabelecer condições operatórias passíveis de se aplicar na indústria e que conduzam a uma maximização da produção e da selectividade do processo. No que diz respeito ao MNB, os modelos mecanísticos de Filme e de Danckwerts anteriormente estabelecidos permitem efectuar essa análise. Já no que concerne a formação dos nitrofenóis, o problema assume proporções que inviabilizam a sua resolução.

De forma a ultrapassar as dificuldades, no que diz respeito à modelização dos subprodutos de reacção, optou-se por recorrer à criação de modelos de regressão linear multivariável, os quais possibilitam uma análise do processo em função das principais variáveis operatórias. Na secção seguinte serão descritos os princípios básicos de desenvolvimento destes modelos, assim como as técnicas envolvidas

na sua construção e validação. Por último, será efectuada uma comparação entre estes modelos empíricos e os modelos mecanísticos desenvolvidos para o MNB e ainda uma selecção de condições operatórias que maximizam a conversão e selectividade do processo.

8.2. Regressão linear multivariável

8.2.1. Modelos e hipóteses subjacentes

A regressão linear multivariável pode ser definida de uma forma genérica como a análise das relações existentes entre diversas variáveis (Chatterjee e Price, 1991). Esta técnica é uma das ferramentas estatísticas mais utilizadas, uma vez que é um método simples e prático de estabelecer relações funcionais entre diversas variáveis, sendo o ajuste de uma recta o exemplo mais simples de regressão linear entre uma variável independente X e uma variável dependente Y . Para uma dada observação i , o modelo de regressão linear que relaciona a variável de saída y_i , com as diversas variáveis de entrada $x_{j,i}$ ($j = 1, \dots, p$), tem a seguinte forma:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{1i} + \beta_2 x_{2i} + \dots + \beta_p x_{pi} + u_i \quad (8.1)$$

onde β_j são os parâmetros parciais de regressão normalizados do modelo, ou mais simplesmente os parâmetros de regressão. As variáveis podem ser sujeitas a um processo de normalização, em geral feito pela subtracção da média e a divisão pelo desvio padrão (σ), donde resultam variáveis com uma média zero e um desvio padrão unitário. Neste caso, β_j corresponde à variação do valor médio da variável de saída, quando a variável de entrada correspondente aumenta um desvio padrão e as restantes variáveis de entrada permanecerem constantes. Para avaliar o impacto de uma variável de entrada na variável de saída apenas os coeficientes β_j devem ser empregues, uma vez que ao utilizar dados normalizados se colocam em igualdade todas as variáveis de entrada, permitindo discernir qual delas possui uma maior contribuição através da magnitude de $|\beta_j|$. Por seu lado, u_i representa o erro aleatório associado ao valor observado y_i , sendo a teoria de regressão linear múltipla fundamentada no seguinte conjunto de hipóteses sobre este termo (Guimarães e Cabral, 1997):

- i) têm um valor médio nulo e uma variância σ^2 constante,
- ii) são mutuamente independentes, e
- iii) são normalmente distribuídos.

O último pressuposto torna-se apenas necessário quando se pretendem efectuar testes de hipóteses ou estabelecer intervalos de confiança, não sendo exigido para a estimativa dos parâmetros do modelo (Draper e Smith, 1966). Os β_j são estimados recorrendo à minimização da soma dos resíduos

quadrados, a qual é também designada pelo método dos mínimos quadrados (Chatterjee e Price, 1991). Formalmente, consiste na minimização de

$$S(\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_p) = \sum_{i=1}^n u_i^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - \beta_0 - \beta_1 x_{1i} - \beta_2 x_{2i} - \dots - \beta_p x_{pi})^2. \quad (8.2)$$

Pela resolução desta expressão, verifica-se que as estimativas dos mínimos quadrados $b_0, b_1, b_2, \dots, b_p$ que minimizam $S(\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_p)$ são dadas pelo seguinte sistema de equações:

$$\begin{cases} S_{11}b_1 + S_{12}b_2 + S_{13}b_3 + \dots + S_{1p}b_p = S_{y1} \\ S_{12}b_1 + S_{22}b_2 + S_{23}b_3 + \dots + S_{2p}b_p = S_{y2} \\ \dots \\ S_{1p}b_1 + S_{2p}b_2 + S_{3p}b_3 + \dots + S_{pp}b_p = S_{yp} \end{cases}, \quad (8.3)$$

onde,

$$S_{ij} = \sum_{k=1}^n (x_{ik} - \bar{x}_i)(x_{jk} - \bar{x}_j), \quad i, j = 1, 2, \dots, p$$

$$S_{yi} = \sum_{k=1}^n (y_k - \bar{y})(x_{ik} - \bar{x}_i), \quad i, j = 1, 2, \dots, p$$

$$\bar{x}_i = \frac{\sum_{k=1}^n x_{ik}}{n}, \quad \bar{y} = \frac{\sum_{k=1}^n y_k}{n}$$

e

$$b_0 = \bar{y} - b_1 \bar{x}_1 - b_2 \bar{x}_2 - b_3 \bar{x}_3 - \dots - b_p \bar{x}_p.$$

Na regressão linear multivariável, b_0 é definido como a estimativa da intersecção na origem e b_j ($j = 1, 2, \dots, p$) designado como a estimativa do coeficiente parcial de regressão associado à variável x_j ou, mais simplesmente, apenas como a estimativa do coeficiente de regressão. Desta forma torna-se possível definir uma expressão que estime o valor esperado para a resposta \hat{y}_i ,

$$\hat{y}_i = b_0 + b_1 x_{1i} + b_2 x_{2i} + \dots + b_p x_{pi}. \quad (8.4)$$

Fazendo uso dos coeficientes de regressão obtidos pelo método dos mínimos quadrados, torna-se possível definir o resíduo associado à previsão de cada observação:

$$e_i = y_i - \hat{y}_i = y_i - (b_0 + b_1 x_{1i} + b_2 x_{2i} + \dots + b_p x_{pi}). \quad (8.5)$$

A análise dos resíduos é uma ferramenta crucial para validar o modelo e avaliar a sua performance (Draper e Smith, 1966; Chatterjee e Price, 1991). Os resíduos e_i apresentam uma média \bar{e}_i nula, sendo considerados como seguindo uma distribuição normal $N(0, \sigma^2)$. Apesar da variância σ^2 não ser à

partida conhecida, se o modelo estiver correcto, i.e., se todos os termos relevantes tiverem sido incluídos na equação, então é possível obter uma estimativa não-enviesada da variância s^2 da seguinte forma (Draper e Smith, 1966; Davies e Goldsmith, 1972):

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (e_i - \bar{e})^2}{(n-p-1)} = \frac{\sum_{i=1}^n e_i^2}{(n-p-1)}. \quad (8.6)$$

Torna-se assim possível normalizar os resíduos observados, designados por resíduos *standard*, e_{si} , para que apresentem um desvio padrão unitário, tornando mais fácil avaliar os resíduos que se afastem consideravelmente de uma distribuição normal $N(0,1)$.

$$e_{si} = \frac{e_i}{s} \quad (8.7)$$

Com uma amostra de dimensão moderadamente elevada, os resíduos devem estar distribuídos de uma forma independente. Se numa amostra com um elevado número de observações se observar que alguns dos resíduos não se encontram distribuídos de uma forma estritamente independente, essa mesma falha poderá ainda assim ser eventualmente ignorada (Chatterjee e Price, 1991). Um estudo do gráfico gerado pelos resíduos revela-se uma boa ferramenta de análise, uma vez que poderá expor violações grosseiras do modelo, as quais de outra forma não seriam detectadas. Os gráficos mais utilizados nesta análise consistem em representar os resíduos, geralmente os resíduos *standard*, em função:

- i) dos valores de y ajustados (\hat{y}),
- ii) das variáveis independentes,
- iii) pela ordem em que a observação ocorre.

Uma vez que 95 % de uma distribuição normal do tipo $N(0,1)$ deve estar compreendida entre os limites $(-1,96, 1,96)$, de acordo com Draper e Smith (1966) e Chatterjee e Price (1991), de uma forma genérica e aproximada poder-se-á afirmar que um modelo é correcto quando os seus resíduos *standard* se encontram aleatoriamente dispersos em torno de zero e numa margem situada entre ± 2 , para um nível de confiança de 95 %. Valores de resíduos situados fora desta margem podem corresponder a pontos designados por *outliers*.

Os resultados anteriores, associados ao pressuposto relativo à normalidade dos erros, permitem testar várias hipóteses acerca dos parâmetros β_j , bem como calcular os seus intervalos de confiança. Para testar a hipótese nula $H_0(\beta_1 = \beta_1^0)$, onde β_1^0 é uma constante seleccionada pelo utilizador que usualmente assume o valor zero, contra a alternativa $H_1(\beta_1 \neq \beta_1^0)$, o teste estatístico apropriado é definido por:

$$t = \frac{b_j - \beta_j^0}{s(b_j)}, \quad (8.8)$$

o qual possui uma distribuição do tipo *t-Student* com $(n - p - 1)$ graus de liberdade e onde $s(b_j)$ é a estimativa do desvio padrão associado a b_j (Draper e Smith, 1966; Chatterjee e Price, 1991). Se β_j^0 assumir um valor nulo, t reduz-se à razão entre b_j e o seu desvio padrão. Assim, se o valor de t calculado ultrapassar o valor de t tabelado para aquele nível de confiança, então rejeitar-se-á a hipótese de que este é zero e, para o nível de confiança estipulado, β_j tomará o valor calculado (Draper e Smith, 1966). Os limites de confiança para β_j , com um dado nível de confiança α , são dados por $b_j \pm t(n - p - 1, \alpha/2)s(b_j)$, onde $t(n - p - 1, \alpha)$ é o percentil $(1 - \alpha)$ da distribuição t com $(n - p - 1)$ graus de liberdade (Chatterjee e Price, 1991).

Pode ainda definir-se o valor de prova de um determinado parâmetro (*p-level*), o qual representa o índice decrescente de confiança de um determinado resultado (StatSoft, 2003). Assim sendo, quanto maior for o valor de *p-level*, menor será a credibilidade da relação observada entre as variáveis na amostra. O valor de *p-level* representa a probabilidade do erro associado ao se aceitar um valor observado como válido, ou seja, representativo (StatSoft, 2003). Um resultado é considerado “significante” se $p \leq 0,05$ e “muito significativo” se $p \leq 0,01$, o que corresponde a níveis de confiança de 95 e 99 %, respectivamente (Davies e Goldsmith, 1972).

8.2.2. Métricas de qualidade dos modelos de regressão linear

Além da análise dos resíduos, existem ainda outros critérios que permitem atestar a qualidade do ajuste a um determinado modelo. Um dos parâmetros mais utilizado é o coeficiente de determinação R^2 o qual, de acordo com Chatterjee e Price (1991), é definido por:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2}. \quad (8.9)$$

Este coeficiente representa a percentagem de variabilidade associada à variável dependente que é explicada pelo conjunto de variáveis independentes, podendo também ser interpretado como a redução proporcional no erro ao estimar a variável dependente, conhecendo as variáveis independentes (Garson, 2004). O valor deste coeficiente será tanto mais próximo da unidade quanto menor for o desvio entre os valores observados e os previstos e, portanto, melhor for o ajuste do modelo. Por outro lado, se não existir uma relação linear entre as variáveis independentes e dependentes o modelo linear apresentará um ajuste pobre, não fazendo sentido calcular R^2 , uma vez que a melhor estimativa de y_i será dada pela média das observações (Chatterjee e Price, 1991). Ao se introduzirem sucessivamente

variáveis num modelo, estar-se-á a aumentar progressivamente o seu valor de R^2 , uma vez que a probabilidade de variação das variáveis independentes pode *per si* explicar pequenas contribuições da variação da variável dependente. No caso extremo de se considerarem $n - 1$ variáveis, R^2 assume o valor unitário, o que originará um resultado artificial e desprovido de significado.

Para contornar esta dificuldade, podem-se usar critérios de qualidade que prejudiquem a introdução de variáveis que não acrescem poder de explicação ao modelo. Um deles é o coeficiente de determinação ajustado R_a^2 , o qual se encontra relacionado com os resíduos quadrados médios, mas contabiliza simultaneamente o número de parâmetros estimados pelo modelo (Chatterjee e Price, 1991; Garson, 2004).

$$R_a^2 = 1 - \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2 / (n - p - 1)}{\sum (y_i - \bar{y})^2 / (n - 1)}. \quad (8.10)$$

Quando o número de regressores ou variáveis incluídas no modelo (p) é reduzido e o número de observações (n) é elevado, R^2 e R_a^2 assumem valores idênticos; contudo, quando o número de variáveis aumenta consideravelmente e/ou o número de observações é relativamente reduzido, o coeficiente de regressão ajustado apresenta obrigatoriamente valores inferiores.

Um outro critério de qualidade nesta linha é o *Cp Mallow*, o qual pode ser visto como uma medida do erro quadrático total e se define como sendo (Chatterjee e Price, 1991; StatSoft, 2003):

$$C_p = \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{s^2} + (2p - n), \quad (8.11)$$

onde s^2 é uma estimativa da variância do erro do modelo, usualmente obtida do modelo linear com o conjunto completo de variáveis (Chatterjee e Price, 1991). Quando o modelo ajustado tem a estrutura correcta contendo p termos, o valor esperado de C_p deve ser p . O desvio de C_p em relação a p pode ser utilizado como uma medida do enviesamento do ajuste. Este critério é utilizado essencialmente quando se pretende reduzir o número de variáveis que constituem um dado modelo a um subconjunto onde se incluem apenas as variáveis mais significativas (modelo reduzido). Desta forma, será de esperar que um determinado modelo reduzido seja tanto melhor quanto menor e mais semelhante o C_p for do número de variáveis independentes que o compõem. Normalmente, quando o subconjunto de variáveis incluídas no modelo não é o melhor, o valor de C_p será superior ao número de regressores do modelo, sendo tanto mais afastado quanto pior for o ajuste produzido pelo modelo.

8.2.3. Estudo da multicolineariedade

O termo multicolineariedade, ou simplesmente colineariedade, é utilizado para designar a existência de elevada correlação entre dois ou mais regressores, p.e. x_1 e x_2 , o que poderá resultar nas seguintes situações (Guimarães e Cabral, 1997):

- i) a proporção da variação total da variável dependente que é explicada por x_1 é idêntica àquela que é explicada por x_2 .
- ii) quando um dos regressores (x_1) se encontra incluído no modelo, a inclusão do outro (x_2) não acarreta, em geral, uma explicação adicional significativa da variação total da variável dependente.

A importância da colineariedade na regressão múltipla variável prende-se com o facto da sua existência provocar problemas na obtenção dos modelos, nomeadamente no que respeita a má qualidade dos coeficientes parciais de regressão estimados. Por oposição à colineariedade, na ausência completa de uma relação linear entre as variáveis independentes, estas variáveis designam-se por ortogonais. No entanto, na maioria das aplicações de regressão existem relações entre as variáveis, o que impede estas de serem assim consideradas. No caso dos regressores se encontrarem fortemente interrelacionados, os resultados de regressão poderão ser ambíguos, uma vez que os coeficientes parciais de regressão obtidos apresentarão elevados erros associados, o que prejudicará a obtenção de previsões e a obtenção de ilações inerentes ao modelo (Chatterjee e Price, 1991).

O problema da multicolineariedade pode ser difícil de detectar, uma vez que não é identificado através da análise comum dos resíduos ou dos coeficientes de determinação definidos na Secção 8.2.2. Na verdade a multicolineariedade não pode ser vista como um erro de modelização, mas antes como um problema levantado pelos dados no ajuste do modelo. Desta forma, é possível obter um modelo mesmo quando existem fortes correlações entre as variáveis independentes, indo o problema da colineariedade apenas influenciar a qualidade dos parâmetros do ajuste e as previsões do modelo. Assim, surgem três questões fundamentais que devem ser resolvidas em simultâneo para ultrapassar este problema. A primeira é, sem dúvida, identificar como interfere a colineariedade nas previsões e conclusões obtidas através do modelo. Em segundo lugar, como se pode detectar a colineariedade, e por último, o que pode ser feito para ultrapassar as dificuldades associadas (Chatterjee e Price, 1991).

A importância em dar resposta à primeira questão surge do facto dos resultados obtidos por um modelo afectado pela colineariedade poderem ser ambíguos, resultante da incerteza associada aos coeficientes parciais de regressão. Quanto à detecção da colineariedade, esta pode ser efectuada recorrendo aos factores de variação da inflação, *VIF* (*Variance inflation factor*) (Chatterjee e Price, 1991), os quais se definem para cada regressor x_i por:

$$VIF(x_i) = \frac{1}{1 - R_i^2}, \quad (8.12)$$

onde R_i^2 é o coeficiente de determinação resultante da regressão de x_i em relação aos restantes potenciais regressores. De acordo com Chatterjee e Price (1991), quando $VIF(x_i)$ assume valores superiores a 10 a colineariedade constitui um problema. Para valores inferiores a 5 esse problema não é relevante, ao passo que os valores intermédios entre 5 e 10 correspondem a uma zona não totalmente definida, onde, consoante o objectivo que se pretende para o modelo, os efeitos de colineariedade poderão ser ou não desprezados. No caso da colineariedade se tornar um factor a considerar, a forma usual de a ultrapassar é não incluir no modelo os regressores fortemente correlacionados, mas apenas um deles.

8.2.4. Construção de modelos

Na discussão até aqui efectuada, considerou-se de uma forma genérica a utilização de variáveis independentes nos modelos, sem que fosse feita qualquer espécie de distinção à sua capacidade para representar a variável dependente em questão. No entanto, na maioria das aplicações dos modelos multivariáveis de regressão linear, as variáveis a incluir na equação não se encontram pré-determinadas. Ocasionalmente existem pressupostos teóricos subjacentes a um determinado processo que podem ditar ou não a inclusão de uma dada variável num modelo; todavia, nem sempre é possível dispor desse tipo de conhecimentos, sendo necessário estabelecer critérios que conduzam à selecção de variáveis. Este processo de triagem torna-se então bastante importante e fulcral para o correcto desenvolvimento de um modelo de regressão linear.

Em primeiro lugar, não se deve considerar apenas a existência de um único subconjunto de variáveis processuais que melhor descrevem a variabilidade de uma determinada variável dependente. Consoante o objectivo com que o modelo é elaborado, poderão existir diferentes subconjuntos de variáveis independentes que melhor servem o propósito para o qual a equação de regressão é desenvolvida. De facto, a selecção de um determinado subconjunto de variáveis deve ser vista como um processo de análise intensiva à estrutura de correlação das variáveis independentes, e da medida em que as suas contribuições individuais e conjuntas afectam a variável dependente em estudo (Chatterjee e Price, 1991). Em segundo lugar, dever-se-á ter presente o objectivo para o qual se pretende construir o modelo, i.e., se o modelo irá servir como ferramenta de descrição de um processo, de estimativa e/ou previsão, ou como modelo de controlo.

No caso do modelo ser construído com o objectivo de descrever um determinado processo, ou um sistema complexo, o propósito da equação será puramente descritivo, pretendendo traduzir o máximo de variação possível. Aqui entram em jogo dois interesses conflituosos. Por um lado, ao pretender

explicar o máximo de variação possível, poder-se-á ser levado a incluir o máximo de variáveis no modelo. A inclusão de variáveis fará com que o coeficiente de determinação do modelo melhore, mesmo que essas variáveis não sejam fundamentais para a explicação do modelo, ou não se encontrem relacionadas com a variável dependente. Esta situação advém do facto de a variabilidade de um regressor adicional explicar por si só alguma da variabilidade da variável dependente. Por outro lado, seguindo o princípio de parcimónia, pode-se ser tentado a incluir o número mínimo de variáveis independentes possível para descrever o processo, por forma a facilitar a sua compreensão. De acordo com Chatterjee e Price (1991), a redução do número de variáveis num modelo faz com que a variância da estimativa dos coeficientes parciais de regressão nunca aumente. Paralelamente, a variância do valor previsto pelo modelo reduzido é sempre menor ou igual à variância do valor previsto pelo modelo completo. Assim, dever-se-á chegar a um compromisso que consiste em reduzir o número de regressores considerados pelo modelo, desde que não se diminua significativamente os coeficientes de determinação em relação ao modelo com mais um regressor.

Do modelo pode também esperar-se a capacidade de prever o valor de uma futura observação, ou estimar a resposta média a uma determinada observação. Neste caso as variáveis a incluir no modelo deverão ser aquelas que garantem uma minimização do erro quadrado médio da previsão (*EQM*). Por último, se o modelo for desenvolvido para efeitos de controlo, o objectivo principal será determinar a magnitude da alteração a introduzir numa dada variável independente para se obter um determinado valor específico na variável dependente. Neste caso é desejável que os coeficientes parciais de regressão sejam determinados de modo exacto, de forma a que apresentem o menor desvio padrão possível.

Naturalmente que em determinadas situações estes objectivos se sobrepõem, devendo-se optar por um compromisso que optimize os diversos critérios e objectivos com que se constrói o modelo. Para além da análise estatística, sem dúvida que esta tarefa requer também alguma sensibilidade por parte do criador e/ou utilizador do modelo, podendo a regressão multivariável ser vista, neste sentido, não tanto como uma ciência exacta mas mais como uma arte.

Além do processo de selecção de variáveis anteriormente indicado, outro factor de escolha reside na forma como essas variáveis são incluídas no modelo, i.e., se são incluídas na sua forma original x , ou sob a forma de variáveis transformadas tais como x^2 , $\ln x$, \sqrt{x} , ou ainda sob a combinação de ambas (Chatterjee e Price, 1991). A análise dos resíduos pode ser utilizada para seleccionar quais as transformadas que conduzem a uma melhoria da qualidade do modelo (Draper e Smith, 1966).

Na literatura encontram-se disponíveis diversos métodos para efectuar a selecção dos regressores que constituem um modelo de regressão linear (Draper e Smith, 1966; Chatterjee e Price, 1991; Guimarães e Cabral, 1997). No Apêndice I faz-se a sua apresentação, seguida de uma descrição sucinta e de uma

análise às suas mais valias e desvantagens. No trabalho aqui apresentado foi utilizado o método *forward stepwise* para a elaboração dos diversos modelos, sendo posteriormente comparado com o método *best subsets* para o mesmo número de regressores obtidos.

Complementarmente, a idoneidade de um modelo terá obrigatoriamente de ser comprovada pela análise dos resíduos e pelos critérios de qualidade apresentados nas secções anteriores.

8.3. Modelos de regressão linear na nitração do benzeno

Neste trabalho utilizou-se o *software STATISTICA 6* para elaborar modelos de regressão linear que correlacionem a produção de MNB e dos subprodutos DNF e TNF com as principais variáveis operatórias. O objectivo é identificar em primeira instância as variáveis que influenciam mais directamente a formação destes compostos e, posteriormente, fazer uso desses modelos para seleccionar condições operatórias que optimizem o processo em termos de conversão e selectividade.

Como foi descrito anteriormente, a construção de modelos lineares passa por um processo iterativo de tentativa e erro, onde subsequentemente se vão construindo os modelos, verificando a sua validade e eliminando as suas falhas. Assim, seleccionou-se o método *forward stepwise*, tendo-se numa primeira instância utilizado todas as variáveis independentes na sua forma original, correlacionando-as com cada uma das variáveis dependentes, i.e., a quantidade de MNB, DNF e TNF. As variáveis independentes utilizadas para elaborar os modelos foram as apresentadas na Tabela 8.1, com a excepção da temperatura do ácido misto. A razão para não se considerar a temperatura do ácido misto deve-se ao facto desta ser uma variável que, em geral, se mantém constante durante o decorrer do ensaio (*vide* Figura 7.2 do Capítulo 7), nem sempre sendo representativa da temperatura que se origina no interior do reactor, a qual é mais directamente função da velocidade de agitação e da composição do ácido misto. Os resultados experimentais utilizados na modelização são apresentados no Apêndice H.

Com o objectivo de uniformizar e sistematizar o processo da elaboração dos modelos optou-se por, ao longo do Capítulo, disponibilizar para cada caso a mesma informação em forma de tabela ou gráfico. Assim, torna-se possível efectuar uma análise da validade do modelo, incluindo um exame aos resíduos, que permite expor violações do modelo e possíveis pontos *outliers*. Desta forma tornar-se mais fácil interpretar os conceitos teóricos anteriormente descritos e compreender de uma forma mais eficaz o processo de evolução na construção de cada um dos modelos. Sendo a elaboração do modelo referente ao MNB a primeira aqui apresentada, efectuar-se-á para esse caso uma descrição mais detalhada das etapas envolvidas.

8.3.1. Modelo para o MNB

O modelo obtido por aplicação do método *forward stepwise* para a produção de MNB foi elaborado com base nas Equações 8.1 a 8.4, tendo-se obtido os resultados apresentados na Tabela 8.2. O valor de intersecção b_0 encontra-se assinalado devido à sua baixa significância, resultante dos elevados valores observados para o valor de prova p -level ($p > 0,05$) e desvio padrão $s(b_j)$ correspondente. Para que um determinado parâmetro seja significativo, o seu desvio padrão deverá, em geral, possuir pelo menos uma ordem de grandeza inferior ao valor do parâmetro (Chatterjee e Price, 1991), o que não se verifica neste caso. O valor de t -Student observado para a intersecção, referente aos 147 graus de liberdade disponíveis ($n - p - 1$), é também relativamente baixo, embora seja ainda ligeiramente superior ao valor crítico tabelado para um nível de confiança de 95 % (Chatterjee e Price, 1991). De realçar que para o modelo elaborado com base na Equação 8.1 o valor de β_0 é nulo, uma vez que neste caso o modelo é elaborado para variáveis normalizadas, i.e. centradas pela média e escalonadas pelo desvio padrão, e como tal não contempla uma intersecção.

Tabela 8.2. Parâmetros obtidos na elaboração do modelo do MNB – 1ª fase.

	β_j	$s(\beta_j)$	b_j	$s(b_j)$	$t(147)$	p -level
b_0			-48,6541	28,4739	-1,7087	0,0896
N	0,3120	0,0761	0,0222	0,0054	4,0982	$< 10^{-4}$
AS	0,1311	0,0515	0,9976	0,3921	2,5441	0,0120
T	0,3053	0,0488	0,5090	0,0814	6,2533	$< 10^{-4}$
a	0,3031	0,0668	0,0005	0,0001	4,5344	$< 10^{-4}$
AN	-0,2235	0,0610	-5,4797	1,4967	-3,6612	0,0003
τ	0,0654	0,0288	1,4062	0,6200	2,2679	0,0248

Ao analisar os coeficientes de determinação e a estimativa do desvio padrão (s) associados ao modelo, apresentados na Tabela 8.3, pode-se ser levado a concluir que este modelo é aceitável para correlacionar a produção de MNB com as principais variáveis operatórias uma vez que, segundo o coeficiente de determinação ajustado, este modelo representa em cerca de 89 % a variabilidade total da variável dependente.

Tabela 8.3. Coeficientes de determinação e estimativa do desvio padrão obtidos para o modelo do MNB – 1ª fase.

R^2	R_a^2	s	n
0,8974	0,8932	6,5480	154

Após a análise aos critérios de qualidade, torna-se fulcral efectuar a validação do modelo, para o que contribui a análise gráfica dos resultados previstos e dos resíduos produzidos pelo modelo face aos resultados experimentais. A análise da Figura 8.1, onde se representam os valores previstos em função dos observados, regista uma clara tendência não-linear, a qual indica uma evidente violação dos

pressupostos do modelo. Aprofundando ainda mais este estudo, torna-se necessário efectuar uma análise criteriosa aos resíduos obtidos que, como foi anteriormente referido, é também uma ferramenta importante em todo este processo. Assim sendo, analisando a Figura 8.2 onde se representam os resíduos em função dos valores previstos, observa-se que estes não se encontram aleatoriamente

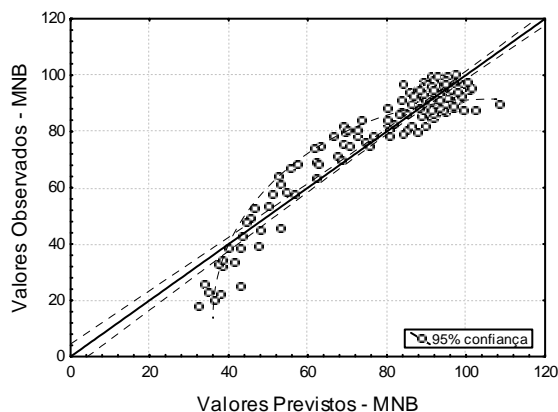


Figura 8.1. Valores observados *versus* valores previstos para o MNB – 1ª fase.

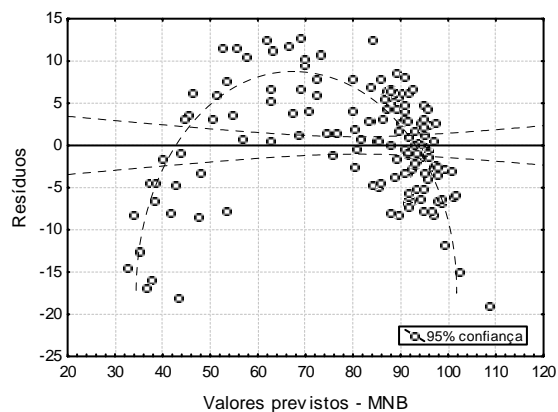


Figura 8.2. Resíduos *versus* valores previstos para o MNB – 1ª fase.

distribuídos em torno de zero, apresentando uma clara tendência parabólica que se pode traduzir pela concavidade evidenciada na Figura 8.2. Nestes gráficos os limites de 95 % de confiança do modelo são representados pelas bandas a tracejado que ladeiam os resultados da equação do modelo.

Efectuando uma análise à distribuição dos resíduos brutos e *standard* apresentados nas Figuras 8.3 e 8.4, respectivamente, observa-se uma distribuição alargada que compromete, de certa forma, a suposta normalidade da distribuição dos resíduos. Analisando ainda a Figura 8.4, verifica-se que existem alguns pontos que podem ser considerados como *outliers*, uma vez que possuem um valor de resíduo *standard* absoluto superior a 2 o que, como foi descrito anteriormente, para um nível de aproximadamente 95 % de confiança pode ser considerado como *outlier*.

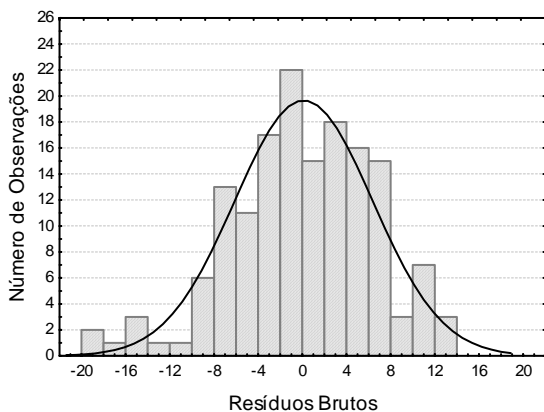


Figura 8.3. Distribuição dos resíduos brutos para o MNB – 1ª fase.

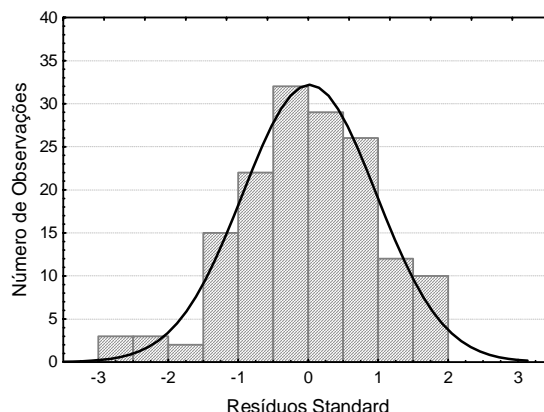


Figura 8.4. Distribuição dos resíduos *standard* para o MNB – 1ª fase.

Em suma, e face a esta análise, poder-se-á concluir que este modelo não é válido para expressar a produção do MNB em função das variáveis operatórias do processo. No que diz respeito à distribuição dos resíduos face aos valores previstos, verifica-se a existência de um comportamento parabólico, e não aleatório como seria de esperar. Para ultrapassar esta situação optou-se por introduzir variáveis transformadas, como foi anteriormente descrito na Secção 8.2.4. Desta forma, serão utilizadas para todas as variáveis de entrada as seguintes transformações: x^2 , $\ln x$, \sqrt{x} . No que diz respeito à variável de saída serão testados dois casos, i.e., na forma original y e na forma transformada $\ln y$.

Nas Tabelas 8.4 e 8.5 apresentam-se os resultados obtidos para os modelos de regressão linear do MNB e $\ln(\text{MNB})$, respectivamente. De salientar que todas as variáveis incluídas nos modelos são significantes para um nível de confiança de 99 % ($p\text{-level} < 0,01$). Na Tabela 8.6 é possível analisar os coeficientes de determinação, verificando-se que o coeficiente relativo ao ajuste do MNB é superior ao do $\ln(\text{MNB})$, pese embora o diferente número de variáveis independentes incluídas em cada modelo. O coeficiente de determinação ajustado é também inferior no caso do $\ln(\text{MNB})$. No entanto, é possível desde já verificar que qualquer um destes modelos apresenta valores para os coeficientes de determinação superiores aos expostos na Tabela 8.2. Todavia, a estimativa do desvio padrão para cada um dos modelos, não pode ser comparada directamente, uma vez que num dos casos o ajuste se refere ao $\ln(\text{MNB})$ e não à concentração de MNB. Porém, no que respeita o modelo do MNB apresentado na Tabela 8.4, observa-se um decréscimo para cerca de metade da estimativa do desvio padrão face ao observado para o modelo descrito na Tabela 8.2.

Tabela 8.4. Parâmetros obtidos na elaboração do modelo do MNB – 2ª fase.

	b_j	$s(b_j)$	$t(136)$	$p\text{-level}$
b_0	-2569,64	299,14	-8,5900	$< 10^{-4}$
$\ln(N)$	31,28	5,31	5,8954	$< 10^{-4}$
N^2	-8,23E-06	2,25E-06	-3,6506	0,0004
$\ln(AS)$	39,63	14,50	2,7330	0,0071
$\ln(T)$	820,52	114,55	7,1632	$< 10^{-4}$
$(F_B/F_N)^2$	-11,83	3,80	-3,1164	0,0022
\sqrt{T}	-145,55	21,62	-6,7319	$< 10^{-4}$
\sqrt{a}	0,05	0,02	2,6537	0,0089
$\ln(AN)$	-59,47	8,84	-6,7271	$< 10^{-4}$
$\varepsilon_{\text{alim}}$	453,99	84,59	5,3668	$< 10^{-4}$
$\ln(\tau)$	4,55	1,23	3,7077	0,0003

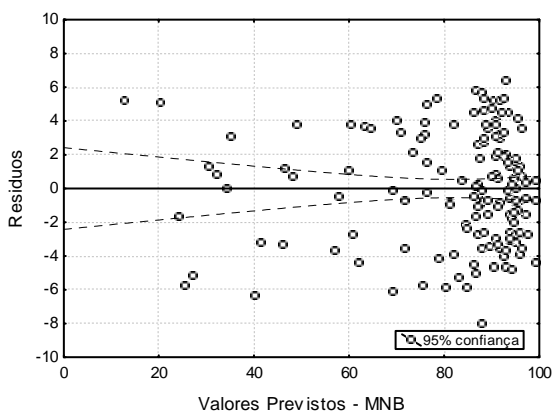
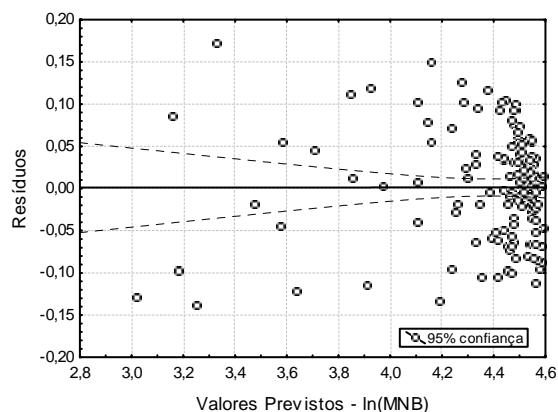
Tabela 8.5. Parâmetros obtidos na elaboração do modelo do $\ln(\text{MNB})$ – 2ª fase.

	b_j	$s(b_j)$	$t(141)$	$p\text{-level}$
b_0	-54,4531	5,4242	-10,0389	$< 10^{-4}$
$\ln(N)$	3,1441	0,2954	10,6420	$< 10^{-4}$
\sqrt{N}	-0,1706	0,0196	-8,7058	$< 10^{-4}$
$\ln(AS)$	1,2689	0,1590	7,9788	$< 10^{-4}$
$\ln(T)$	13,4935	2,2537	5,9872	$< 10^{-4}$
\sqrt{T}	-2,4847	0,4259	-5,8338	$< 10^{-4}$

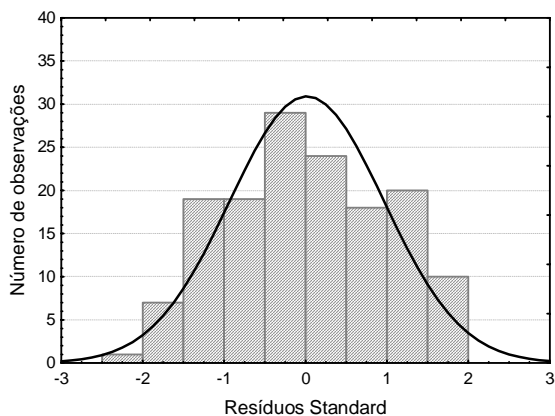
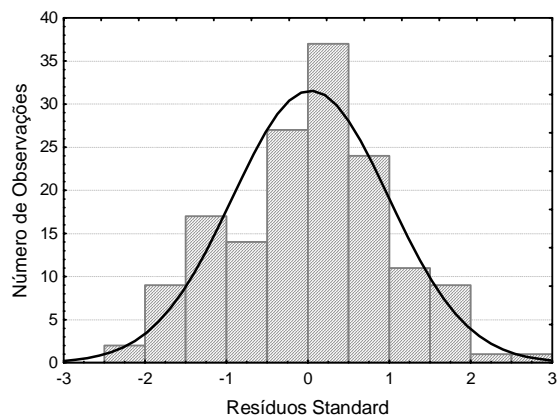
Tabela 8.6. Coeficientes de determinação e estimativa do desvio padrão obtidos nos modelos do MNB – 2ª fase.

	R^2	R_a^2	s	n
MNB	0,9700	0,9678	3,4307	147
$\ln(\text{MNB})$	0,9597	0,9583	0,0647	147

Efectuando uma análise à distribuição dos resíduos face aos valores previstos nas Figuras 8.5 e 8.6, observa-se que, ao contrário do evidenciado na Figura 8.2, os resíduos estão aleatoriamente acondicionados em torno do valor zero, não apresentando em nenhum dos casos qualquer tendência geométrica. Observa-se também que a variância dos resíduos é constante em toda a gama de valores previstos, verificando um dos pressupostos associado às características dos resíduos designado por homoscedasticidade (Chatterjee e Price, 1991).

Figura 8.5. Resíduos brutos *versus* valores previstos para o ajuste ao MNB.Figura 8.6. Resíduos brutos *versus* valores previstos para o ajuste ao $\ln(\text{MNB})$.

Para complementar a análise dos resultados, as Figuras 8.7 e 8.8 apresentam a distribuição da ocorrência dos resíduos *standard* para ambos os modelos, que seguem uma distribuição normal.

Figura 8.7. Distribuição dos resíduos *standard* para o ajuste ao MNB.Figura 8.8. Distribuição dos resíduos *standard* para o ajuste ao $\ln(\text{MNB})$.

Estes resultados já traduzem a eliminação de 7 pontos experimentais classificados como *outliers*, de acordo com o critério dos resíduos *standard*. De salientar que um ponto só deve ser considerado efectivamente como *outlier* se se verificar que este influencia consideravelmente os resultados da regressão.

Um critério também utilizado pelo *STATISTICA 6* para identificar *outliers* é a distância de Cook (Chatterjee e Price, 1991; StatSoft, 2003). Para um determinado ponto, a distância de Cook representa a diferença entre os parâmetros b_j estimados considerando todos os pontos experimentais e a estimativa excluindo esse mesmo ponto. Se a diferença for significativa, então esse ponto poderá ser considerado como um *outlier*. Adicionalmente, todas as distâncias devem ser de magnitude idêntica para não desviar a estimativa dos coeficientes de regressão (StatSoft, 2003). A técnica aqui adoptada para a eliminação de *outliers* consistiu em processar o ajuste do modelo em três etapas. Num primeiro passo efectua-se um ajuste com todos os pontos experimentais e identificam-se os *outliers* de acordo com os critérios aqui apresentados. Efectua-se um novo ajuste ao modelo não incluindo estes *outliers* e, após avaliação dos coeficientes de regressão, são identificados novos pontos *outliers*. O modelo de regressão final não inclui os dois conjuntos de *outliers* e conduz aos resultados apresentados nas Tabelas 8.4 a 8.6. De salientar que em cada novo ajuste é possível identificar novos pontos *outliers*, uma vez que os erros *standard* anteriormente inferiores ao valor absoluto 2 passam em alguns casos a possuir valores superiores, devido à diminuição do desvio padrão da amostra. No entanto, através de diversos testes realizados, optou-se por proceder da forma aqui descrita, uma vez que, em geral, este procedimento permite obter distâncias de Cook reduzidas e de idêntica magnitude para todos os pontos considerados no modelo.

A análise anterior revela ser difícil optar entre os dois modelos, uma vez que ambos parecem ser igualmente adequados à descrição da produção do MNB face às condições operatórias. Um critério a aplicar pode basear-se na selecção do modelo que apresenta um menor número de regressores, dada a menor quantidade de variáveis a conhecer ou monitorizar para avaliar a produção de MNB. No entanto, o ajuste do MNB com 10 variáveis possui um maior coeficiente de determinação ajustado, o que poderá indicar uma melhor performance deste modelo. Para tentar esclarecer esta situação, optou-se por representar nas Figuras 8.9 e 8.10 a quantidade de MNB prevista face à observada para cada um dos modelos, MNB e $\ln(\text{MNB})$. Analisando ambas as figuras é possível observar o melhor acondicionamento dos resultados na Figura 8.9, nomeadamente no que diz respeito à zona de maior produção de MNB. Na Figura 8.10 o desvio dos valores de MNB previstos tende a aumentar com o valor absoluto do MNB medido. Esta tendência poderá significar um aumento do erro e, conseqüentemente, da variância que normalmente se traduz por heteroscedasticidade. Na Figura 8.9 esse comportamento não se regista e a presença duma variância constante é característica da existência de homoscedasticidade (Chatterjee e Price, 1991). De salientar que o efeito da heteroscedasticidade

não se faz notar na representação dos resíduos na Figura 8.6, uma vez que o modelo em termos logarítmicos consegue lidar com esse efeito. No entanto, o problema volta a surgir quando, para efeitos de previsão, se utiliza a função exponencial para calcular os valores de concentração de MNB. Assim, em termos de previsão da concentração de MNB será preferível utilizar o modelo apresentado na Tabela 8.4.

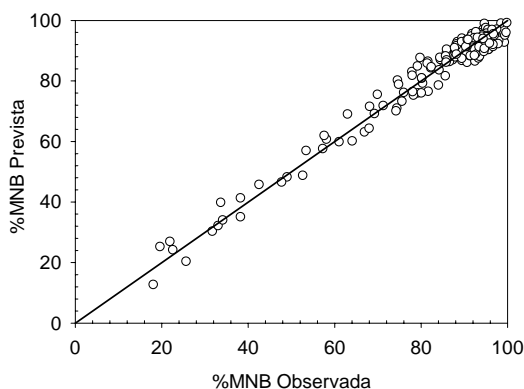


Figura 8.9. Valores observados *versus* previstos pelo modelo MNB (Tabela 8.4).

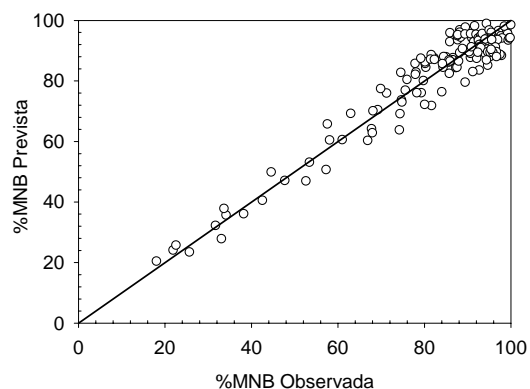


Figura 8.10. Valores observados *versus* previstos pelo modelo $\ln(\text{MNB})$ (Tabela 8.5).

Calculando o erro relativo médio (*ERM*) associado a cada modelo, obtém-se um valor de 4,05 % para o ajuste ao MNB e um valor de 4,97 % para o modelo $\ln(\text{MNB})$, o que também confirma a selecção do primeiro modelo. Contudo, seria interessante conseguir reduzir o número de variáveis do modelo sem que com isso se perdesse rigor ou qualidade nos resultados obtidos. Analisando novamente a Tabela 8.4 verifica-se que existem diversas variáveis onde o desvio padrão associado a cada coeficiente é relativamente elevado. Tal facto poderá dever-se a problemas de colineariedade, como foi referenciado na Secção 8.2.3, pelo que se impõe uma análise a esse potencial problema.

Com o intuito de se identificar as variáveis mais fortemente correlacionadas recorreu-se ao *STATISTICA 6* para elaborar a Tabela 8.7, onde se apresenta um estudo da correlação bi-variável. Nesta tabela foram assinaladas a sombreado as correlações significativas para um nível de 95 % de confiança. São várias as possíveis relações entre as diversas variáveis de entrada, as quais poderão ser influentes na aplicação dos métodos *stepwise* e na obtenção dos modelos lineares multivariáveis.

Esta observação de relações mútuas entre os potenciais regressores exige o aprofundar do estudo da multicolineariedade no conjunto de variáveis de entrada, com vista à sua redução. Em três etapas procedeu-se à selecção de um conjunto reduzido de possíveis regressores que não apresentam problemas de colineariedade. Na Tabela 8.8 apresentam-se os valores obtidos para os *VIF* e os coeficientes de determinação R^2 respectivos.

Tabela 8.7. Tabela de correlação bi-variável.

	T	F_B/F_N	N	τ	AN	AS	Q_{aq}/Q_{org}	ε_{alim}	a
T	1,00	-0,06	0,69	0,01	0,26	0,11	-0,38	0,36	0,67
F_B/F_N	-0,06	1,00	0,12	0,46	-0,11	0,02	-0,24	0,37	0,24
N	0,69	0,12	1,00	0,18	-0,23	0,49	0,05	0,03	0,85
τ	0,01	0,46	0,18	1,00	0,04	0,03	-0,23	0,30	0,29
AN	0,26	-0,11	-0,23	0,04	1,00	-0,75	-0,89	0,84	0,07
AS	0,11	0,02	0,49	0,03	-0,75	1,00	0,60	-0,52	0,34
Q_{aq}/Q_{org}	-0,38	-0,24	0,05	-0,23	-0,89	0,60	1,00	-0,96	-0,23
ε_{alim}	0,36	0,37	0,03	0,30	0,84	-0,52	-0,96	1,00	0,38
a	0,67	0,24	0,85	0,29	0,07	0,34	-0,23	0,38	1,00

No cálculo identificado como 1ª Etapa são quatro os regressores que podem apresentar problemas de multicolineariedade, uma vez que apresentam um valor de VIF superior a 10. O passo seguinte seria, em princípio, eliminar como potencial regressor aquele que apresentasse um maior valor de VIF . Contudo, como foi anteriormente discutido na secção 8.2.4, na construção de modelos lineares existem variáveis cuja presença poderá ser justificada por pressupostos teóricos adjacentes ou por imposição própria do autor do modelo, desde que devidamente legitimada. Neste sentido, sabe-se que a concentração do ácido nítrico poderá ser um parâmetro determinante na conversão e selectividade do processo de nitração (Quadros, Castro e Baptista, 2004), pelo que não seria coerente a sua remoção. A área interfacial, intimamente relacionada com a velocidade de agitação, disponibiliza mais informação sobre o sistema que pode ser importante em *scale-up*, pelo que continuou a ser considerada em detrimento da velocidade de agitação. A variável Q_{aq}/Q_{org} está indubitavelmente relacionada com a variável ε_{alim} , uma vez que as duas relacionam fracções volumétricas entre ambas as fases. Assim sendo, optou-se por apenas incluir ε_{alim} na lista de potenciais regressores.

Tabela 8.8. Factores de inflação da variância ($VIFs$) e selecção dos potenciais regressores.

Variável	1ª Etapa		2ª Etapa		3ª Etapa	
	R^2	VIF	R^2	VIF	R^2	VIF
T	0,7517	4,03	0,5640	2,29	0,5609	2,28
F_B/F_N	0,8831	8,55	0,8781	8,20	0,3329	1,50
N	0,8930	9,35				
τ	0,3088	1,45	0,2882	1,40	0,2785	1,39
AN	0,9787	46,98	0,9753	40,43	0,7348	3,77
AS	0,8358	6,09	0,8205	5,57	0,7486	3,98
Q_{aq}/Q_{org}	0,9618	26,20				
ε_{alim}	0,9792	48,03	0,9707	34,18		
a	0,9032	10,33	0,6990	3,32	0,6595	2,94

Na 2ª etapa de selecção de regressores, verificou-se que existem ainda duas variáveis que poderão apresentar problemas de colineariedade, i.e., AN e ε_{alim} . Como foi explicado, a inclusão da concentração de ácido nítrico nos modelos parece ser importante e, como a fracção de fase dispersa na alimentação está relacionada com a fracção de fase dispersa no interior do reactor, contabilizada na

área interfacial, ε_{lim} foi removida da lista de potenciais regressores. A 3ª etapa confirma que os regressores seleccionados não apresentam qualquer problema de colineariedade entre eles, uma vez que possuem valores de *VIF* inferiores a 5 (Chatterjee e Price, 1991). Assim, a temperatura de nitração, a razão molar de caudais de entrada de benzeno e ácido nítrico, o tempo de residência, as concentrações de ácido nítrico e sulfúrico no ácido misto e a área interfacial são as variáveis que constituem o novo conjunto de potenciais regressores. Além destes, também as suas transformadas fazem parte deste conjunto utilizado na construção dos novos modelos de regressão linear para este sistema.

Fazendo uso do método *forward stepwise*, foi elaborado um novo modelo relativo à produção de MNB, o modelo reduzido, sendo os resultados finais apresentados na Tabela 8.9. Os coeficientes de determinação, o desvio padrão e o erro quadrado médio (*EQM*) que lhe estão associados são indicados na Tabela 8.10, assim como o número de pontos utilizados na constituição do modelo.

Tabela 8.9. Parâmetros obtidos na elaboração do modelo reduzido do MNB.

	β_j	$s(\beta_j)$	b_j	$s(b_j)$	$t(139)$	$p\text{-level}$
b_0			-526,65	54,74	-9,6209	$< 10^{-4}$
$\ln(a)$	0,7355	0,0292	14,2450	0,5654	25,1931	$< 10^{-4}$
$\ln(AS)$	0,1953	0,0301	85,8979	13,2433	6,4861	$< 10^{-4}$
$\ln(T)$	0,1669	0,0312	28,6730	5,3578	5,3517	$< 10^{-4}$
$\ln(AN)$	-0,1349	0,0319	-12,5394	2,9620	-4,2334	$< 10^{-4}$

Tabela 8.10. Coeficientes de determinação e estimativa do desvio padrão e erro quadrado médio obtidos no modelo reduzido do MNB.

R^2	R_a^2	C_p	s	<i>EQM</i>	n
0,9590	0,9578	5,0000	3,9037	14,7098	144

Partindo das variáveis não-colineares e das suas transformadas, o aperfeiçoamento deste modelo reduzido eliminou passo-a-passo os regressores com menor nível de significância (maior *p-level*), desde que tal não alterasse significativamente o coeficiente de determinação ajustado do modelo, R_a^2 . Todos os regressores considerados são significativos para um nível de confiança superior a 99,99 % (Tabela 8.9). Seguindo este procedimento, obteve-se um modelo com apenas quatro regressores e não os dez do modelo inicial, sem perder rigor nos resultados previstos ou reduzir a performance do modelo. Estes resultados consideram o estudo de *outliers*, que eliminou 10 pontos experimentais, dispondo-se de uma amostra com 144 pontos experimentais válidos. De salientar que o erro relativo médio (*ERM*) resultante das previsões deste modelo é de 4,32 %, apenas ligeiramente superior ao erro do modelo de 10 variáveis (4,05 %) e inferior ao do modelo de $\ln(\text{MNB})$ que, envolvendo mais um regressor, apresenta um erro relativo médio superior (4,97 %). Seguindo as análises anteriores, a

Figura 8.11 ilustra a relação entre os valores observados e os previstos pelo modelo reduzido. A distribuição aleatória dos resíduos brutos face aos valores previstos está presente na Figura 8.12.

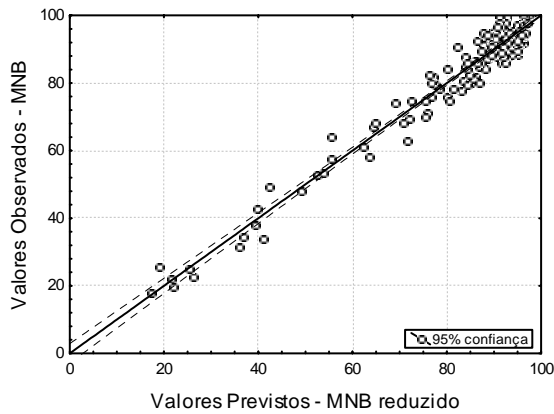


Figura 8.11. Valores observados *versus* previstos para o ajuste ao modelo reduzido do MNB.

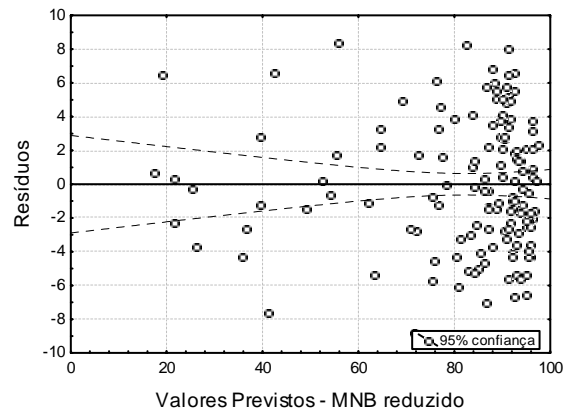


Figura 8.12. Resíduos brutos *versus* valores previstos para o ajuste ao modelo reduzido do MNB.

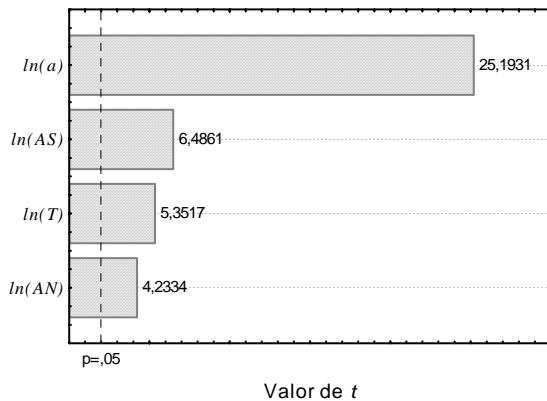
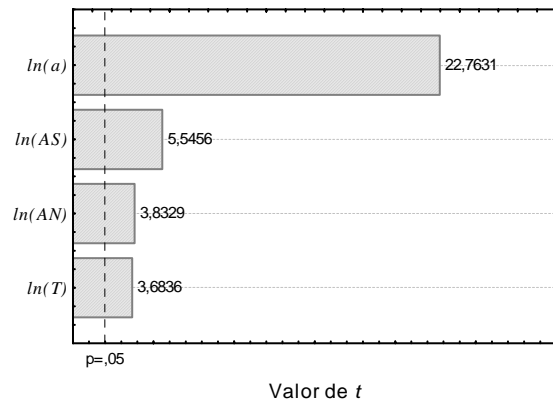
De salientar que o comportamento observado na Figura 8.11 é em tudo idêntico ao evidenciado na Figura 8.9 para o modelo completo, encontrando-se os resultados menos dispersos do que no caso da Figura 8.10 relativa ao modelo de $\ln(\text{MNB})$, o que confirma um menor erro relativo de previsão. Em relação ao modelo do MNB, os coeficientes de determinação e desvios padrões obtidos são semelhantes (Tabelas 8.6 e 8.10). Dado o menor número de variáveis utilizadas, este modelo reduzido apresenta vantagens face aos anteriores.

O trabalho de modelização apresentado tem-se baseado na amostra global de dados disponível. No entanto, para além de ajustar um modelo à informação disponível é igualmente importante testar a sua capacidade de previsão. Para atingir este objectivo a amostra é dividida em dois conjuntos de pontos: de treino e de teste. Esta validação do modelo foi realizada tendo-se efectuado uma selecção prévia de um conjunto aleatório e representativo da amostra global de pontos para funcionar como conjunto de teste. Em amostras de grande dimensão o conjunto de pontos de teste pode assumir proporções de cerca de $\frac{1}{3}$ a $\frac{1}{2}$ da amostra total (StatSoft, 2003). No entanto, para amostras de menor dimensão essa proporção deve situar-se entre os 10 a 25 % da dimensão da amostra global. Neste caso, de um total de 144 pontos válidos, foram seleccionados 29 pontos para formar o conjunto de teste, o que representa cerca de 20 % da amostra global, funcionando os restantes 115 pontos como conjunto de treino. Na Tabela 8.11 apresentam-se os parâmetros relativos ao ajuste efectuado com o conjunto de treino, registando-se algumas diferenças quando comparados com os parâmetros obtidos antes ao considerar a amostra global (Tabela 8.9). Todavia, essas diferenças não são significativas, mantendo-se a ordem de grandeza dos coeficientes de regressão e dos erros *standard* associados.

Tabela 8.11. Parâmetros obtidos na elaboração do modelo reduzido do MNB – conjunto de treino.

	β_j	$s(\beta_j)$	b_j	$s(b_j)$	$t(110)$	$p\text{-level}$
b_0			-478,24	59,46	-8,0430	$< 10^{-4}$
$\ln(a)$	0,7672	0,0337	14,7933	0,6499	22,7631	$< 10^{-4}$
$\ln(AS)$	0,1826	0,0329	79,4166	14,3206	5,5456	$< 10^{-4}$
$\ln(AN)$	-0,1335	0,0348	-12,7082	3,3155	-3,8329	0,0002
$\ln(T)$	0,1325	0,0360	22,9980	6,2433	3,6836	0,0004

Nas Figuras 8.13 e 8.14 é possível comparar o valor de t (vide Equação 8.8) de cada regressor para o modelo de quatro variáveis utilizando a amostra global e o conjunto de pontos de treino, respectivamente. É possível verificar que o $\ln(a)$ representa em ambos os casos o regressor com maior grau de confiança. Os restantes regressores surgem nos dois modelos com idêntico grau de confiança. Todos os coeficientes de regressão estimados apresentam um valor de t considerável, relativamente ao nível de significância de 95 % estipulado em cada um dos gráficos, o que concede um elevado grau de certeza a cada um destes valores. Todavia, verifica-se um ligeiro decréscimo nos valores de t no modelo ajustado com o conjunto de treino, o que encontra justificação no menor número de pontos utilizados no ajuste.

Figura 8.13. Valores de t de cada regressor no modelo do MNB – amostra global.Figura 8.14. Valores de t de cada regressor no modelo do MNB – conjunto de treino.

Analisando a Figura 8.15 e comparando com a Figura 8.11 verifica-se que os resultados obtidos com o conjunto de treino ou com a amostra completa de pontos experimentais são em tudo semelhantes. O erro relativo médio para o modelo do conjunto de treino é de 4,25 %, o que é mesmo assim ligeiramente inferior ao obtido no modelo elaborado com a amostra global. A análise das Figuras 8.16 e 8.17 confirma a validade do modelo, uma vez que não se regista qualquer violação aos pressupostos associados aos resíduos. A qualidade do modelo é ainda atestada pelos coeficientes de determinação na Tabela 8.12 e pelo EQM que é idêntico em ambos os modelos. Uma última etapa de validação recorreu à aplicação do método *best subsets*, onde se confirmou a idoneidade do modelo. O valor de

C_p , próximo do número de termos do modelo, complementa a prova da sua validade, confirmando que o modelo se encontra entre os melhores possíveis.

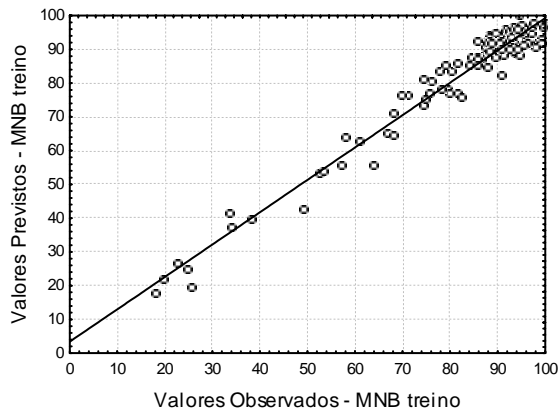


Figura 8.15. Valores observados *versus* previstos para o conjunto de treino do modelo reduzido do MNB.

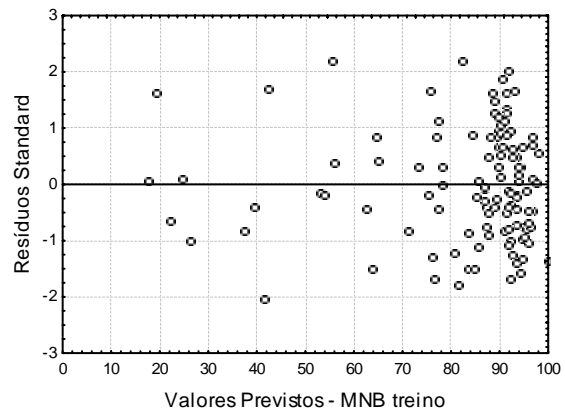


Figura 8.16. Resíduos *standard versus* valores previstos para o conjunto de treino do modelo reduzido do MNB.

Tabela 8.12. Coeficientes de determinação e erro quadrado médio no modelo do MNB – conjunto de treino.

R^2	R_a^2	C_p	EQM	n
0,9591	0,9576	5,0000	14,9023	115

Validado este modelo, foi testada a sua capacidade de previsão face ao conjunto de pontos de teste previamente seleccionado, obtendo-se a Figura 8.18. Nesta figura é possível observar a boa capacidade de previsão do modelo a que correspondem, para o conjunto de pontos de teste, os erros relativo médio e quadrado médio de 4,96 % e 17,55, respectivamente, o que se coaduna com os erros obtidos para o modelo reduzido e o modelo do conjunto de treino (*vide* Tabelas 8.10 e 8.12).

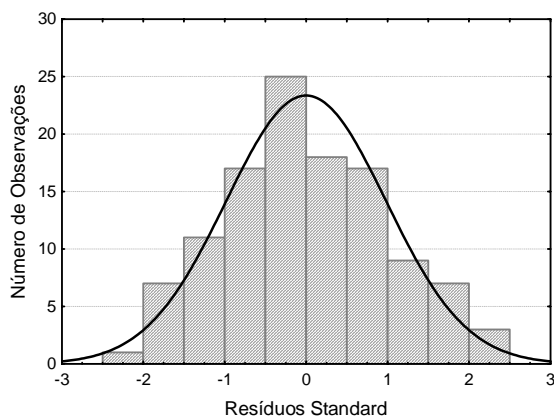


Figura 8.17. Distribuição dos resíduos *standard* para o conjunto de treino do modelo reduzido do MNB.

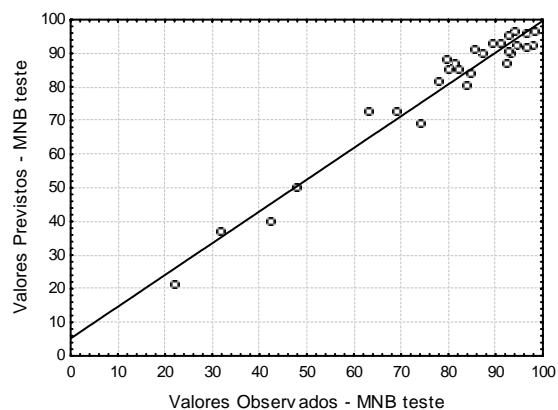


Figura 8.18. Valores observados *versus* previstos para o conjunto de teste do modelo reduzido do MNB.

O modelo de quatro variáveis obtido com o conjunto de treino (Equação 8.13) é válido para representar a produção do MNB sob as condições experimentais estudadas e prever observações futuras.

$$MNB[\%] = -478,24 + 14,7933 \ln(a) + 79,4166 \ln(AS) - 12,7082 \ln(AN) + 22,9980 \ln(T) \quad (8.13)$$

Conclui-se assim que as variáveis mais influentes na formação do nitrobenzeno são respectivamente a área interfacial, a temperatura e as concentrações de ácido sulfúrico e ácido nítrico no ácido misto.

8.3.2. Modelo para o DNF

Os modelos para cada um dos produtos deste sistema de reacções são obtidos a partir dos registos experimentais apresentados no Apêndice H. Aplicando o método *forward stepwise* ao conjunto de variáveis independentes sem problemas de colineariedade identificadas na Tabela 8.8, sem recorrer ao uso de transformadas, obteve-se o modelo descrito na Tabela 8.13, com os coeficientes de determinação apresentados na Tabela 8.14.

Tabela 8.13. Parâmetros obtidos na elaboração do modelo do DNF – 1ª fase.

	β_j	$s(\beta_j)$	b_j	$s(b_j)$	$t(148)$	$p\text{-level}$
b_0			-2085,44	573,15	-3,6385	0,0004
T	0,7452	0,0416	20,77	1,1581	17,9329	$< 10^{-4}$
a	0,2122	0,0470	0,01	0,0013	4,5199	$< 10^{-4}$
F_B/F_N	-0,1020	0,0318	-407,17	126,98	-3,2066	0,0016
AS	0,1006	0,0558	12,80	7,1051	1,8020	0,0736
AN	0,0593	0,0541	24,30	22,1663	1,0961	0,2748

Tabela 8.14. Coeficientes de determinação e estimativas dos erros associados ao modelo do DNF – 1ª fase.

R^2	R_a^2	s	EQM	n
0,8836	0,8796	116,19	12974,17	154

Na Tabela 8.13 é possível verificar que os regressores relativos à concentração dos ácidos sulfúrico e nítrico não são significativos para um nível de confiança de 95 %, o que obviamente se reflecte nos elevados erros *standard* associados a esses coeficientes. Analisando a Tabela 8.14 observa-se que os coeficientes de determinação são relativamente baixos e as estimativas do desvio padrão e do erro quadrado médio têm valores elevados.

A representação dos valores observados em função dos previstos, na Figura 8.19, e dos resíduos brutos em função dos valores previstos, na Figura 8.20, vem confirmar a inadequação deste modelo para descrever a formação do DNF na reacção de nitração do benzeno. A análise destas figuras demonstra a

existência de uma dispersão de resultados que tende a aumentar com o valor da concentração de DNF, sugerindo a presença de heteroscedasticidade.

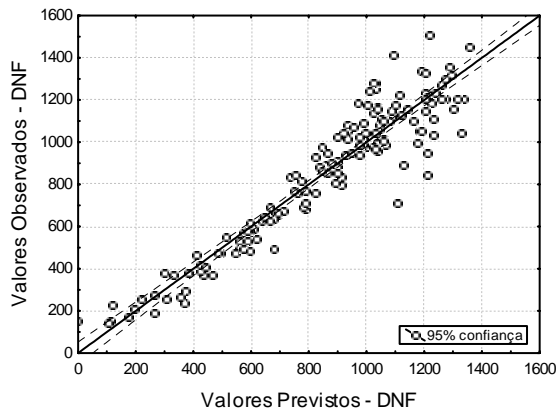


Figura 8.19. Valores observados *versus* previstos no modelo do DNF – 1ª fase.

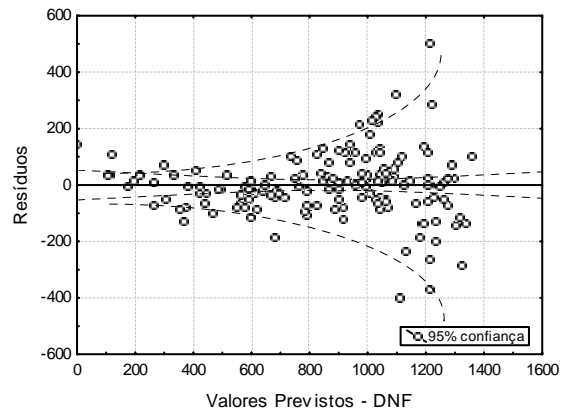


Figura 8.20. Resíduos brutos *versus* valores previstos no modelo do DNF – 1ª fase.

Com o objectivo eliminar a dispersão registada nos valores previstos e de estabilizar os valores dos resíduos, foram aplicadas diversas transformações às variáveis independentes e a transformada de logaritmo neperiano à variável dependente, geralmente utilizada para estabilizar a variância. A aplicação do método *forward stepwise* conduziu a um modelo com 8 variáveis independentes, posteriormente reduzidas a apenas 4 por eliminação das variáveis menos significativas através da análise dos parâmetros *p-level* e *t*. Este modelo reduzido para o $\ln(\text{DNF})$ foi sujeito a aperfeiçoamento por identificação e eliminação de *outliers*, tendo-se obtido um valor de 0,9738 para o coeficiente de determinação ajustado, R_a^2 , com um total de 139 pontos experimentais válidos, donde resultou um erro relativo médio de 6,65 %, no que à determinação da concentração de DNF diz respeito. Posteriormente, e à semelhança do procedimento adoptado na secção anterior, dividiu-se a amostra em dois conjuntos: pontos de treino (num total de 111) e pontos de teste (num total de 28 pontos). Esta divisão conduziu ao modelo apresentado na Tabela 8.15, com os coeficientes de determinação e os erros quadrados médios indicados na Tabela 8.16.

Tabela 8.15. Parâmetros obtidos na elaboração do modelo reduzido do $\ln(\text{DNF})$ – conjunto de treino.

	β_j	$s(\beta_j)$	b_j	$s(b_j)$	$t(106)$	<i>p-level</i>
b_0			-23,6576	3,3255	-7,1139	$< 10^{-4}$
$\ln(a)$	0,3968	0,0290	0,1937	0,0142	13,6611	$< 10^{-4}$
$\ln(T)$	1,3890	0,1725	6,4744	0,8038	8,0545	$< 10^{-4}$
$(F_B/F_N)^2$	-0,0859	0,0168	-0,2476	0,0485	-5,1048	$< 10^{-4}$
T^2	-0,7543	0,1608	-1,45E-04	3,10E-05	-4,6911	$< 10^{-4}$

Os dois erros quadrados médios apresentados correspondem: EQM_1 aos valores de $\ln(\text{DNF})$ e EQM_2 aos valores de DNF previstos. Apenas este último pode ser comparado com o valor apresentado na Tabela 8.14, uma vez que diz respeito ao erro associado aos valores de DNF previstos depois de

aplicada a função exponencial aos resultados do modelo $\ln(\text{DNF})$. O decréscimo evidente do EQM reflecte a melhor qualidade deste último modelo.

Tabela 8.16. Coeficientes de determinação e erros quadrados médios para o modelo $\ln(\text{DNF})$ – conjunto de pontos de treino.

R^2	R_a^2	C_p	EQM_1	EQM_2	n
0,9725	0,9714	5,0000	0,0066	5203,83	111

Os valores registados para os diferentes critérios de qualidade permitem desde já assegurar um elevado grau de confiança neste modelo, que não dispensa a análise dos resíduos gerados.

A Figura 8.21 revela a significância com que cada parâmetro contribui para o modelo, sendo de registar uma vez mais a indubitável contribuição da área interfacial. Confirma-se ainda que todos os parâmetros são bastante significativos, ultrapassando largamente o nível de confiança de 95 % e mesmo os 99,99 % ($p\text{-level} < 10^{-4}$), de acordo com a Tabela 8.15.

Na Figura 8.22 é possível observar o rigor de previsão do modelo $\ln(\text{DNF})$ face aos valores observados referentes ao conjunto de treino, tendo sido eliminada a dispersão existente no primeiro modelo registada na Figura 8.19.

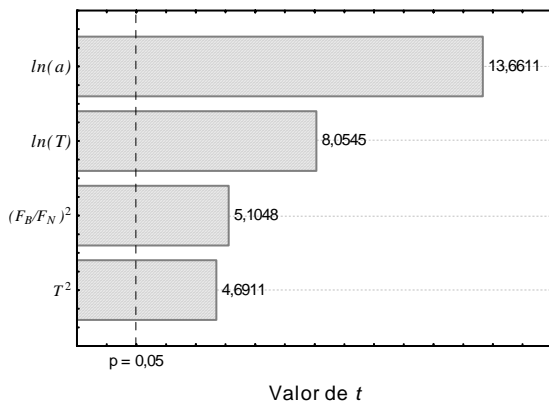


Figura 8.21. Valores de t referentes a cada regressor no modelo $\ln(\text{DNF})$ – conjunto de treino.

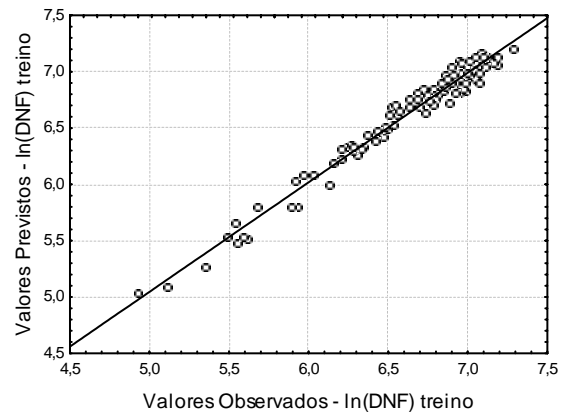


Figura 8.22. Valores observados *versus* previstos no modelo $\ln(\text{DNF})$ – conjunto de treino.

A qualidade deste modelo pode ainda ser comprovada nas Figuras 8.23 e 8.24, onde se representa respectivamente a distribuição dos resíduos *standard* face aos valores previstos e à sua ocorrência. Nestas figuras não ocorrem violações que invalidem o modelo apresentado, pelo que este poderá ser considerado válido para a descrição da formação do DNF nas condições experimentais estudadas.

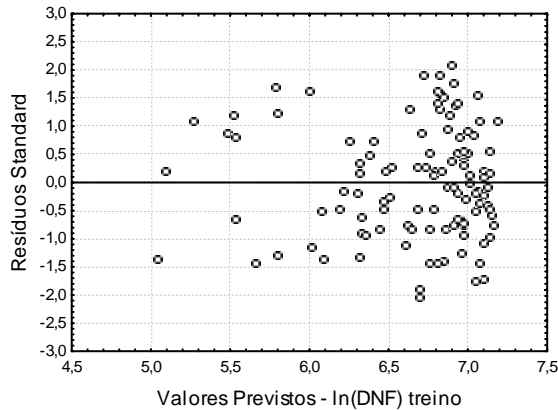


Figura 8.23. Resíduos *standard* versus valores previstos no modelo $\ln(\text{DNF})$ – conjunto de treino.

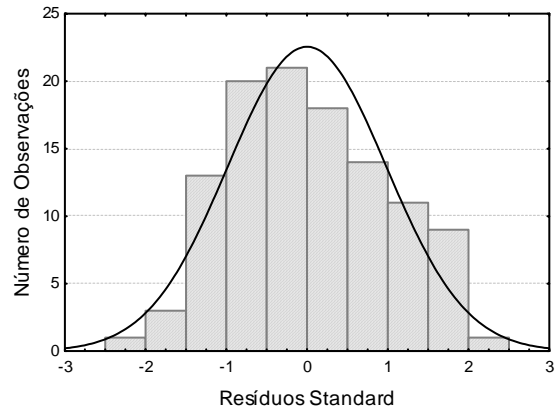


Figura 8.24. Distribuição dos resíduos *standard* no modelo $\ln(\text{DNF})$ – conjunto de treino.

Por último, a Figura 8.25 atesta um elevado grau de confiança na capacidade de previsão do modelo para o conjunto de teste. Na análise de validação cruzada efectuada com os pontos de teste, obteve-se um *EQM* de 4649,67, inferior ao obtido para o conjunto de treino. A mesma tendência foi registada no erro relativo médio, que diminuiu de 6,76 % do conjunto de treino para os 5,37 % do conjunto de teste, o que demonstra uma vez mais a validade e aplicabilidade deste modelo.

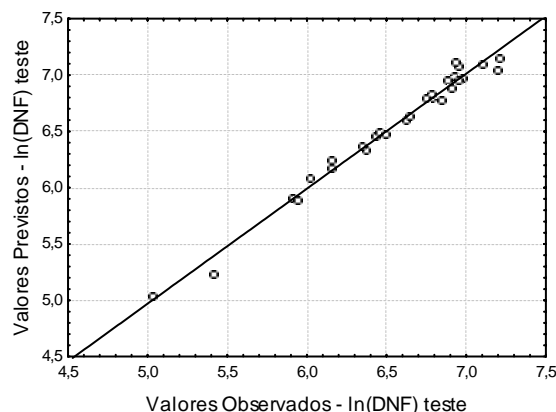


Figura 8.25. Valores observados versus previstos no modelo $\ln(\text{DNF})$ – conjunto de teste.

Os parâmetros operatórios identificados como mais influentes no processo de formação do DNF são a temperatura, a área interfacial e a razão F_B/F_N . Pela análise dos coeficientes de regressão, a razão F_B/F_N favorece claramente a diminuição da formação do DNF, dado o valor negativo do seu coeficiente. No que diz respeito à temperatura, existem duas contribuições com sentidos opostos, pelo que se deverá analisar a sua contribuição global, sendo fácil de perceber que o aumento da temperatura favorece a formação do DNF, dado o elevado coeficiente de regressão positivo associado ao $\ln(T)$, quando comparado com o reduzido valor negativo associado a T^2 . De facto, foi testada a possibilidade de construir um modelo incluindo apenas os três primeiros regressores da Tabela 8.15. No entanto verificou-se que, apesar de se obterem elevados coeficientes de determinação para o conjunto de

treino, o erro associado à previsão do modelo (conjunto de teste) aumenta para 6,27 %. Por este motivo, optou-se por considerar o modelo com quatro regressores (Equação 8.14), uma vez que estes não exigem qualquer medida adicional nas variáveis operatórias, dado que o quarto regressor consiste na transformação de uma variável já incluída no modelo.

$$\ln(DNF [ppm]) = -23,6576 + 0,1937 \ln(a) + 6,4744 \ln(T) - 0,2476 (F_B / F_N)^2 - 1,45 \times 10^{-4} T^2 \quad (8.14)$$

De acordo com este modelo, a concentração dos ácidos nítrico e sulfúrico, parâmetros intervenientes na formação do MNB, não contribuem para a formação do DNF. No entanto, dever-se-á salientar que a razão entre caudais de benzeno e ácido nítrico é importante para a formação deste composto, o que de certa forma poderá regularizar a concentração de ácido nítrico em solução aquando da optimização do processo.

8.3.3. Modelo para o TNF

O TNF é um outro subproduto da nitração do benzeno para cuja formação se pretende obter um modelo em função das principais variáveis operatórias. Numa primeira fase, tendo por base apenas as variáveis colinearmente independentes indicadas na Tabela 8.8, sem recorrer a transformadas, obteve-se o modelo apresentado na Tabela 8.17. Verifica-se que as 6 variáveis consideradas são significantes para um nível de confiança superior a 95 %. Todavia, os coeficientes de determinação na Tabela 8.18 são reduzidos e as estimativas do desvio padrão e do erro quadrado médio elevadas, o que permite antever que o modelo pode ser melhorado.

Tabela 8.17. Parâmetros obtidos na elaboração do modelo do TNF – 1ª fase.

	β_j	$s(\beta_j)$	b_j	$s(b_j)$	$t(146)$	$p\text{-level}$
b_0			-4595,50	504,68	-9,1058	$< 10^{-4}$
T	0,8329	0,0646	11,5299	0,8937	12,9017	$< 10^{-4}$
AS	0,8057	0,0965	52,4243	6,2817	8,3456	$< 10^{-4}$
a	-0,5077	0,0775	-6,93E-03	1,06E-03	-6,5471	$< 10^{-4}$
AN	0,6053	0,0929	122,59	18,8088	6,5176	$< 10^{-4}$
τ	0,1881	0,0504	33,4110	8,9585	3,7295	0,0003
F_B/F_N	-0,1115	0,0531	-219,94	104,76	-2,0995	0,0375

Tabela 8.18. Coeficientes de determinação e estimativas dos erros associados ao modelo do TNF – 1ª fase.

R^2	R_a^2	s	EQM	n
0,7321	0,7211	87,64	7330,16	153

Analisando as Figuras 8.26 e 8.27, onde se representam respectivamente os valores observados e os resíduos brutos em função dos valores previstos, é possível constatar diversas violações associadas a este modelo inicial. A Figura 8.26 regista um claro desvio da linearidade e mostra que este modelo

prevê alguns valores negativos para a concentração de TNF, os quais são obviamente desprovidos de significado. Na Figura 8.27 os resíduos são elevados e apresentam uma distribuição parabólica, não estando aleatoriamente distribuídos em torno da origem.

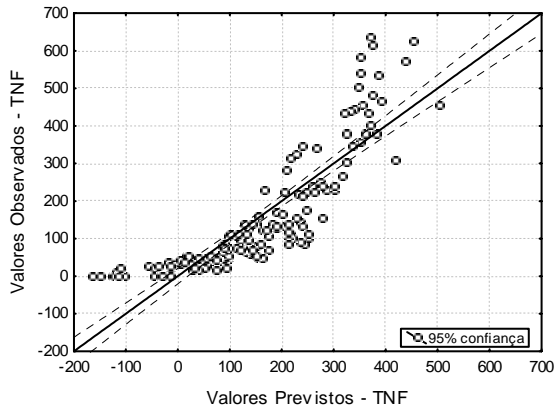


Figura 8.26. Valores observados *versus* previstos no modelo do TNF – 1ª fase.

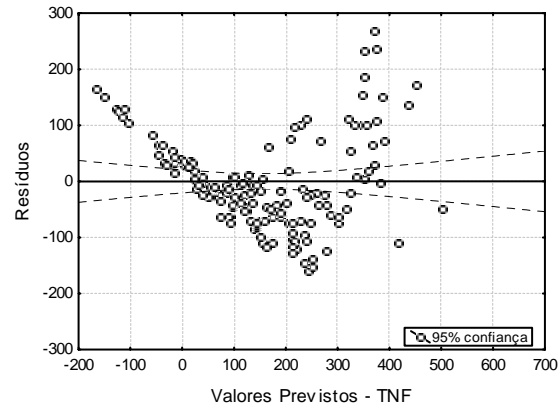


Figura 8.27. Resíduos brutos *versus* valores previstos no modelo do TNF – 1ª fase.

A estratégia adoptada para melhorar o modelo repete a descrita nas secções anteriores. O modelo que apresentou melhores resultados utiliza a transformação da variável dependente $\ln(\text{TNF})$, sendo de realçar a inclusão do tempo de residência como variável independente do modelo, o que não se verificou nos modelos do MNB e DNF. A inclusão da variável F_B/F_N nos modelos relativos aos subprodutos de reacção (DNF e TNF), com contributo negativo em ambos os casos, e a sua não interferência na formação do MNB permitirá utilizar esta variável como uma importante ferramenta na optimização do processo, como havia já sido identificado anteriormente (Quadros, Castro e Baptista, 2004). Obtida a estrutura do modelo, efectuou-se um estudo de eliminação de potenciais *outliers* e ajustou-se o modelo para obter os coeficientes de regressão finais.

Este modelo foi alvo de estudo de validação cruzada, que repartiu a amostra num conjunto de pontos de treino (106) e de pontos de teste (24). Na Tabela 8.19 são apresentados os resultados obtidos para o modelo $\ln(\text{TNF})$ com o conjunto de pontos de treino, onde se verifica que todos os regressores considerados são significativos para um nível de significância superior a 99,97 %.

Tabela 8.19. Parâmetros obtidos para o modelo reduzido do $\ln(\text{TNF})$ – conjunto de treino.

	β_j	$s(\beta_j)$	b_j	$s(b_j)$	$t(99)$	$p\text{-level}$
b_0			-64,4487	4,4108	-14,6116	$< 10^{-4}$
T^2	0,9551	0,0300	4,00E-04	1,26E-05	31,8112	$< 10^{-4}$
$\ln(AS)$	0,5700	0,0395	14,5065	1,0059	14,4222	$< 10^{-4}$
$\ln(AN)$	0,5053	0,0373	3,2623	0,2409	13,5412	$< 10^{-4}$
a	-0,3948	0,0348	-3,32E-05	2,93E-06	-11,3311	$< 10^{-4}$
$\ln(F_B/F_N)$	-0,1147	0,0238	-1,6566	0,3435	-4,8227	$< 10^{-4}$
τ^2	0,0847	0,0228	0,0118	0,0032	3,7174	0,0003

Na Tabela 8.20 é de salientar o aumento significativo dos coeficientes de determinação face aos valores apresentados na Tabela 8.18. O valor do coeficiente de *C_p Mallow* obtido por aplicação do método de *best subsets* apresenta um valor reduzido e próximo do número de regressores considerados. Por último, o decréscimo significativo registado no erro quadrado médio (*EQM₂*), em comparação com o valor de *EQM* apresentado na Tabela 8.18, confirma a melhor adequação deste modelo.

Tabela 8.20. Coeficientes de determinação e erros quadrados médios para o modelo $\ln(\text{TNF})$ – conjunto de treino.

R^2	R_a^2	C_p	EQM_1	EQM_2	n
0,9594	0,9569	7,0000	0,0395	2392,00	106

A Figura 8.28, que corresponde ao modelo do conjunto de treino, permite uma análise comparativa do nível de confiança de cada regressor, sendo o nível de 95 % largamente ultrapassado em todos os casos. Analisando na Figura 8.29 os valores de $\ln(\text{TNF})$ previstos em função dos observados, verifica-se a existência dum comportamento linear; contudo, neste caso é notória uma maior dispersão de resultados, face ao obtido para os modelos do MNB e $\ln(\text{DNF})$. No entanto, a distribuição dos resíduos *standard* face aos valores previstos (Figura 8.30) evidencia uma total aleatoriedade de dispersão, complementada por uma distribuição normal (Figura 8.31).

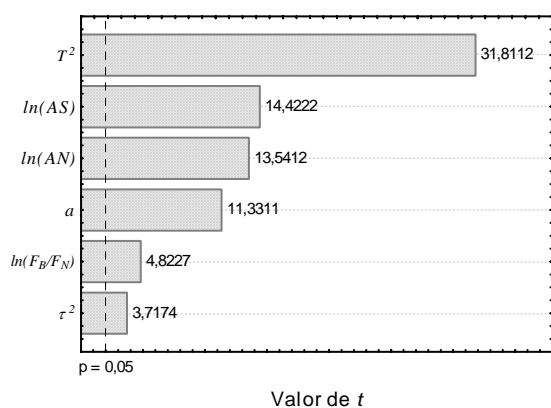


Figura 8.28. Valores de t referentes a cada regressor no modelo $\ln(\text{TNF})$ – conjunto de treino.

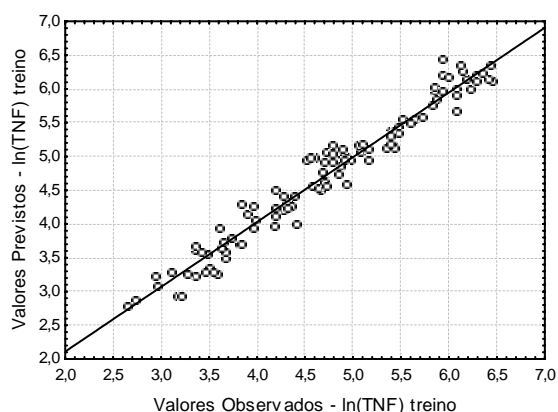


Figura 8.29. Valores observados *versus* previstos no modelo $\ln(\text{TNF})$ – conjunto de treino.

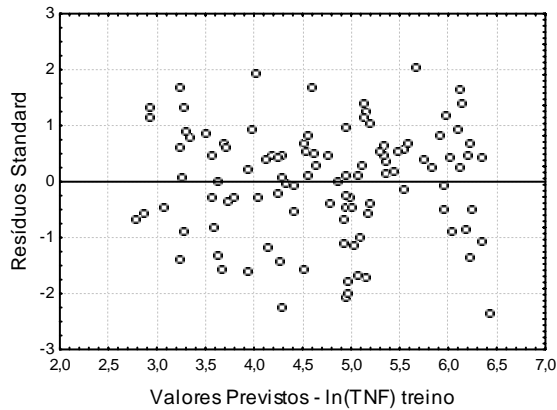


Figura 8.30. Resíduos *standard* versus valores previstos no modelo $\ln(\text{TNF})$ – conjunto de treino.

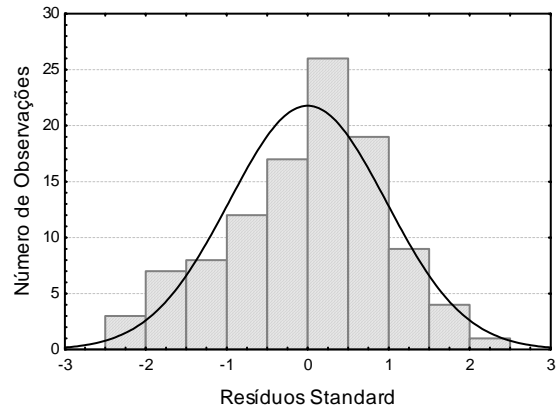


Figura 8.31. Distribuição dos resíduos *standard* no modelo $\ln(\text{TNF})$ – conjunto de treino.

Face a estes resultados o modelo foi validado com o conjunto de pontos de teste. Na Figura 8.32 observa-se que os resultados produzidos são satisfatórios, uma vez que o erro relativo médio para os valores de TNF obtido pelo conjunto de teste é de 13,10 %, o que contrasta com os 16,53 % obtido para o conjunto de treino. Neste caso obtém-se um EQM_2 para o conjunto de teste de 2464,52, o que é apenas ligeiramente superior ao valor obtido para o conjunto de treino apresentado na Tabela 8.20.

O facto dos valores de concentração do TNF estudados serem consideravelmente inferiores aos de DNF, proporciona erros relativos mais elevados, que não se traduzem na maioria dos casos em diferenças absolutas extremamente significativas. Muitos dos dados experimentais referentes ao TNF apresentam concentrações inferiores a 50 ppm, pelo que uma diferença de ± 5 ppm para esta gama de valores resulta imediatamente num erro relativo de ± 10 %, o que para os objectivos de previsão deste modelo poderá não ser significativo. Obviamente que as diferenças relativas são mais acentuadas na zona de menores concentrações. Na realidade, se compararmos o EQM observado para o TNF, verificamos que este é consideravelmente inferior ao registado para o DNF (*vide* Tabelas 8.20 e 8.16).

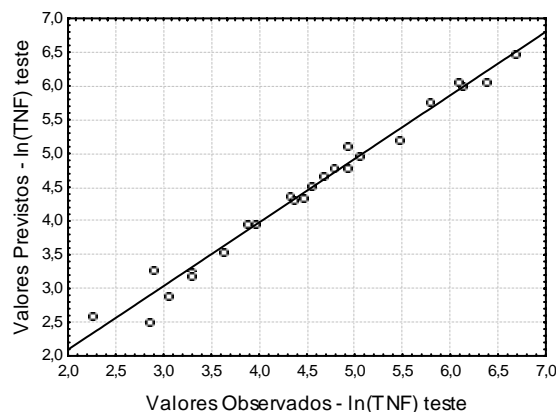


Figura 8.32. Valores observados *versus* previstos no modelo $\ln(\text{TNF})$ – conjunto de teste.

Em conclusão, verificou-se que a formação do TNF se apresenta como dependente de um maior número de variáveis (*vide* Equação 8.15), o que em conjunto com os modelos desenvolvidos para os restantes compostos permitirá seleccionar mais adiante condições que conduzam a uma optimização da conversão e selectividade deste processo reaccional.

$$\ln(\text{TNF}[\text{ppm}]) = -64,4487 + 4,00 \times 10^{-4} T^2 + 14,5056 \ln(AS) + 3,2623 \ln(AN) - 3,32 \times 10^{-5} a - 1,6566 \ln(F_B/F_N) - 0,0118 \tau^2 \quad (8.15)$$

8.4. Comparação entre os modelos mecanísticos e de regressão linear para o MNB

Nesta secção é feita uma comparação entre o modelo de regressão linear multivariável obtido para o MNB e os modelos mecanísticos de Filme e de penetração de Danckwerts, desenvolvidos no Capítulo 6 desta tese. Pretende-se com isto avaliar a performance e identificar as mais valias associadas a cada um destes modelos numa alargada gama de resultados.

Um novo conjunto de experiências (Conjunto 2 da Tabela 8.1) permitiu não só cobrir as condições anteriormente estudadas, como abranger novas condições e regimes de operação. Exemplo disso pode ser comprovado na Figura 8.33, onde se representa o número de Hatta para estes ensaios em função da quantidade de MNB produzida. Aqui é possível observar que o regime de reacção estudado não se limitou ao caso intermédio apresentado no Capítulo 6 (*vide* Figura 6.10), tendo-se expandido para a zona de regime de reacção rápida ($Ha > 2$), fruto das novas condições operatórias estudadas.

Dado o interesse em se maximizar a conversão da reacção, o conhecimento já adquirido permitiu seleccionar condições processuais que conduziram a produções superiores a 80 %, como se pode visualizar na Figura 8.33. Todavia, uma vez mais é possível verificar que a mesma produção de MNB pode ser atingida com diferentes valores do número de Hatta, como já havia sido referido no Capítulo 6, o que não permite associar directamente o aumento do regime reaccional com o aumento da conversão do processo.

Tendo este novo conjunto de ensaios abrangido o regime de reacção rápida, é de todo o interesse verificar a aplicabilidade dos modelos de Filme e de Danckwerts desenvolvidos no Capítulo 6, e testados no regime intermédio, a estas novas condições de reacção. Assim, na Figura 8.34 apresenta-se a produção de MNB prevista pelos modelos de Filme e de Danckwerts em função das concentrações de MNB medidas, para a totalidade dos ensaios realizados (Tabelas H.1 e H.2 do Apêndice H).

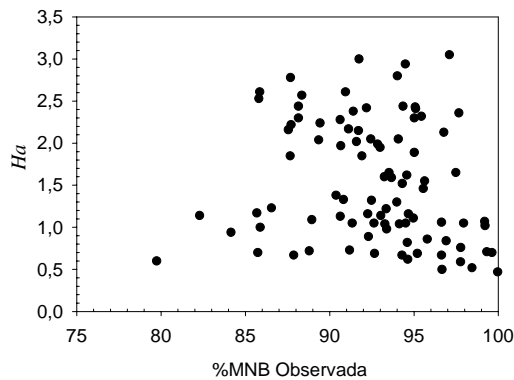


Figura 8.33. Número de Hatta em função da produção de MNB observada.

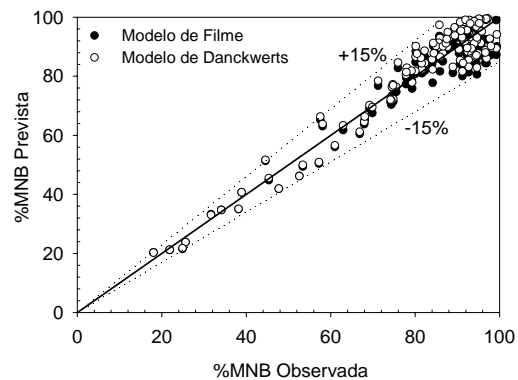


Figura 8.34. Resultados da produção de MNB obtidos pelos modelos de Filme e de Danckwerts em função dos valores observados.

A análise da Figura 8.34 confirma que os modelos de reacção heterogénea desenvolvidos anteriormente são válidos em toda a gama de regimes de reacção estudada, representando com rigor a produção de MNB para valores que variam entre os 20 e os 100 %. Verifica-se também que os resultados obtidos com as novas condições experimentais utilizadas, tempo de residência e diferentes concentrações de ácido nítrico e sulfúrico, podem ser descritos por estes modelos. Após um estudo de eliminação de *outliers*, concluiu-se que a larga maioria dos valores se encontra compreendida numa gama de previsão de erro relativo de $\pm 15\%$.

Tendo em vista a comparação entre os modelos mecanísticos e o modelo de regressão multivariável na descrição do processo, foi elaborada a Tabela 8.21 onde se apresentam os erros associados a cada modelo e o número de pontos considerados em cada caso após o processo de eliminação de *outliers*.

Tabela 8.21. Erros associados aos modelos testados e respectivo número de pontos considerados.

	Modelo de Filme	Modelo de Danckwerts	Modelo de Regressão Conjunto Total	Modelo de Regressão Conjunto Teste
<i>ERM</i> (%)	5,49	5,57	4,32	4,96
<i>EQM</i>	29,30	26,75	14,71	17,55
<i>n</i>	138	134	144	29

Na modelização desta reacção líquido-líquido heterogénea os resultados na Tabela 8.21 indicam que os erros obtidos pelo modelo de regressão linear são menores que os erros referentes aos modelos de Filme e de Danckwerts. Os erros calculados registam claramente que o modelo de regressão linear apresenta menores valores do erro relativo médio (*ERM*) e do erro quadrado médio (*EQM*), o que demonstra a sua validade e acrescida performance face aos modelos mecanísticos. De facto, analisando as Figuras 8.11 e 8.34, verifica-se uma menor dispersão de pontos no modelo de regressão

linear, essencialmente na zona de maior produção de MNB, o que confirma as diferenças na Tabela 8.21. Nesta tabela são ainda indicados os resultados dos erros obtidos pelo conjunto de teste, uma vez que o erro de previsão para novos ensaios será mais semelhante ao obtido por este conjunto, dado que estes não foram incluídos no ajuste do modelo. Todavia, verifica-se ainda assim que os erros relativos ao conjunto de teste do modelo de regressão são inferiores aos resultantes dos modelos mecânicos.

Apresentados estes resultados, é interessante fazer um levantamento das vantagens e desvantagens de cada tipo de modelização, o que poderá permitir decidir entre o tipo de modelo a aplicar, tendo em conta as inerências de cada um.

Modelo de regressão linear multivariável

Vantagens:

- Apresenta boas performances no ajuste e previsão dos dados experimentais.
- Exibe erros reduzidos, em geral.
- Não exige elevado esforço computacional desde que se disponha de um software capaz de aplicar os métodos descritos (p.e. *STATISTICA 6*).
- Não envolve modelização matemática complexa nem o conhecimento de correlações para a determinação de propriedades de transporte ou propriedades físico-químicas.

Desvantagens:

- Não explica os fenómenos físico-químicos em causa.
- Requer um elevado número de dados experimentais para a sua elaboração.
- Nem sempre um modelo de regressão multivariável com elevados coeficientes de determinação possui boas capacidades de previsão.
- Em princípio, o modelo será válido apenas na gama de condições operatórias para que foi desenvolvido. Em geral é necessário um ajuste de parâmetros e um novo conjunto de treino quando se pretende aplicar fora da gama usual de operação.

Modelos mecânicos de reacção heterogénea

Vantagens:

- Não exigem um conjunto de experiências ou pontos experimentais para serem construídos; estes são apenas necessários aquando da sua validação.
- Em princípio, serão válidos em qualquer gama de condições operatórias desde que as correlações dos parâmetros de transporte e parâmetros cinéticos se mantenham válidas. Este pressuposto ficou demonstrado com a aplicação destes modelos ao novo conjunto de pontos experimentais.

- É um tratamento mais realista dos fenómenos epistemológicos envolvidos neste tipo de reacções.
- Permitem descrever o processo em termos dos fenómenos observados e contabilizar a influência relativa de cada um deles.

Desvantagens:

- Exigem um elevado esforço de modelização e cálculo matemático, uma vez que envolvem a resolução de equações diferenciais (*ode* no caso do modelo de Filme e *pde* para o modelo de Danckwerts).
- Exigem o conhecimento ou estimativa de um elevado número de correlações relativas aos fenómenos de transporte e expressões cinéticas, que nem sempre estão disponíveis para o sistema heterogéneo e condições operatórias em causa. Exemplo disso é a falta deste tipo de dados para a modelização das reacções secundárias de formação dos nitrofenóis.
- Neste caso específico, apresentam erros de previsão ligeiramente superiores ao modelo de regressão linear, em parte fruto da estimativa de muitas propriedades físico-químicas necessárias.

Apresentadas as características de cada um dos modelos em causa, resta ressaltar que a selecção de um determinado tipo de modelo recai essencialmente no tipo de uso que se lhe pretende dar. Assim, se dispusermos de um elevado número de dados experimentais e pretendermos estudar a influência de uma dada condição operatória no processo, poder-se-á optar por um modelo de regressão linear, o qual permitirá sem grande esforço matemático obter essa informação. Por outro lado, se se pretender uma interpretação mais científica dos fenómenos envolvidos e/ou se não se dispuser de um elevado conjunto de dados experimentais, será preferível recorrer a um modelo mecanístico do tipo aqui apresentado. O modelo mecanístico permite ainda antever resultados experimentais, mesmo antes destes estarem disponíveis.

Em suma, no que diz respeito à interpretação dos fenómenos envolvidos num dado processo reaccional heterogéneo, um modelo mecanístico poderá sempre constituir uma mais valia à descodificação do processo. Todavia, um modelo realista extremamente complexo poder-se-á tornar obsoleto se não se encontrarem disponíveis ferramentas que permitam estimar os parâmetros nele envolvidos. Nestes casos poder-se-á optar por seleccionar um modelo mecanístico mais simplista ou desenvolver um modelo de regressão linear multivariável.

8.5. Optimização do processo de nitração do benzeno

Para além de uma análise *per si* ao tipo de modelo utilizado para descrever o processo reacç onal,   de inegável interesse *a posteriori* fazer uso desse modelo com o intuito de otimizar a reacção no que diz respeito   conversão e selectividade. Assim sendo, fez-se uso dos modelos de regressão linear desenvolvidos para o conjunto de pontos de treino relativos ao MNB (Equa o 8.13), ao DNF (Equa o 8.14) e ao TNF (Equa o 8.15), para estimar as condições operatórias processuais que, segundo os modelos, optimizam o processo respeitando as diversas restrições impostas.

Como primeira abordagem, efectuou-se um estudo de sensibilidade da concentração dos produtos de reacção em rela o às condições de opera o. Partindo das condições estipuladas na Tabela 8.22, que correspondem a valores representativos das condições experimentais estudadas e são aqui identificadas como condições base, fez-se variar *per si* cada um dos parâmetros de entrada de um valor de +20%, mantendo constantes os restantes parâmetros de forma a observar a repercussão nas variáveis de saída, i.e., na concentração dos produtos de reacção. Na Tabela 8.23 são apresentadas as concentrações agora obtidas e a variação percentual relativa ao resultado base, com as condições estipuladas na Tabela 8.22.

Tabela 8.22. Condições operatórias base para o cálculo da formação de MNB, DNF e TNF.

T	100,0 �C
F_B/F_N	1,0
τ	2,0 min
AN	4,0 %
AS	57,4 %
a	30000 m ² m ⁻³

Tabela 8.23. Formação do MNB, DNF e TNF nas condições base e para uma variação de +20% em cada uma das condições operatórias.

	MNB (%)		DNF (ppm)		TNF (ppm)	
	Valor	Variação (%)	Valor	Variação (%)	Valor	Variação (%)
Base	84,20	----	635,8	----	6,5	----
T	88,39	4,98	1092,4	71,81	38,0	481,27
F_B/F_N	84,20	0,00	570,2	-10,32	4,8	-26,07
τ	84,20	0,00	635,8	0,00	6,7	2,10
AN	81,88	-2,75	635,8	0,00	11,9	81,26
AS	98,68	17,20	635,8	0,00	92,1	1308,14
a	86,89	3,20	658,7	3,59	5,4	-18,05

Com o intuito de melhor visualizar a repercussão da altera o de cada uma das condições operatórias nos resultados da reacção, nas Figuras 8.35 a 8.37 representam-se as concentrações obtidas para o MNB, o DNF e o TNF em função da variação de cada condição operatória. Estes resultados podem ser comparados com os resultados base representados pela primeira coluna de cada gráfico.

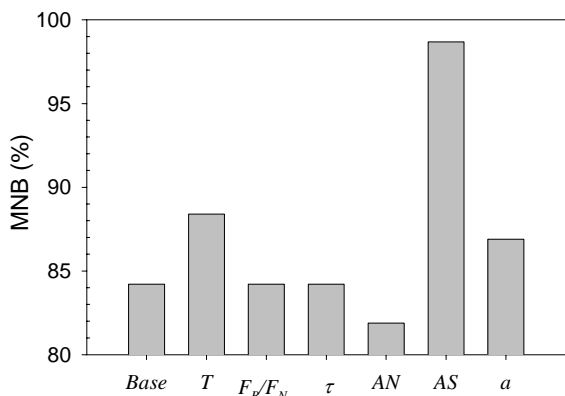


Figura 8.35. Produção do MNB nas condições base e para uma variação de +20% univariável em cada condição operatória.

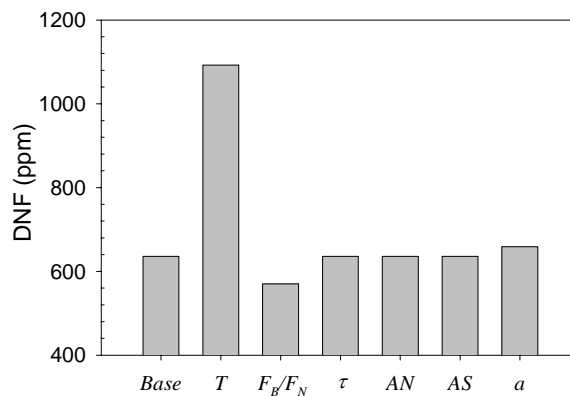


Figura 8.36. Formação do DNF nas condições base e para uma variação de +20% univariável em cada condição operatória.

Estas figuras mostram que os parâmetros mais influentes no processo são a temperatura e a concentração do ácido sulfúrico, sendo que um aumento destas variáveis provoca um acréscimo da formação do MNB, mas tem repercussões mais significativas nos subprodutos da reacção. Analisando a Figura 8.38, onde se representa a variação percentual da concentração de cada composto com a variação de +20% em cada variável operatória, verifica-se que o aumento da temperatura apenas amplia em cerca de 5% a formação de MNB, ao passo que a formação do DNF e TNF aumentam aproximadamente 72 e 480%, respectivamente. De acordo com os modelos obtidos, a variação da concentração de ácido sulfúrico no ácido misto só se traduz na formação do MNB, que aumenta cerca de 17%, e no TNF, cuja variação ascende aos 1300%.

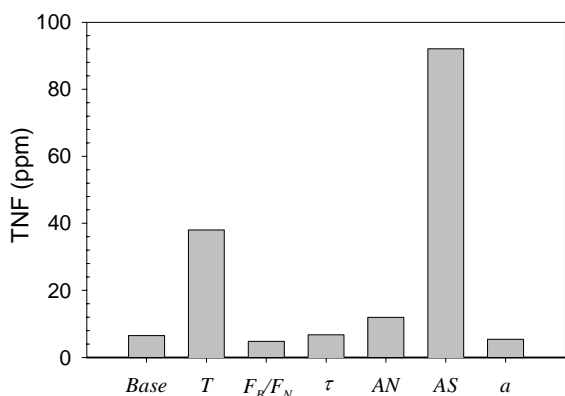


Figura 8.37. Formação do TNF nas condições base e para uma variação de +20% univariável em cada condição operatória.

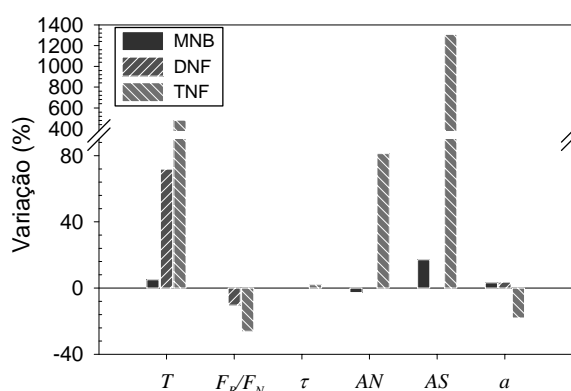


Figura 8.38. Variação registada na formação do MNB, DNF e TNF face a um aumento univariável de 20% em cada condição operatória.

Analisando em mais detalhe a influência de cada um dos parâmetros processuais, verifica-se que alguns deles permitem reduzir a formação dos subprodutos sem influenciar a formação do MNB, como é o caso da razão F_B/F_N . Na Figura 8.38 é possível constatar esta afirmação e verificar simultaneamente que o aumento da área interfacial diminui a formação de TNF sem se repercutir consideravelmente na produção do MNB e DNF, embora se registre um ligeiro acréscimo de ambos. Sabendo que a área interfacial é um parâmetro muito influente na extensão da reacção, a pequena variação registada na concentração de MNB deve-se ao facto do valor base da área interfacial corresponder a uma zona de elevado grau de mistura, onde uma variação de 20 % na área interfacial não produz variações significativas na extensão da reacção. No que diz respeito à concentração do ácido nítrico no ácido misto, o seu aumento provoca uma ligeira diminuição da produção de MNB, mas um considerável aumento da formação do TNF. Esta observação confirma a informação de alguns autores que sugerem que a concentração de ácido nítrico no ácido misto seja inferior a 3 % em massa, sob a pena de este não se encontrar completamente dissociado na sua forma iónica, dificultando a nitração do benzeno, mas favorecendo a oxidação a fenol e conseqüente formação de nitrofenóis (Guenkel *et al.*, 1994; Burns e Ramshaw, 1999). Por este motivo, será de todo o interesse operar com concentrações de ácido nítrico no ácido misto relativamente reduzidas, não colocando em causa as necessidades de produção, o que poderá ser assegurado aumentando os caudais de reagentes. De facto, o tempo de residência no processo apenas influencia a formação do TNF que aumenta, ainda que ligeiramente, pelo que a redução deste parâmetro processual poderá ser vantajosa do ponto de vista da selectividade, não afectando a produção do MNB. A redução do tempo de residência havia já sido indicada como vantajosa na Secção 6.10 do Capítulo 6, aquando da análise ao número de Damköhler e à razão R que evidenciou ser o tempo de residência utilizado consideravelmente superior ao tempo necessário para se processar a transferência de massa e ocorrer a reacção química de formação do MNB. Assim sendo, a conjugação destes dois factores, a redução do tempo de residência e da concentração do ácido nítrico no ácido misto, poderá ser utilizada por forma a cumprir as exigências de produção e a maximizar a selectividade do processo, no que diz respeito à redução do TNF.

O estudo de sensibilidade univariável pode fornecer informação relevante, mas é fundamental analisar o problema como um todo e fazer uso dos modelos desenvolvidos para otimizar o processo. Considerando os modelos lineares multivariáveis e tendo como base as condições operatórias descritas na Tabela 8.22, efectuaram-se diversos estudos de optimização utilizando a ferramenta *Solver* do *Microsoft Excel*, a qual permite resolver sistemas de n equações a n incógnitas. O estudo apresentado reporta-se à maximização ou minimização das variáveis dependentes (p.e. MNB, DNF, TNF ou NFs Total), sujeita a um conjunto de 20 restrições (Tabela 8.24), sendo este problema de programação linear resolvido por alteração de 6 possíveis variáveis independentes (Tabela 8.22).

Caso 1

A função objectivo considerada consistiu na minimização dos subprodutos totais formados (NFs Total), sujeita num primeiro estudo às restrições impostas pela Tabela 8.24, tendo como ponto de partida as condições operatórias expostas na Tabela 8.22, as quais foram utilizadas como estimativa inicial das condições operatórias de todos os casos de optimização aqui apresentados. Para simplificação, nas tabelas seguintes são omitidas as unidades dimensionais de cada variável, sendo estas indicadas na nomenclatura.

Tabela 8.24. Conjunto de restrições aplicadas aos modelos de regressão linear na optimização do processo de nitração do benzeno.

Restrições		
80	$< T <$	135
0,93	$< F_B/F_N <$	1,50
1,9	$< \tau <$	6
2,6	$< AN <$	6,4
57,4	$< AS <$	64
10000	$< a <$	50000
99,99	$< MNB <$	100
0	$< DNF <$	250
0	$< TNF <$	5
0	$< NFs <$	250

Resolvendo o sistema de equações, obtém-se a combinação de condições operatórias que conduz à minimização do total de produtos secundários, sendo os resultados apresentados na Tabela 8.25. As restrições impostas às condições operatórias foram neste caso bastante abrangentes, englobando praticamente toda a gama estudada experimentalmente. Os resultados obtidos revelaram ser possível maximizar a conversão e a selectividade do processo, operando nos limites inferiores estipulados para a temperatura, o tempo de residência e a concentração de ácido nítrico, e nos valores máximos ensaiados da razão F_B/F_N , da concentração do ácido sulfúrico e da área interfacial. Estes resultados vão ao encontro do verificado no Capítulo 7, no que respeita a parâmetros como temperatura, razão F_B/F_N e velocidade de agitação, ou área interfacial, com o benefício de as condições de operação estarem agora quantificadas. Verifica-se que é possível atingir uma produção de MNB de 99,99 %, com um total de nitrofenóis (NFs) inferior a 215 ppm, sendo a formação do TNF praticamente nula. De facto, nas experiências realizadas verificou-se que para temperaturas de reacção próximas de 80 °C a formação do TNF não ocorre (Quadros, Castro e Baptista, 2004).

Tabela 8.25. Conjunto de condições operatórias optimizadas e produtos formados segundo as restrições impostas pela Tabela 8.24.

Valores optimizados						Resultados Obtidos			
T	F_B/F_N	τ	AN	AS	a	MNB	DNF	TNF	NFs Total
(°C)		(min)	(%)	(%)	(m ² m ⁻³)	(%)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
80,9	1,50	1,9	2,6	64,0	46666	99,99	213,4	0,6	214,0

Estes resultados podem ser considerados como o objectivo a atingir pelo processo industrial, uma vez que permitem obter uma elevada maximização da conversão e da selectividade em apenas um reactor e com reduzido tempo de residência. De salientar que estas condições operatórias que minimizam o total de produtos secundários e conduzem a um rendimento elevado atingem, em geral, valores limite das restrições impostas na Tabela 8.24, as quais foram definidas de acordo com a gama de ensaios piloto realizados. Estes resultados sugerem que a gama de ensaios piloto a realizar em estudo futuro seja alargada, nomeadamente a razão F_B/F_N , o tempo de residência e as concentrações de ácido nítrico e sulfúrico no ácido misto. Todavia, no presente, algumas destas condições são fisicamente difíceis de superar, quer a nível da escala piloto, quer a nível da escala industrial, sobretudo por restrições hidráulicas ou da capacidade dos equipamentos instalados.

Caso 2

Tendo presente o interesse em obter informação que conduza ao melhoramento do desempenho da unidade industrial da Quimigal, foi definido um conjunto de restrições mais próximas das actuais condições industriais, nomeadamente no que diz respeito à temperatura mínima de 130°C e à concentração mínima de ácido nítrico de 4,5%, estipulando-se a concentração máxima de ácido sulfúrico no ácido misto em 58,5%. As restrições impostas às condições operatórias são apresentadas na Tabela 8.26 e encontram-se de acordo com o processo industrial vigente. De ressaltar o facto do processo industrial decorrer numa bateria composta por quatro CSTRs e neste estudo se considerar apenas um reactor, com um tempo de residência da mesma ordem de grandeza de cada um dos reactores industriais. Por outro lado, actualmente não é conhecida a área interfacial nos reactores industriais, pelo que se optou por considerar uma gama relativamente abrangente, a qual se espera inclua a gama industrial. No que diz respeito aos resultados, foi exigido que a produção de MNB atingisse os 99,99% sem ultrapassar um total de nitrofenóis de 2500 ppm.

Tabela 8.26. Conjunto de restrições aplicadas às condições operatórias semelhantes ao processo industrial.

Restrições		
130	$< T <$	135
1,06	$< F_B/F_N <$	1,10
1,9	$< \tau <$	2,1
4,5	$< AN <$	5,5
57,5	$< AS <$	58,5
10000	$< a <$	50000
99,99	$< MNB <$	100
0	$< DNF <$	2000
0	$< TNF <$	500
0	$< NFs <$	2500

Na solução obtida todas as condições operatórias atingem os limites impostos na Tabela 8.26 sem atingir os 99,99 % de produção de MNB, apesar da concentração total de nitrofenóis se aproximar de 1560 ppm como mostra a Tabela 8.27. Estes resultados são uma indicação de que com as actuais condições processuais não será facilmente acessível alcançar uma tão elevada conversão e selectividade do processo. Todavia, verifica-se que utilizando apenas um reactor é possível alcançar uma produção de MNB próxima dos 98,7 %, o que pode estar condicionado se a área interfacial disponível nos reactores industriais actuais for muito inferior a $5 \times 10^4 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$. De realçar que a produção de nitrofenóis é bastante inferior à registada actualmente no processo industrial, uma vez que o valor total não ultrapassa os 1560 ppm, e apenas cerca de 10 % corresponde a TNF o qual, segundo os processos actuais de remoção e eliminação, é o mais indesejável. No processo actual esses valores são amplamente ultrapassados.

Tabela 8.27. Conjunto de condições operatórias optimizadas e produtos formados segundo as restrições processuais impostas pela Tabela 8.26.

Valores optimizados						Resultados Obtidos			
T (°C)	F_B/F_N	τ (min)	AN (%)	AS (%)	a ($\text{m}^2 \text{ m}^{-3}$)	MNB (%)	DNF (ppm)	TNF (ppm)	NFs Total (ppm)
135,0	1,10	1,9	4,5	58,5	50000	98,67	1408,1	148,6	1556,7

Caso 3

Com o objectivo de fornecer indicações para alterações que possam vir a ser introduzidas no processo industrial, e tendo em conta as limitações encontradas neste caso, optou-se por alargar algumas gamas de restrições de operação para valores que, contudo, não se afastam consideravelmente dos actualmente em uso na indústria, Na Tabela 8.28 indicam-se as gamas de restrições impostas às variáveis processuais consideradas mantendo um valor mínimo de MNB de 99,99 % e reduzindo para 1000 ppm o máximo de formação de nitrofenóis.

Tabela 8.28. Conjunto de restrições impostas à optimização do processo de nitração.

Restrições		
120	$< T <$	135
0,93	$< F_B/F_N <$	1,50
1,9	$< \tau <$	6
4,5	$< AN <$	6,4
57,4	$< AS <$	62
10000	$< a <$	50000
99,99	$< \text{MNB} <$	100
0	$< \text{DNF} <$	1000
0	$< \text{TNF} <$	100
0	$< \text{NFs} <$	1000

Na Tabela 8.29 são apresentados os resultados deste estudo de optimização de minimização dos nitrofenóis totais, onde se verifica o cumprimento de todas as restrições impostas, obtendo-se uma produção de MNB de 99,99 % com um teor máximo de nitrofenóis de cerca de 950 ppm, representando o TNF apenas 5,7 % do total de nitrofenóis formados. Estes resultados permitem pensar que, sem se introduzirem significativas alterações processuais, seria possível alcanç ar uma significativa optimização da conversão e selectividade, bastando para tal reduzir ligeiramente a temperatura para valores próximos dos 121  C e a concentração de ácido nítrico dos actuais 5 a 5,5 % para 4,5 % no ácido misto. Por outro lado, a razão F_B/F_N deverá ser aumentada até 1,5 e, se possível, a concentração do ácido sulfúrico no ácido misto deverá ser superior   utilizada actualmente. É importante salientar uma vez mais que a área interfacial disponível pode condicionar estes objectivos.

Tabela 8.29. Conjunto de condições operatórias optimizadas e produtos formados segundo as restrições processuais impostas pela Tabela 8.28.

Valores optimizados						Resultados Obtidos			
T (�C)	F_B/F_N	τ (min)	AN (%)	AS (%)	a (m ² m ⁻³)	MNB (%)	DNF (ppm)	TNF (ppm)	NFs Total (ppm)
121,1	1,50	1,9	4,5	62,0	47373	99,99	894,5	54,4	948,9

Os três casos apresentados constituem uma boa ilustração da importância do desenvolvimento de modelos matemáticos para a optimização de processos. A comparação entre os dois últimos casos apresentados mostra que, alterando ligeiramente alguns parâmetros processuais,   possível alcanç ar consideráveis ganhos em termos da optimização do processo, principalmente no que   selectividade diz respeito.

Os estudos de optimização realizados, sugerem a adopção das condições operatórias apresentadas no Caso 1 (Tabela 8.25), para as quais se atinge uma produção de 99,99 % de MNB com um teor total de nitrofenóis inferior a 215 ppm e uma concentração de TNF que se pode considerar nula.   partida para a escala industrial estas condições poderão parecer algo drásticas. Contudo, o processo patenteado por Guenkel *et al.* (1994), onde a nitração do benzeno decorre num reactor tubular, utiliza de uma razão F_B/F_N que pode atingir valores de 1,25 e ácido misto com uma composição em ácido nítrico inferior a 3 % e entre os 64 a 72,5 % para o ácido sulfúrico (Guenkel *et al.*, 1994). Com estas condições operatórias e temperatura de alimentação compreendida entre 97 e 120  C, Guenkel *et al.* (1994) registam conversões quase completas em cerca de 70 segundos eliminando praticamente qualquer formação de TNF. Nas condições aqui apresentadas, para temperaturas de reacção inferiores a 100  C   também possível reduzir consideravelmente a formação de DNF, face ao apresentado por Guenkel *et al.* (1994). A optimização da produtividade com minimização dos nitrofenóis conduz invariavelmente   redução do tempo de residência e ao aumento da razão molar F_B/F_N e da concentração do ácido sulfúrico.

Em abono da verdade científica, deverá ressaltar-se o facto da análise à optimização do processo ter sido efectuada com base nos resultados obtidos à escala piloto. Ainda que obtidos em condições bastante semelhantes às industriais, as diferenças de escala e os efeitos de *scale-up* podem contribuir para que estes resultados não possam ser reproduzidos integralmente a nível industrial.

A contribuição dada pelo desenvolvimento destes modelos permite formular diferentes problemas de programação linear e optimizar outras funções objectivo, como por exemplo, o custo das alterações processuais para redução dos nitrofenóis no processo *versus* a sua eliminação num tratamento subsequente.

8.6. Conclusões

Os métodos de regressão linear multivariável permitiram obter modelos que traduzem a formação de produtos na reacção de nitração do benzeno em função das condições processuais. Para o produto principal, o MNB, foi possível comparar os resultados dos modelos mecanísticos de Filme e de Danckwerts com os obtidos pelo modelo de regressão linear, tendo-se registado uma boa capacidade de previsão de todos e uma acrescida precisão deste último. Os modelos obtidos vieram confirmar a importância de parâmetros de operação como a temperatura, a área interfacial, a composição do ácido misto, a relação de caudais de reagentes na alimentação e o tempo de residência. No entanto, estes parâmetros não são igualmente influentes na formação do produto desejado e dos produtos parasitas, possibilitando optimizar o processo de nitração do benzeno, aumentando a sua conversão e selectividade, com todas as mais valias económico-ambientais associadas.

Da análise efectuada, foi possível concluir que a utilização de temperatura de reacção inferior à actualmente empregue no processo industrial permitirá aumentar a selectividade da reacção, desde que complementada com acertos noutras variáveis processuais. Assim, será de todo o interesse poder utilizar temperaturas de reacção entre os 80 e 120 °C, de preferência entre os 80 e 100 °C, em detrimento das temperaturas na gama de 130 a 145 °C actualmente utilizadas. No passado recente a redução da temperatura no processo industrial, permitiu inverter a razão entre a formação do DNF e TNF para os valores actuais, onde o TNF representa cerca de 30 a 40 % do total de nitrofenóis formados, em detrimento dos 60 a 70 % obtidos anteriormente com temperaturas mais elevadas.

Em todos os casos de optimização estudados, a solução indica que a razão F_B/F_N tende para o valor máximo da gama de restrições imposta. De acordo com os modelos elaborados, este parâmetro permite reduzir a formação dos compostos secundários. Esta constatação vai ao encontro do apresentado no Capítulo 7 onde se sugere uma alimentação de ácido nítrico distribuída pelos reactores da bateria industrial, com o intuito de aumentar a razão F_B/F_N em todo o processo.

O facto de no processo industrial a área interfacial não ser conhecida, introduz alguma incerteza na avaliação do sistema. Verifica-se que um elevado valor de área interfacial poderá conduzir a um aumento da formação de MNB e DNF, mas produz essencialmente uma redução no TNF, pelo que a utilização de um valor elevado é recomendada (Quadros, Castro e Baptista, 2004). O sistema industrial em estudo é constituído por reactores agitados, pelo que um aumento da velocidade de agitação poderia à partida ser considerado. Caso tal não seja viável, é ainda possível recorrer a sistemas de mistura adicionais, como a colocação de *static mixers* entre as interligações dos diversos reactores, de forma a permitir o aumento da área interfacial do sistema. No processo industrial, o último nitrador da bateria de quatro reactores não é agitado, o que poderá ser prejudicial à maximização da selectividade da reacção, uma vez que aumenta o tempo de residência do processo e diminui drasticamente a área interfacial naquele ponto do sistema. A conjugação destes dois factores poderá originar um significativo incremento da formação de trinitrofenol, sem que a isso corresponda qualquer acréscimo da produção de MNB, pelo que nas actuais condições de operação a remoção desse reactor deveria ser equacionada.

Por último, os resultados obtidos sugerem a execução de testes a nível industrial utilizando ácidos mistos com composições ligeiramente diferentes das empregues actualmente, nomeadamente, menores concentrações de ácido nítrico e composições mais ricas em ácido sulfúrico, o que de acordo com a literatura (Guenkel *et al.*, 1994) e o aqui demonstrado pela aplicação dos modelos seria de todo vantajoso em termos de optimização do processo.

Em suma, este capítulo sugere a possibilidade do processo industrial vigente não se encontrar completamente optimizado no que diz respeito essencialmente à selectividade da reacção. Foram aqui apresentados diversos conjuntos de condições operatórias e soluções tecnológicas que poderão ter uma repercussão positiva na optimização do processo em causa. Todavia, antes de se alterarem as condições industriais, será obviamente necessário efectuar diversos ensaios à escala industrial, tendo em mente as dificuldades que possam eventualmente surgir devido a possíveis problemas de *scale-up* e de limitações de equipamentos. A aplicação do conhecimento adquirido à escala piloto no processo industrial deverá ser o próximo grande desafio que se espera dê continuidade ao trabalho até aqui desenvolvido.

8.7. Nomenclatura

- a Área interfacial efectiva existente no reactor, $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$
- AN Concentração mássica do ácido nítrico no ácido misto, %
- AS Concentração mássica do ácido sulfúrico no ácido misto, %
- b_j Coeficiente parcial de regressão

C_p C_p Mallow

e_i Resíduo entre o valor observado e o valor previsto

e_{si} Resíduo *standard*

EQM Erro quadrado médio, $EQM = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{n}$

ERM Erro relativo médio, $ERM = \frac{\sum_{i=1}^n |\hat{y}_i - y_i| / y_i}{n} \times 100, \%$

F_i Caudal molar do reagente i , mol m⁻³

n Número de pontos experimentais ou dados utilizados no modelo

N Velocidade de agitação, rpm

p Nível de significância de um determinado regressor, também identificado por *p-level*

p Número de regressores ou variáveis independentes incluídas no modelo

Q_i Caudal volumétrico da fase i , cm³ min⁻¹

R^2 Coeficiente de determinação

R_a^2 Coeficiente de determinação ajustado

s Estimativa do desvio padrão

T Temperatura de nitração, °C

VIF Factor de variação da inflação

x Variável independente

\bar{x} Valor médio da variável independente

y Variável dependente; valor observado

\bar{y} Valor médio da variável dependente

\hat{y} Estimativa do valor observado

Símbolos Gregos

β_j Parâmetro parcial de regressão do modelo normalizado

ε_{alim} Fracção volumétrica de fase dispersa na alimentação de reagentes

σ Desvio padrão

τ Tempo de residência, min

8.8. Referências

- Burns, J. R. e Ramshaw, C. (1999). Development of a microreactor for chemical production. *Transactions IChemE*, 77, Part A, 206-211.
- Chatterjee, S. e Price, B. (1991). Regression analysis by example. 2ª Ed., John Wiley & Sons, New York.
- Davies, O. L. e Goldsmith, P. L. (1972). Statistical methods in research and production. 4ª Ed., Oliver & Boyd, Great Britain.
- Draper, N. R. e Smith, H. (1966). Applied regression analysis. John Wiley & Sons, New York.
- Garson, G. D. (2004). Multiple regression. <http://www2.chass.ncsu.edu/garson/pa765/regress.htm>. PA 765 Statnotes: An online textbook.
- Guenkel, A. A., Rae, J. M. e Hauptmann, E. G. (1994). Nitration process. US Patent 5,313,009.
- Guimarães, R. C. e Cabral, J. A. S. (1997). Estatística. Ed. Revista, McGraw-Hill, Lisboa.
- StatSoft, Inc. (2003). STATISTICA (data analysis software system), version 6. www.statsoft.com. Manual Eletrónico.
- Quadros, P. A. e Baptista, C. M. S. G. (2003). Effective interfacial area in agitated liquid-liquid continuous reactors. *Chemical Engineering Science*, 58(17), 3935-3945.
- Quadros, P. A., Castro, J. A. A. M. e Baptista, C. M. S. G. (2004). Nitrophenols reduction in the benzene adiabatic nitration process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(15), 4438-4445.

CAPÍTULO 9.

EPÍLOGO

Neste capítulo são enunciadas as principais conclusões obtidas ao longo deste trabalho e apresentadas algumas sugestões pertinentes para trabalho futuro neste domínio da Engenharia Química.

9.1. Conclusões	211
9.2. Sugestões para trabalho futuro	214

9.1. Conclusões

Este trabalho estudou o processo contínuo adiabático de nitração do benzeno ao nível dos fenómenos cinéticos e de transferência de massa, sob condições de operação na gama das utilizadas na indústria, o que o torna inovador face aos seus congéneres existentes na literatura. Tendo como principais objectivos a obtenção de resultados experimentais e o desenvolvimento de modelos matemáticos que possibilitassem caracterizar esta reacção líquida heterogénea, o primeiro passo consistiu no projecto e construção de uma instalação piloto e no desenvolvimento de técnicas analíticas que permitissem assegurar a credibilidade deste trabalho. Posteriormente, questões como o regime de reacção vigente, a relevância das condições operatórias no rendimento e selectividade do processo e a previsão da formação do nitrobenzeno e dos subprodutos nitrofenólicos poderiam ser esclarecidas.

A componente experimental deste estudo permitiu recolher um extenso conjunto de resultados fundamentais no desenvolvimento dos modelos matemáticos para o sistema heterogéneo líquido-líquido, onde os fenómenos cinéticos e de transferência de massa interagem entre si. Fazendo uso do modelo de Filme, o qual considera a transferência de massa como ocorrendo em estado estacionário, e do modelo de penetração de Danckwerts, que considera esse fenómeno como não estacionário, foram desenvolvidas soluções analíticas para esses dois modelos que descrevem o processo reaccional em causa. Com as condições de operação usadas na indústria o processo ocorre no regime intermédio entre reacção lenta e rápida. A solução completa do modelo de Filme foi comparada com as soluções assintóticas relativas à reacção lenta e reacção rápida, tendo-se registado a clara supremacia dos resultados obtidos pela solução geral. Ambos os modelos se mostraram válidos para descrever este processo, sendo esse facto comprovado pela concordância evidenciada com os resultados experimentais. Adicionalmente, verificou-se que as diferenças existentes entre modelos são ténues, sendo difícil eleger um modelo como o melhor para descrever este processo. Todavia, devido à maior complexidade envolvida na aplicação do modelo de Danckwerts, este poderá ser preterido face ao modelo de Filme, dada a relativa simplicidade conceptual e de aplicação que envolve este modelo.

A modelização da reacção de nitração do benzeno requereu a estimativa de uma elevada quantidade de parâmetros em função da temperatura e composição de ambas as fases, nomeadamente dados cinéticos, propriedades físico-químicas de compostos e de mistura e propriedades de transporte. Diversas correlações existentes na literatura foram utilizadas na estimativa desses parâmetros. Para estimar a área interfacial do reactor contínuo agitado com chicanas foi aplicado um método químico. A expressão obtida por este estudo permite determinar o diâmetro médio de Sauter das gotículas de fase dispersa formadas e correlacioná-lo com a fracção de fase dispersa e o número de Weber, este último relacionado com a velocidade de agitação. Verificou-se a existência de duas zonas distintas de escoamento: o regime de transição, onde prevalecem gotículas de maior diâmetro, o qual decresce

bruscamente com o aumento da velocidade de agitação, e o regime turbulento, onde se encontram gotículas de menores dimensões e menos sensíveis à variação da agitação. O aumento da fracção da fase dispersa mostrou ser influente no diâmetro das gotículas, provocando o seu acréscimo, ao passo que a influência registada na área interfacial demonstrou não seguir um comportamento linear. Não foi registada qualquer influência do tempo de residência na dimensão das gotículas ou na área interfacial. A expressão obtida por regressão não-linear revelou ser adequada ao cálculo da área interfacial, produzindo estimativas bastante mais fiáveis do que as expressões existentes na literatura, principalmente no que diz respeito ao regime de escoamento transiente entre laminar e turbulento. Este estudo foi fundamental para a aplicação dos modelos mecanísticos referidos anteriormente uma vez que, actualmente, é impossível estimar com rigor a área interfacial específica de um reactor com base apenas na sua dimensão e geometria.

Uma outra vertente deste trabalho assentou no estudo da formação dos subprodutos nitrofenólicos da reacção de nitração do benzeno. Sendo este tema um assunto sistematicamente negligenciado na literatura científica, o seu estudo revela-se fulcral no que ao processo industrial diz respeito. Qualquer subproduto de reacção formado representa uma perda económica no que concerne ao produto principal, neste caso particular agravado pelos problemas ambientais gerados. Assim, no estudo realizado houve a preocupação de recolher informação com vista à optimização das condições processuais de forma a maximizar simultaneamente a conversão e a selectividade do processo. Verificou-se que o incremento da área interfacial, por exemplo por intermédio da velocidade de agitação, coadjuvado pelo aumento da razão molar de alimentação do benzeno face ao ácido nítrico e da redução da temperatura permitem, em parte, alcançar este objectivo. Foi identificado que, uma vez produzido o nitrobenzeno, não ocorre a formação de nitrofenóis, pelo que estes são originários da oxidação do benzeno a fenol, por intermédio do ácido nítrico não dissociado solúvel na fase orgânica. Foi também possível observar que uma vez formado o fenol, este nitra rapidamente dando origem ao DNF e TNF.

A complexidade das reacções secundárias de formação dos nitrofenóis, as quais envolvem também fenómenos cinéticos e de transporte, associada à falta de informação disponível na literatura neste âmbito, dificulta o desenvolvimento de modelos mecanísticos descritivos destas reacções. Com o intuito de colmatar e ultrapassar esta lacuna do conhecimento, foram utilizadas técnicas de regressão linear multivariável, as quais permitiram desenvolver modelos empíricos que relacionam a formação do nitrobenzeno e dos subprodutos de reacção com as condições operatórias do processo. O desempenho destes modelos de regressão foi comprovado dividindo os dados experimentais disponíveis em dois diferentes conjuntos, o de treino, necessário à obtenção do modelo, e o de teste, utilizado na sua validação. Paralelamente, foi efectuada uma validação cruzada dos resultados obtidos pelo modelo de regressão linear desenvolvido para o nitrobenzeno, com os modelos mecanísticos de

Filme e de Danckwerts, tendo-se verificado uma acrescida performance do primeiro face à exactidão dos resultados e à redução dos erros obtida.

A obtenção destes modelos revelou ser uma ferramenta imprescindível no aprofundar da caracterização do processo, nomeadamente no que respeita à sua optimização e previsão dos resultados de novos ensaios experimentais. O uso dos modelos de regressão linear multivariável permitiu identificar como variáveis de entrada mais influentes no processo a temperatura de reacção e a concentração do ácido sulfúrico que, quando incrementadas, conduzem a um aumento da formação do nitrobenzeno e do total de nitrofenóis. A área interfacial, parâmetro também extremamente importante, permite aumentar a conversão em MNB, produzindo um ligeiro incremento na produção do DNF e uma significativa redução do TNF. Por seu lado, o aumento da razão de caudais molares entre o benzeno e o ácido nítrico na corrente de alimentação para próximo de 1,50, em detrimento dos actuais 1,06 a 1,08 em uso na unidade industrial, mostrou ser extremamente vantajoso, uma vez que permite a redução de ambos os nitrofenóis sem afectar a produção do nitrobenzeno. No que diz respeito à concentração do ácido nítrico no ácido misto, verificou-se que utilizando um valor inferior a 3 % se consegue melhorar o rendimento e a selectividade do processo. O estudo da influência do tempo de residência entre valores aproximados de 2 a 6 minutos revelou este parâmetro como apenas influente na formação do TNF. Assim, a utilização do tempo de residência na ordem dos 2 minutos, ou mesmo inferior, mostra-se vantajosa no aumento da selectividade.

Com o intuito de proporcionar uma imagem global das possibilidades de optimização do processo foram utilizados os modelos de regressão linear multivariável para obter diferentes cenários de condições operatórias, que conduzem a diferentes resultados em termos de conversão e selectividade. Esse estudo envolveu diversos casos, tendo estipulado como função objectivo a minimização do total de nitrofenóis formados, sujeita a diferentes conjuntos de restrições processuais. Num desses casos foi possível identificar condições de operação (*vide* Tabela 9.1) que conduzem a valores de produção de nitrobenzeno da ordem dos 99,99 %, com um teor máximo de nitrofenóis da ordem dos 215 ppm, onde o TNF apresenta apenas uma concentração residual.

Tabela 9.1. Conjunto de condições operatórias que optimizam a selectividade e conversão do processo.

Temperatura, T (°C)	80 a 85
Razão molar F_B/F_N	$\approx 1,5$
Tempo de residência, τ (min)	≈ 2
Concentração de ácido nítrico, AN (%)	$\approx 2,6$
Concentração de ácido sulfúrico, AS (%)	≈ 64
Área interfacial, a ($m^2 m^{-3}$)	45 000 a 50 000

Em suma, poder-se-á concluir que o trabalho aqui descrito permitiu aprofundar o conhecimento acerca da nitração do benzeno, elucidando diversos factores intrínsecos do processo, como o regime reaccional, as condições de formação dos produtos de reacção e a estimativa da área interfacial num sistema líquido-líquido heterogéneo.

9.2. Sugestões para trabalho futuro

O conhecimento gerado pela investigação científica suscita constantemente novas questões e desafios, pelo que um trabalho desta índole raramente se poderá dar por concluído, sob a pena de rapidamente se tornar ultrapassado. Assim, no fechar deste ciclo, emergem novas ideias as quais poderão originar um seguimento ao trabalho até aqui desenvolvido, fazendo uso do saber já adquirido e complementando-o com novos conhecimentos. Desta forma, não gostaria de terminar sem indicar algumas sugestões para trabalho futuro que foram surgindo ao longo do meu doutoramento.

Parece inegável que a optimização do processo passa por um ajuste processual de algumas condições operatórias, entre as quais se continua a destacar a área interfacial efectiva. O constante desenvolvimento de novos equipamentos reaccionais tem tido como móbil o incremento deste parâmetro, todavia a sua determinação nem sempre é possível. Assim, seria de todo interessante estudar a área interfacial e a reacção de nitração do benzeno em novos reactores, como por exemplo, reactores tubulares com elementos estáticos de mistura, novos sistemas de dispersão, e conduzir este processo à escala de microreactores ou reactores capilares. Estes últimos foram alvo de estudo recente no domínio da intensificação de processos. No que diz respeito à avaliação da área interfacial, seria interessante conduzir novos estudos a diferentes temperaturas e composições das fases líquidas, sendo oportuno complementar os resultados do método químico aqui desenvolvido com um método físico, como por exemplo a análise de imagem.

Obviamente que o extremar das condições operatórias até aqui estudadas poderá ainda repercutir-se num complemento a estes novos estudos. De entre eles, poder-se-á destacar o aperfeiçoamento da composição do ácido misto com vista a produzir unicamente uma solução de ião nitrónio, onde o ácido nítrico não dissociado não estará presente, reduzindo assim a possibilidade da formação de subprodutos nitrofenólicos. Neste âmbito, seria também interessante o estudo de novos agentes nitrantes, como é o caso dos óxidos de azoto. Apesar destes reagentes serem já utilizados a nível experimental na produção de nitrobenzeno, o conhecimento actual e os resultados até à data obtidos não permitem que estes processos compitam economicamente com os processos de nitração convencionais. Contudo, o seu desenvolvimento poderá vir a constituir uma alternativa viável a médio ou longo prazo. Para tal poderá em muito contribuir a premente legislação ambiental, a qual cada vez

mais restringe as emissões gasosas e líquidas resultantes dos processos químicos industriais e desaconselha práticas como a da incineração.

A redução dos nitrofenóis resultantes da nitração poderá provocar um impacto positivo na sustentabilidade do processo ao nível económico-ambiental. Apesar de todos os esforços encetados, não foi possível até à data eliminar a sua formação. Neste sentido, o segredo para alcançar este objectivo poderá residir na identificação e compreensão da cinética global destas reacções secundárias. Embora neste trabalho tenham sido conjugados esforços para se avançar neste domínio, existe ainda um relevante trabalho por realizar, quer ao nível da determinação dos parâmetros cinéticos e na estimativa de propriedades físico-químicas destes sistemas, quer no que aos fenómenos de transferência de massa diz respeito. O aprofundar deste estudo será relevante para a compreensão global do processo. Como inspiração para estudos futuros, e com base em alguns ensaios preliminares, gostaria de alvitrar que, provavelmente, a formação do DNF consiste numa reacção heterogénea, limitada pela transferência do ácido nítrico para a fase orgânica e pela consequente reacção de formação do fenol, ao passo que a formação do TNF, por nitração do DNF, poderá ser considerada uma reacção homogénea que se processa na fase aquosa. Obviamente que estes pressupostos carecem de outros estudos de confirmação.

Neste panorama, o simples facto de se ter conseguido reproduzir à escala piloto as condições operatórias do processo industrial da nitração do benzeno representa por si só um avanço notável. O estudo dos regimes de reacção, complementados pelo desenvolvimento de modelos heterogéneos de reacção, e pelo estudo dos parâmetros operacionais relevantes à optimização do processo, possível por intermédio dos modelos heurísticos obtidos, complementam um trabalho que poderá vir a ser de referência neste domínio da Engenharia Química. Por fim, resta esperar que a articulação deste trabalho com o processo industrial possa no futuro vir a conduzir a uma melhoria da performance do processo contínuo adiabático de nitração do benzeno, tornando-o mais competitivo e menos poluente.

APÊNDICES

Nesta secção são apresentados os apêndices referidos ao longo deste trabalho. Em cada apêndice podem ser encontradas descrições mais pormenorizadas e características relativas aos assuntos mencionados no corpo da tese que, de certo, ajudarão a clarificar o trabalho realizado.

Apêndice A – Características técnicas dos equipamentos utilizados na instalação piloto	219
Apêndice B – Especificações e fichas técnicas dos diversos reagentes e compostos químicos utilizados	227
Apêndice C – Equipamentos de protecção individual (EPIs)	261
Apêndice D – Estimativas dos caudais a utilizar num ensaio	263
Apêndice E – Procedimentos utilizados na caracterização da fase aquosa	269
Apêndice F – Procedimentos utilizados na caracterização da fase orgânica	281
Apêndice G – Estimativa de propriedades físicas de compostos e de mistura	291
Apêndice H – Condições operatórias e resultados obtidos através dos ensaios piloto	299
Apêndice I – Métodos disponíveis para a construção de modelos lineares	303

Apêndice A – Características técnicas dos equipamentos utilizados na instalação piloto

Neste apêndice descrevem-se em detalhe as características técnicas dos principais equipamentos utilizados na unidade piloto, as técnicas de calibração de alguns instrumentos e os métodos utilizados para o registo de algumas variáveis processuais.

A.1. Características do reactor principal

Na Tabela A.1 são apresentadas as dimensões características do reactor principal da instalação, assim como as dimensões dos dois agitadores disponíveis. O reactor consiste em dois cilindros de vidro de borossilicato da *Schott Duran*, de diferente diâmetro, colocados concêntricamente entre duas placas de *Teflon* com um revestimento externo de aço inoxidável e entradas e saídas em *PFA* da *Swagelok*. No interior do reactor quatro chicanas em tântalo e *Teflon* e um agitador construído no mesmo material constituem o sistema de agitação. Uma sonda PT100 da *Omega* revestida a *Teflon* permite registar a temperatura no interior.

Tabela A.1. Dimensões do reactor contínuo agitado.

Característica	Dimensão
Diâmetro	95,0 mm
Altura	151,0 mm
Diâmetro das Chicanas	10,5 mm
Número de Chicanas	4
Volume	1 060 cm ³
Agitador de 2 pás planas	
Diâmetro do agitador	54,0 mm
Altura das pás	10,7 mm
Agitador de 4 pás planas	
Diâmetro do agitador	50,8 mm
Altura das pás	10,0 mm

A.2. Características dos tanques de armazenamento e das células de pressão diferencial (DP cells)

Os tanques de armazenamento de reagentes são cilíndricos, construídos em aço inox, e com as características descritas na Tabela A.2. A monitorização do nível de reagentes nos tanques efectua-se por intermédio de células de pressão diferencial (DP Cells), que emitem um sinal de corrente eléctrica, consoante o nível de líquido no tanque. É necessário proceder a uma calibração prévia das DP Cells,

realizada com água destilada e com a ajuda de uma mangueira externa a qual, pelo princípio dos vasos comunicantes, indica a altura de líquido no interior do reservatório. Regista-se assim o valor do nível de líquido em função da corrente indicada pela DP Cell, a qual é enviada ao computador, podendo ser monitorizada on-line para efeitos de calibração. As células de pressão diferencial *Rosemount* são alimentadas por uma fonte contínua de 24 V e têm um sinal de saída entre 4-20 mA; contudo, esse sinal é convertido pela placa de aquisição de dados em voltagem, sendo as DP Cells calibradas entre 2 e 10 V. Este procedimento é efectuado para os quatro tanques. Na Tabela A.2 indicam-se os valores mínimos e máximos de água permitidos em cada um dos tanques, consoante a calibração da DP Cell respectiva. Uma vez que a calibração é efectuada com água, e os reagentes possuem diferentes massas volúmicas, é necessário proceder-se a uma correcção da pressão e, conseqüentemente, da leitura do nível de líquido no interior do tanque, consoante a massa volúmica específica de cada reagente. Na Tabela A.2 registam-se também valores típicos das massas volúmicas utilizadas e dos valores mínimos e máximos dos níveis no tanque para a água e para o reagente respectivo. Deve-se ter em atenção que as massas volúmicas indicadas são aproximadas, variando consoante a concentração utilizada e a temperatura. Por este motivo, deve-se proceder à sua correcção de acordo com as condições empregues no ensaio, nomeadamente temperatura ambiente e concentração dos reagentes, sendo este factor essencial particularmente para o ácido sulfúrico, uma vez que a sua concentração mássica varia normalmente entre os 86 e 92 %, consoante o ensaio realizado.

Tabela A.2. Dimensões e características dos reservatórios de alimentação de reagentes.

	Depósito			
	1 H₂SO₄	2 H₂O	3 HNO₃	4 C₆H₆
Altura (mm)	4500	3200	3000	3000
Diâmetro interno (mm)	109	109	57	57
Área de secção recta (mm ²)	9331,3	9331,3	2551,8	2551,8
Volume (dm ³)	42,0	29,9	7,7	7,7
Nível de água a 2 V (mm)	510 (1,99 V)	250	300	250
Nível de água a 10 V (mm)	4180 (9,94 V)	2940 (9,96 V)	2800 (9,95 V)	2750 (9,96 V)
Diferença de nível para a água (mm)	3670	2690	2500	2500
Massa específica a 20 °C (kg m ⁻³)	1,81 ^{a)}	1,0	1,36 ^{b)}	0,88
Nível mínimo de reagente (mm)	281,8	250,0	220,6	284,1
Nível máximo de reagente (mm)	2309,4	2940,0	2058,8	3125,0 ^{c)}
Diferença de nível para o reagente (mm)	2027,6	2690,0	1838,2	2840,9

^{a)} Para uma concentração de ácido sulfúrico de 90 %.

^{b)} Para uma concentração de ácido nítrico de 60 %.

^{c)} Este nível na realidade encontra-se limitado à altura máxima do tanque sendo que, por uma questão de segurança esse valor é restringido a 2600 mm de altura máxima de benzeno.

A.3. Medição e registo da temperatura

A medição precisa da temperatura em diversos locais da unidade piloto é de extrema importância para o acompanhamento do processo reaccional. Para tal, encontram-se estrategicamente dispostas na instalação oito sondas de temperatura PT100, com corpo em aço inox, da *Omega*. As sondas que estão em contacto com a mistura reaccional possuem um revestimento em *Teflon*. A sonda transmite um sinal a um transdutor alimentado a 220 V, que envia à placa de aquisição de dados um sinal entre 4 a 20 mA. Por seu lado, a placa converte esse sinal num valor entre 0 a 10 V que comunica ao computador. Fazendo uso de um banho termostático com glicol, que permite atingir temperaturas entre os 0 e os 150 °C, efectua-se a calibração das diversas sondas. As sondas são imersas no glicol e a temperatura do banho é estipulada por acerto no *setpoint*. Atingida essa temperatura regista-se a voltagem correspondente às diversas sondas e incrementa-se o *setpoint* para um novo valor. Este procedimento permitiu construir rectas de calibração como a ilustrada na Figura A.1. As sondas utilizadas para medirem condições próximas da temperatura ambiente são geralmente calibradas numa gama entre 0 e 50 °C, ao passo que as sondas em contacto com a mistura reagente são calibradas entre 50 e 150 °C. No entanto, dada a elevada linearidade da calibração obtida, esta distinção não é muito relevante, podendo todas as sondas ser calibradas numa gama alargada de temperatura sem afectar a linearidade da sua relação sinal – temperatura, como se pode observar na Figura A.1.

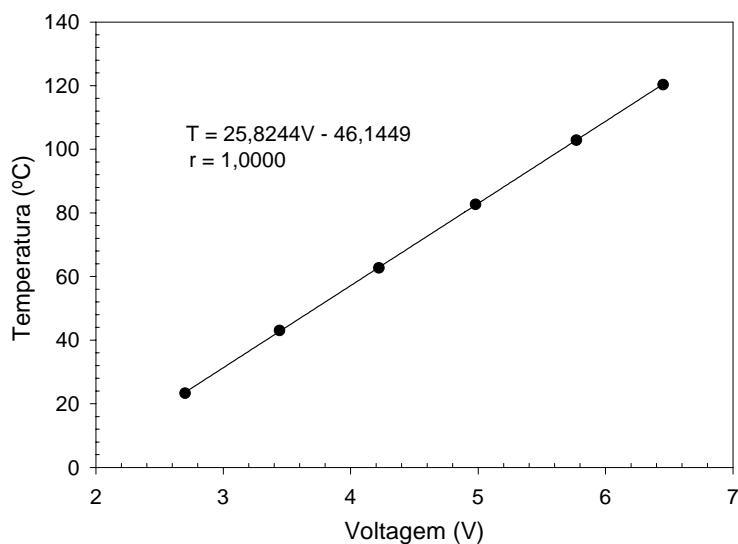


Figura A.1. Recta de calibração de uma sonda de temperatura.

A.4. Medição e registo da velocidade de agitação

A correcta medição da velocidade de agitação é de extrema importância, uma vez que a reacção é heterogénea e portanto dependente da área interfacial disponibilizada no reactor. Sendo a área interfacial função da velocidade de agitação, a sua correcta quantificação é fulcral para a posterior

modelização do processo reaccional. O sistema desenvolvido para a medição e registo da velocidade de agitação consiste num tacómetro digital, alimentado por corrente contínua com voltagem máxima de 9 V, que possui um circuito integrado, um interruptor de fecho do circuito, uma saída analógica e uma saída RS232. O interruptor, localizado próximo do veio do agitador, é activado a cada passagem de um íman integrado num cilindro de *perspex* embutido no veio do agitador, permitindo ao programa inserido no circuito integrado contabilizar uma rotação. A saída analógica envia um sinal à placa de aquisição de dados, o qual é convertido num sinal entre 0 e 5 V. Utilizando a saída RS232, é possível ligar o tacómetro a um computador em ambiente *Windows* e, através de uma ligação de *HyperTerminal*, efectuar uma ligação a uma porta COM para receber o número de rotações por minuto enviadas pelo circuito integrado. Na Figura A.2 apresenta-se a calibração do tacómetro, efectuada registando o número de rotações enviado à porta COM do PC pela ligação RS232 e a voltagem enviada pela placa de aquisição de dados ao computador da instalação piloto. Este tacómetro está calibrado para um valor mínimo de agitação de cerca de 350 rpm e máximo de 1500 rpm, podendo estes valores ser alterados, caso se pretenda abranger outras gamas de velocidade de agitação. A calibração do tacómetro, assim como as dos restantes equipamentos deverão ser verificadas periodicamente.

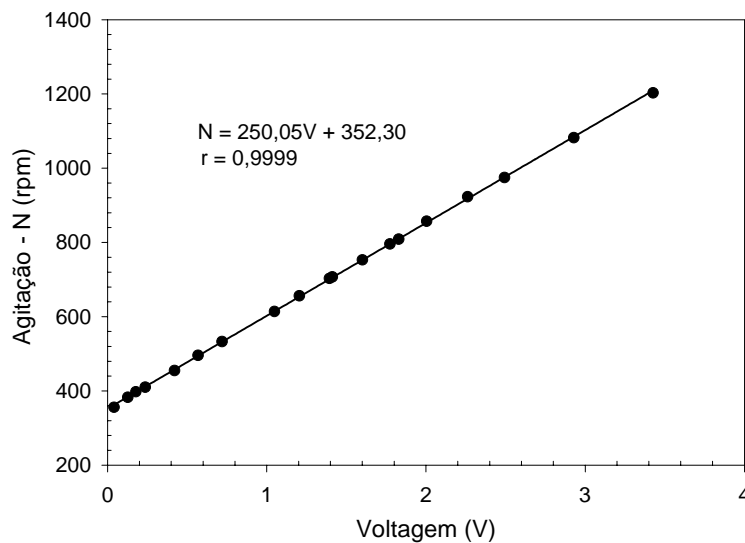


Figura A.2. Calibração do tacómetro: Velocidade de agitação em função da voltagem medida.

A velocidade de agitação é regulada pelo caudal de ar comprimido fornecido ao motor pneumático que, por sua vez, é manipulado por intermédio de três válvulas de agulha: uma de corte geral e duas de ajuste mais fino. Oscilações na linha de ar comprimido podem fazer variar o caudal de ar. Adicionalmente existe uma electro-válvula *Hoke* de ajuste fino que permite efectuar pequenos ajustes à variação da agitação em torno do setpoint estabelecido, através do software de controlo desenvolvido. Este sistema pode ser activado ou desactivado na estação de trabalho por accionamento

de um botão virtual. No posto de trabalho existem ainda dois botões físicos que permitem abrir ou fechar esta válvula.

A.5. Medição, registo e regulação do caudal de reagentes

A correcta medição e regulação do caudal de entrada de reagentes é essencial para o bom funcionamento da instalação e controlo do processo de nitrificação. A medida do caudal de um determinado reagente é um cálculo indirecto resultante da medição do nível de líquido no tanque de armazenamento, obtida através da DP cell respectiva. A monitorização do nível de líquido no tanque ao longo do ensaio permite calcular o declive da variação do nível em função do tempo que, multiplicada pela área de secção recta do tanque indicada na Tabela A.2, conduz ao caudal de reagente. As diferentes variáveis processuais da instalação piloto são medidas, disponibilizadas on-line e registadas em cada três segundos, o que resulta num conjunto de vinte aquisições por minuto, sendo que cada medida consiste numa média de seis valores lidos no canal respectivo da placa de aquisição de dados. O cálculo do caudal é efectuado por regressão linear utilizando inicialmente sessenta pontos, o que corresponde a três minutos de operação. Em simultâneo são calculados, disponibilizados *on-line* e registados no ficheiro de resultados os coeficientes de correlação e desvio padrão relativos a cada caudal de reagente. O programa implementado em linguagem *C* e em ambiente *Linux* permite, consoante a gama de caudal e o valor do coeficiente de correlação e desvio padrão, aumentar o número de pontos para o cálculo do caudal até um máximo de cento e quarenta pontos, o que corresponde a sete minutos. O caudal é assim calculado com uma janela móvel de tempo de sete minutos, sendo o valor disponibilizado ao operador mais estável e menos sensível a flutuações pontuais ou pequenas perturbações eléctricas. De qualquer forma, quando uma perturbação considerável é introduzida, o software reconhece essa alteração pela diminuição do coeficiente de correlação. De imediato efectua um *reset* dos caudais e passa apenas a considerar os últimos sessenta pontos, procedimento que mantém até que as condições de estabilidade permitam ao software adicionar novos pontos para o cálculo do caudal. Quando o operador introduz uma perturbação num dos caudais, pode também efectuar de imediato um *reset* seleccionando o botão disponibilizado para o efeito na estação de trabalho. Este despreza automaticamente os primeiros pontos, considerando apenas os últimos sessenta.

Actualmente os caudais são regulados por bombas de precisão *FMI* que permitem ajustar o caudal com elevada sensibilidade, sem que no entanto seja possível medir ou registar o seu valor. Nestas bombas de pistão cerâmico rotativo com corpo em aço inox, *Teflon* e/ou polipropileno, a regulação do caudal no painel de controlo é efectuada através do ajuste da frequência de rotação do pistão. O caudal pode ainda ser ajustado através de um parafuso sem fim que permite regular a quantidade de líquido fornecida a cada passagem do pistão, sendo essa quantidade função do número de voltas indicado no mostrador analógico situado na cabeça da bomba. Desta forma é possível efectuar uma calibração do

caudal fornecido pela bomba e registado no computador em função do número de voltas indicado no mostrador, mantendo a frequência de rotação do pistão constante. Na Figura A.3 apresenta-se a recta de calibração para a bomba da água, utilizando uma frequência de rotação de 80 % da sua capacidade máxima. A frequência de rotação das bombas de ácido nítrico e de benzeno foi estipulada em 60 %.

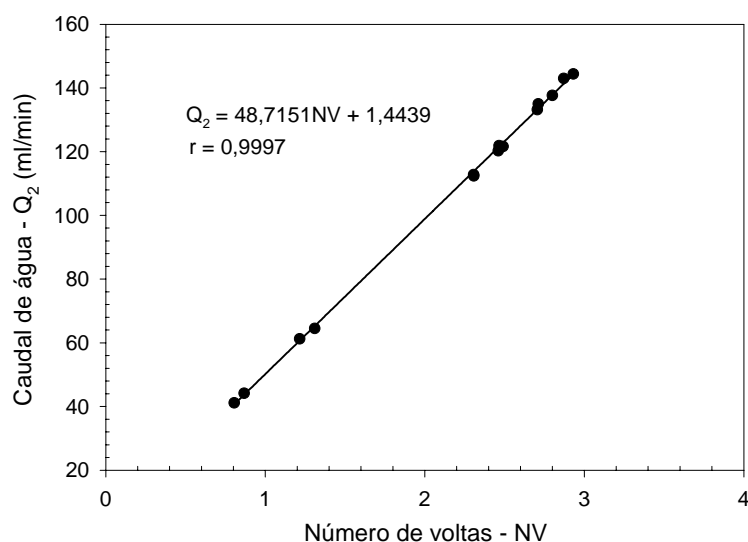


Figura A.3. Calibração do caudal de água em função do número de voltas no mostrador da bomba.

No entanto, esta calibração é apenas utilizada como referência para se obter o caudal necessário aquando do estabelecimento das condições de operação do ensaio, sendo que o valor real do caudal não é dado por esta calibração, mas sim pelo software como atrás se descreveu.

A.6. Software da instalação e o registo da informação

O software da instalação piloto foi desenvolvido para a aplicação em causa, tendo-se procedido aos ajustes necessários ao longo do historial de alterações da instalação, de forma a manter este sistema actualizado e a melhorar a informação disponibilizada. Em cada ensaio é construído um ficheiro de resultados onde se regista, a cada três segundos, as diferentes variáveis processuais: o nível de reagentes nos depósitos, o caudal de reagentes e os coeficientes de correlação e desvios padrão respectivos, a temperatura das diferentes sondas PT100, a velocidade de agitação e os parâmetros do ajuste da recta da temperatura no reactor calculada para avaliar se o estado estacionário do processo foi atingido. O sistema de aquisição de dados implementado permite ainda efectuar a calibração dos diversos equipamentos através da leitura das voltagens transmitidas para cada um dos canais da placa de aquisição de dados.

De seguida apresenta-se um exemplo dos diversos parâmetros monitorizados ao longo de um ensaio piloto de nitrção. Em cada gráfico são indicados os instantes de tempo em que se procedeu à recolha

de amostras, correspondentes a cada estado estacionário A_i . Em todos os casos foi omitido das figuras o intervalo de tempo necessário ao arranque da instalação piloto, razão pela qual os registos apresentados têm início aos 13 minutos. A Figura A.4 apresenta um exemplo da evolução das principais temperaturas monitorizadas na instalação piloto e que correspondem à saída do reactor de ácido misto (10 na Figura 3.20), à entrada no reactor principal (saída do permutador de ácido misto 12) e à temperatura no interior do reactor (13), i.e., à temperatura de reacção. Por seu lado, a Figura A.5 ilustra a evolução da velocidade de agitação ao longo desse mesmo ensaio.

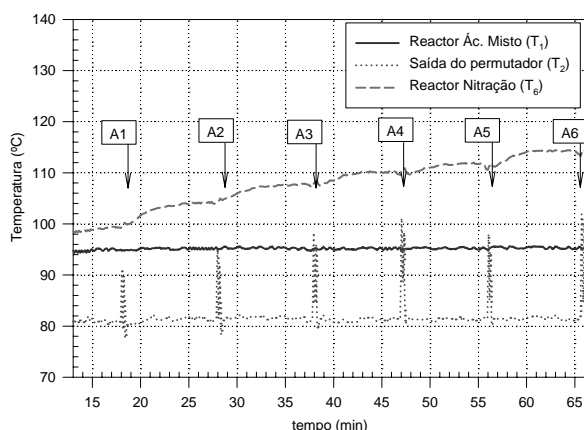


Figura A.4. Temperaturas registadas no decorrer de um ensaio na instalação piloto.

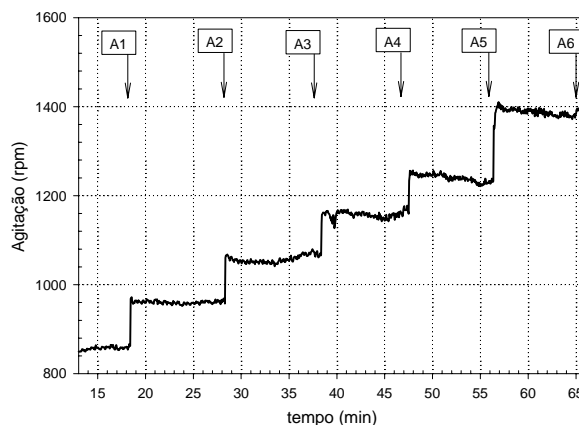


Figura A.5. Velocidade de agitação registada no decorrer de um ensaio na instalação piloto.

Na Figura A.4 é possível observar a diferença de temperaturas entre a saída do reactor de ácido misto, T_1 , a saída do permutador, imediatamente antes de dar entrada no reactor principal, T_2 , e a temperatura no interior do reactor de nitração, T_6 . As variações observadas na temperatura do ácido misto à saída do permutador, T_2 , coincidentes com os períodos de amostragem, dizem respeito às perturbações introduzidas pela recolha de amostra desta corrente, as quais se realizam a montante deste ponto de medição, sendo a normalidade reposta de imediato após a sua execução. Comparando as Figuras A.4 e A.5, é possível observar que as perturbações introduzidas na velocidade de agitação produzem um efeito imediato na temperatura de reacção, consequência directa da exotermicidade da reacção e do aumento da área interfacial que conduz a um aumento da produtividade da reacção.

A Figura A.6 apresenta um exemplo da evolução do nível de líquido, neste caso ácido nítrico, no interior do tanque ao longo do ensaio. A equação de recta apresentada indica o ajuste realizado por regressão linear que permite, por intermédio do declive, avaliar o caudal médio de ácido nítrico utilizado, mantido constante durante o ensaio. A Figura A.7 regista a evolução do caudal calculado em cada instante do decorrer do ensaio. Apesar de à primeira vista parecer que o valor de caudal representado na Figura A.7 oscila significativamente, uma análise mais atenta à ordenada do gráfico

confirma a pequena oscilação existente, inferior a 0,35 ml/min, e a respectiva constância do caudal no decorrer do ensaio.

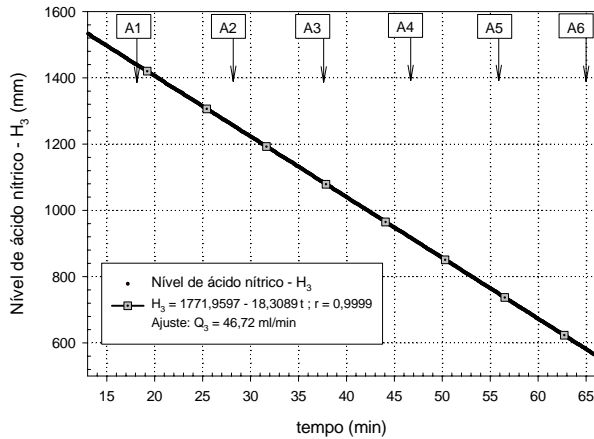


Figura A.6. Evolução do nível de ácido nítrico no tanque de alimentação ao longo de um ensaio piloto.

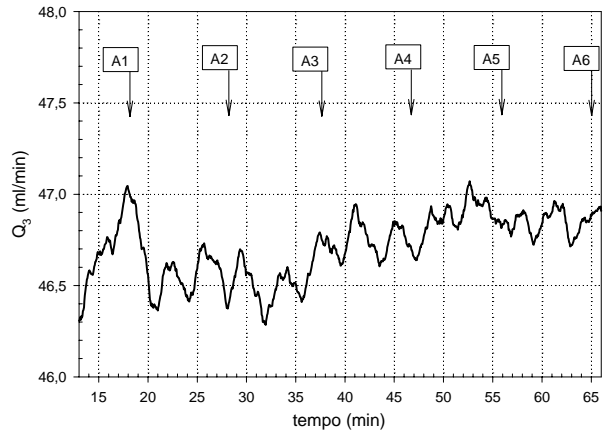


Figura A.7. Evolução do caudal de ácido nítrico ao longo de um ensaio piloto.

A Figura A.8 apresenta o coeficiente de correlação (r) e o desvio padrão (s) relativos ao cálculo pontual do caudal apresentado na Figura A.7. Em ambos os casos é possível observar a estabilidade destes coeficientes, de onde se salienta o elevado valor do coeficiente de correlação, que garante um elevado grau de confiança no ajuste efectuado e, conseqüentemente, no valor do caudal estimado.

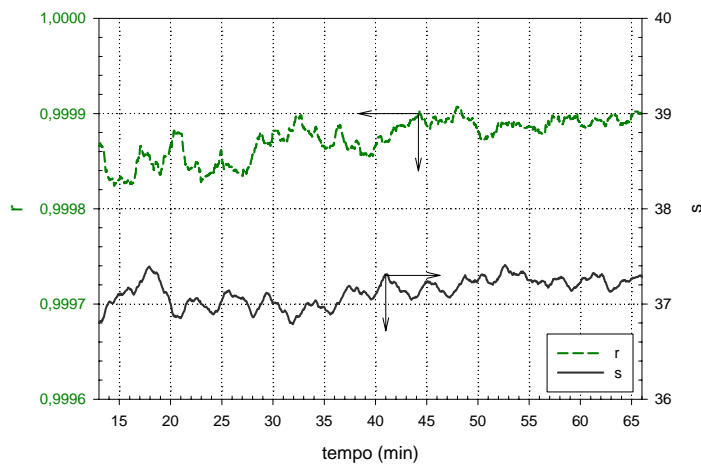


Figura A.8. Evolução do coeficiente de correlação (r) e do desvio padrão (s) relativos ao cálculo do caudal de ácido nítrico ao longo do ensaio.

Apêndice B – Especificações e fichas técnicas dos diversos compostos químicos utilizados

A ficha técnica de cada composto foi elaborada tendo em conta as especificações, características e normas de manuseamento e segurança de cada composto. Cada uma destas fichas foi elaborada recorrendo às referências bibliográficas indicadas no final de cada secção. Os compostos encontram-se ordenados alfabeticamente, sendo efectuada uma descrição da simbologia utilizada no final desta secção. Foi dada particular atenção aos reagentes envolvidos nas experiências de nitração, sendo contudo apresentadas também as fichas técnicas dos diversos compostos utilizados nas diversas técnicas analíticas empregues.

B.1. Ácido nítrico

Sinónimos: ácido azótico, aqua fortis, nitrato de hidrogénio.

Chemical Abstracts No. (CAS No.): 7697 – 37 – 2.

Fórmula Molecular: HNO₃

Propriedades físicas

Descrição: Líquido incolor ou com tom amarelado, cáustico e corrosivo que liberta vapores sufocantes.

Massa molecular relativa	63.01
Ponto de ebulição:	86 °C
Ponto de fusão:	- 42 °C
Densidade	1.503 a 25 °C
Densidade da fase de vapor	Não disponível
Pressão de vapor	62 mm Hg a 20 °C (68 %)
Ponto de <i>flash</i>	Não disponível
Limites de explosão	Não disponível
Temperatura de auto-ignição	Não disponível

Solubilidade: Completamente miscível em água.

Aspectos de segurança



C



O



T

Riscos: O contacto com material combustível pode causar a deflagração de incêndio. O contacto com tecido orgânico causa queimaduras. (R: 8 – 35).

Precauções de Segurança: Não respirar os vapores. No caso de contacto com os olhos lavar imediata e abundantemente com água e procurar aconselhamento médico. Usar vestuário e equipamento de protecção adequado. No caso de acidente ou de indisposição procurar conselho médico de imediato. (S: 23 – 26 – 36 – 45).

Sinal de aviso de perigo no transporte terrestre: 2031/2032 substância corrosiva.

Perigos químicos

Apesar de não ser inflamável por si próprio, o ácido nítrico possui as propriedades de um oxidante forte, podendo causar a ignição de várias substâncias, bem como diversas reacções violentas e explosivas.

Perigos biológicos

As soluções de ácido nítrico são extremamente corrosivas, causando queimaduras e ulceração da pele, olhos e membranas mucosas. Pode ser fatal se inalado ou ingerido. Os vapores são extremamente tóxicos podendo provocar severos danos corporais e até mesmo a morte. Os vapores provocam sufoco, tosse, e queimaduras e irritação do aparelho respiratório. O líquido, se ingerido, destrói o aparelho gástrico e intestinal podendo levar à morte. Foram detectados alguns casos de cancro de laringe provocados pela combinação dos vapores ácidos com metais carcinogénicos e asbestos.

Primeiros socorros

Contacto com os olhos: Lavar os olhos abundantemente com água corrente durante 10 minutos.

Inalação e congestionamento pulmonar: Remover imediatamente a vítima do local contaminado. Se estiver inconsciente, não dar nada de beber, promover respiração artificial e compressão torácica. Se o acidentado estiver consciente, mantê-lo sentado ou deitado, fornecendo-lhe, se possível, oxigénio.

Contacto com a boca e/ou ingestão: Não provocar o vômito. Se a vítima estiver inconsciente, proceder como no caso de congestionamento pulmonar. No caso de se encontrar consciente, dar imediatamente água a beber (não menos de meio litro); repetir as tomas de água a cada 10 minutos.

Contacto com a pele: Remover imediatamente a roupa contaminada e lavar a área afectada abundantemente com água corrente pelo menos durante 10 minutos.

Em caso de qualquer acidente a vítima deve receber assistência médica o mais rápido possível.

Precauções de manuseamento e armazenagem

O ácido nítrico deve ser manuseado usando roupa protectora, óculos de protecção, luvas de neopreno ou Viton (não devem ser utilizadas luvas de borracha natural, nitrilo, PVA ou polietileno) e máscara de respiração com filtros apropriados a vapores ácidos. As operações em laboratório devem ser conduzidas em locais com ventilação adequada, como por exemplo hotes ou exaustores de convecção forçada para o exterior. Deve ser mantido afastado de pós metálicos, ácidos orgânicos e de todos os materiais combustíveis, orgânicos ou outros materiais facilmente oxidáveis.

No caso de derrame deve ser utilizado todo o equipamento de protecção pessoal mencionado. Cobrir o derrame com uma mistura sólida de 50-50 de bicarbonato de sódio e soda de hidróxido de cálcio, misturando tudo lentamente. Recolher cuidadosamente a mistura e lavar de seguida abundantemente com água corrente. Deixar decorrer 2 a 3 minutos de intervalo entre cada etapa por forma a dissipar o calor gerado durante a neutralização.

Precauções em caso de incêndio

Como o ácido nítrico não é combustível, deve estar disponível um extintor apropriado às características do espaço envolvente.

Referências bibliográficas: [1, 3, 6]

B.2. Ácido sulfúrico

Sinónimos: óleo de vitríolo, vitríolo.

Chemical Abstracts No. (CAS No.): 7664 – 93 – 9.

Fórmula Molecular: H₂SO₄

Propriedades físicas

Descrição: Líquido incolor, inodoro e de aspecto viscoso.

Massa molecular relativa	98.08
Ponto de ebulição:	290 °C
Ponto de fusão:	10.49 °C
Densidade	1.834 a 25 °C
Densidade da fase de vapor	Não disponível
Pressão de vapor	1 mm Hg a 145.8 °C
Ponto de flash	Não disponível
Limites de explosão	Não disponível

Temperatura de auto-ignição Não disponível

Solubilidade: Completamente miscível em água e álcool.

Aspectos de segurança



C



T

Riscos: O contacto com tecido orgânico causa queimaduras. (R: 35).

Precauções de Segurança: No caso de contacto com os olhos lavar imediata e abundantemente com água e procurar aconselhamento médico. Não adicionar água, pois a diluição provoca a libertação de grande quantidade de calor. No caso de acidente ou de indisposição procurar conselho médico de imediato. (S: 26 – 30 – 45).

Sinal de aviso de perigo no transporte terrestre: 1830/31/32 substância corrosiva.

Perigos químicos

O ácido sulfúrico pode reagir violentamente, ou formar compostos explosivos, com diversas substâncias químicas. Quando misturado com o ácido nítrico pode reagir explosivamente com resíduos orgânicos.

Perigos biológicos

O ácido sulfúrico é extremamente irritante e corrosivo quando em contacto com tecidos orgânicos ou não, provocando queimaduras e rápida destruição. O seu principal efeito tóxico consiste na depleção alcalina do organismo, afectando o sistema nervoso, causando agitação e fraqueza geral. Se inalado, pode provocar o aumento da cadência respiratória, diminuir a capacidade de ventilação e provocar irritação no aparelho respiratório. A exposição prolongada a níveis baixos de concentração provoca a perda de sensibilidade respiratória. A exposição a elevadas concentrações pode provocar bronquites crónicas, gastrites, pneumonia, dores torácicas e de cabeça. A inalação de vapores quentes e/ou concentrados pode levar à rápida perda de consciência e causar danos graves nos pulmões. O contacto com os olhos e pele pode provocar queimaduras profundas e irreversíveis. A ingestão pode causar a destruição do aparelho digestivo e causar a morte.

Diversos estudos têm relacionado o contacto com vapores de ácido sulfúrico com o desenvolvimento de cancro no aparelho respiratório.

Primeiros socorros

Contacto com os olhos: Lavar os olhos abundantemente com água corrente durante 10 minutos.

Inalação e congestionamento pulmonar: Remover imediatamente a vítima do local contaminado. Se estiver inconsciente, não dar nada de beber, promover respiração artificial e compressão torácica. Se o acidentado estiver consciente, mantê-lo sentado ou deitado, fornecendo-lhe, se possível, oxigénio.

Contacto com a boca e/ou ingestão: Não provocar o vômito. Se a vítima estiver inconsciente, proceder como no caso de congestionamento pulmonar. No caso de se encontrar consciente, dar imediatamente água a beber (não menos de meio litro); repetir as tomas de água a cada 10 minutos.

Contacto com a pele: Remover imediatamente a roupa contaminada e lavar a área afectada abundantemente com água corrente, pelo menos durante 10 minutos.

Em caso de qualquer acidente a vítima deve receber assistência médica o mais rápido possível.

Precauções de manuseamento e armazenagem

O ácido sulfúrico deve ser manuseado usando roupa protectora, óculos de protecção, luvas de borracha de butilo (não devem ser utilizadas luvas de borracha natural, nitrilo, PVA ou polietileno) e se necessário deverá recorrer-se ao uso de máscara de respiração com filtros apropriados a vapores ácidos. As operações em laboratório devem ser conduzidas em locais com ventilação adequada, como por exemplo hotes ou exaustores de convecção forçada para o exterior. Deve ser mantido afastado de água, pós metálicos, cloratos, fulminantes, nitratos, picratos e materiais combustíveis.

No caso de derrame deve ser utilizado todo o equipamento de protecção pessoal mencionado. Cobrir o derrame com uma mistura sólida de 50-50 de bicarbonato de sódio e soda de hidróxido de cálcio, misturando tudo lentamente. Recolher cuidadosamente a mistura e lavar de seguida abundantemente com água corrente. Deixar decorrer 2 a 3 minutos de intervalo entre cada etapa por forma a dissipar o calor gerado durante a neutralização.

Precauções em caso de incêndio

Os incêndios envolvendo ácido sulfúrico devem ser extintos recorrendo ao uso de pó químico – Não usar água na sua extinção. Se for utilizada água na extinção de fogos existentes na vizinhança do ácido sulfúrico deve ser tomado cuidado, uma vez que o contacto da água com o ácido sulfúrico leva a um aumento considerável de calor e à dispersão de uma mistura água/ácido em forma de pequenas gotículas.

Referências bibliográficas: [1, 3, 6]

B.3. Benzeno

Sinónimos: benzol, nafta de carvão, nafta mineral, ciclohexatrieno, pirobenzol.

Chemical Abstracts No. (CAS No.): 71 – 43 – 2.

Fórmula Molecular: C₆H₆

Propriedades físicas

Descrição: Líquido incolor, altamente volátil e com odor característico.

Massa molecular relativa	78.11
Ponto de ebulição:	80.1 °C
Ponto de fusão:	5.5 °C
Densidade	0.88 a 20 °C
Densidade da fase de vapor	2.77
Pressão de vapor	100 mg Hg a 26 °C
Ponto de <i>flash</i>	– 11 °C
Limites de explosão	1.4 – 8.0 %
Temperatura de auto-ignição	560 °C

Solubilidade: Apenas ligeiramente solúvel em água (1780 mg/l a 20 °C), mas miscível com a maioria dos solventes orgânicos.

Aspectos de segurança



F



T

Riscos: Pode causar cancro. Altamente inflamável. Tóxico por inalação, em contacto com a pele e se ingerido. Perigo de danos sérios para a saúde humana derivado de exposição prolongada. (R: 45 – 11 – 48/23/24/25).

Precauções de Segurança: Evite a exposição. Obter instruções especiais antes de usar. Manter afastado de fontes de ignição. Não fumar. Não verter para os esgotos. Se sentir indisposição, procurar conselho médico. (S: 53. 1 – 45).

Sinal de aviso de perigo no transporte terrestre: 1114 líquido inflamável.

Perigos químicos

O benzeno é um líquido altamente inflamável e os seus vapores podem formar misturas explosivas em contacto com o ar. Os vapores formados são muito mais pesados do que o ar, podendo percorrer

distâncias consideráveis em direcção a uma fonte de ignição e explodir. Pode reagir vigorosamente com oxidantes.

Perigos biológicos

Em 1987 foi adoptado nos EUA o limite máximo de exposição ao benzeno de 1 ppm nos locais de trabalho (TLV – *Threshold Limit Value*¹). Pequenas exposições podem provocar uma variedade de efeitos, incluindo náuseas, vômitos, tonturas, sonolência por efeito narcótico, redução da pressão sanguínea. Longas exposições podem conduzir a efeitos irreversíveis. Provoca irritações cutâneas, oculares e respiratórias.

O benzeno encontra-se classificado como uma substância extremamente tóxica, possuindo potencial carcinogénico e mutagénico,

Primeiros socorros

Contacto com os olhos: Em caso de contacto com o benzeno líquido ou vapores, lavar os olhos abundantemente com água ou com uma solução salina pelo menos durante 15 minutos. Se utilizar lentes de contacto, remova-as imediatamente. Se a irritação persistir, procurar assistência médica.

Inalação e congestionamento pulmonar: Remover imediatamente a vítima do local contaminado para o ar fresco; manter o acidentado quente e em repouso. Se a respiração for fraca, irregular ou parar, iniciar a respiração artificial. O uso de oxigénio pode ser benéfico.

Contacto com a boca e/ou ingestão: Lavar a boca abundantemente com água e no caso de ingestão fazer a vítima beber bastante água. Não induzir o vômito.

Contacto com a pele: Remover a roupa contaminada e lavar a área afectada abundantemente com água e sabão.

Em caso de qualquer acidente a vítima deve receber assistência médica.

Precauções de manuseamento e armazenagem

O benzeno deve ser armazenado em locais bem ventilados, longe de qualquer fonte de ignição. Pequenas quantidades para uso laboratorial podem ser armazenadas em recipientes de vidro, mas elevadas quantidades devem ser armazenadas em tanques ou bidões de metal; geralmente de ferro ou

¹ O TLV é uma linha de orientação criada pela *American Conference of Governmental Hygienists* para estabelecer a concentração máxima de substâncias potencialmente tóxicas no ar, segundo as quais um trabalhador adulto saudável pode estar exposto em condições de segurança durante 40 horas de trabalho semanais e uma vida inteira de trabalho. Esta concentração é medida segundo uma média temporal ponderada. Estes limites foram desenvolvidos como linhas de orientação para utilizar no controlo de riscos de saúde, não tendo sido criados com o intuito de serem utilizados como padrões legais.^[7]

ação, uma vez que o cobre e o alumínio são normalmente corroídos pelas impurezas presentes no benzeno comercial.

O seu manuseamento deve ser feito recorrendo ao uso de roupa protectora, óculos de protecção, luvas de PVC e máscara de respiração com filtros apropriados a vapores orgânicos. As operações em laboratório devem ser conduzidas em locais com adequada ventilação, como por exemplo hotes de convecção forçada.

No caso de um pequeno derrame, este pode ser resolvido recorrendo ao uso de papel absorvente, o qual deverá ser posteriormente colocado numa hote com ventilação. Caso a quantidade derramada seja significativa, deve ser utilizada areia absorvente a qual deverá posteriormente ser colocada num local arejado para evaporação ou enterrada no solo. Alternativamente, aconselha-se a incineração dos suportes retentores de derrames de benzeno. Não deitar os resíduos para o esgoto, uma vez que se podem desenvolver concentrações explosivas.

Precauções em caso de incêndio

Incêndios envolvendo benzeno devem ser extintos recorrendo a extintores de pó químico, espuma ou dióxido de carbono, não devendo ser usada água. Contudo, esta pode ser utilizada para manter os reservatórios de armazenamento frescos, devendo estes ser afastados o mais rapidamente possível do local de incêndio.

Referências bibliográficas: [3, 5, 6]

B.4. 2,4 – Dinitrofenol

Sinónimos: aldifen, α - dinitrofenol, dinofan.

Chemical Abstracts No. (CAS No.): 51-28-5.

Fórmula Molecular: $C_6H_4N_2O_5$

Propriedades físicas

Descrição: Cristais ou pó amarelo.

Massa molecular relativa	184.1
Ponto de ebulição:	Não disponível
Ponto de fusão:	112 °C
Densidade	1.683 a 24 °C
Densidade da fase de vapor	6.35

Pressão de vapor Não disponível

Ponto de *flash* Não disponível

Limites de explosão Não disponível

Temperatura de auto-ignição Não disponível

Solubilidade: Reduzida solubilidade em água. Solúvel na maioria dos solventes orgânicos. Solúvel em soluções aquosas alcalinas.

Aspectos de segurança



N



T

Riscos: Bastante tóxico por inalação, em contacto com a pele e se ingerido. Perigo de efeitos cumulativos. Muito tóxico para os organismos aquáticos. (R: 23/24/25-33-50).

Precauções de Segurança: Após o contacto com a pele, lavar imediata e abundantemente com água e sabão. Manter o recipiente sempre bem fechado. No manuseamento utilizar luvas e vestuário protector. No caso de acidente ou indisposição procurar conselho médico de imediato. Evitar a sua libertação para o meio-ambiente. (S: 28. 1-37-45-61).

Sinal de aviso de perigo no transporte terrestre:

Em solução: 1599.

Húmido com $\geq 15\%$ em H₂O: 1320 substância tóxica.

Perigos químicos

O 2,4-dinitrofenol é sensível à luz e pode explodir quando exposto ao calor ou a choque. Forma sais explosivos com alcalis e amónia, não devendo ser aquecido com estes compostos em recipientes fechados. É incompatível com agentes oxidantes fortes, bases fortes, ácidos clorídricos e ácidos anidros. Quando sujeito a decomposição por aquecimento emite monóxido e dióxido de carbono e óxidos de azoto.

Perigos biológicos

O 2,4-dinitrofenol é extremamente tóxico, assemelhando-se ao fenol em termos de toxicidade, embora menos corrosivo no que diz respeito à pele e membranas mucosas. Sinais dos seus efeitos no organismo manifestam-se por aumento de temperatura e do metabolismo, suores, náuseas, vômitos, anorexia, tonturas, dispneia, taquicardia, câibras, cianose, convulsões, podendo levar a estados de coma e morte (usualmente por colapso respiratório). Produz sensação de desconforto, fadiga, dores de cabeça, envenenamento, ansiedade, sede, perda de peso, provocando danos no fígado e rins.

A inalação ou ingestão de 2,4-dinitrofenol pode provocar os efeitos anteriormente mencionados. O contacto com os olhos pode conduzir à formação de cataratas. O seu contacto com a pele provoca irritações e dermatoses, podendo causar manchas na pele. É rapidamente absorvido pelo organismo quando em contacto com a pele. Não existem informações disponíveis quanto aos seus efeitos carcinogêneos, no entanto, estudos com pintainhos e ratos detectaram a existência de anomalias em fetos como a redução de peso e a degeneração do sistema nervoso.

Primeiros socorros

Contacto com os olhos: Lavar os olhos abundantemente com água corrente durante 10 minutos.

Inalação e congestionamento pulmonar: Remover imediatamente a vítima do local contaminado. Se estiver inconsciente, não dar nada de beber, promover respiração artificial e compressão torácica. Se o acidentado estiver consciente, mantê-lo sentado ou deitado, fornecendo-lhe, se possível, oxigénio. O acidentado pode entrar em estado de choque, podendo ocorrer convulsões levando a um estado de inconsciência.

Contacto com a boca e/ou ingestão: Não provocar o vômito. Se a vítima estiver inconsciente, proceder como no caso de congestionamento pulmonar. No caso de se encontrar consciente, dar imediatamente água a beber (não menos de meio litro).

Contacto com a pele: Remover a roupa contaminada e lavar a área afectada abundantemente com água e sabão.

No caso de explosão, todos os acidentados devem ser removidos para o ar fresco. A equipa de salvamento deve usar equipamento de protecção e respiração adequado. Em caso de qualquer acidente a vítima deve receber assistência médica.

Precauções de manuseamento e armazenagem

O 2,4-dinitrofenol deve ser armazenado hermeticamente fechado em local fresco, seco e protegido da luz. O seu manuseamento deve ser feito usando roupa protectora, óculos de protecção, luvas de borracha ou plástico e máscara de respiração com filtros apropriados a vapores orgânicos. As operações em laboratório devem ser conduzidas em locais com ventilação adequada, como por exemplo hotes de convecção forçada.

No caso de derrame deve ser utilizado todo o equipamento de protecção pessoal mencionado. Devem-se afastar potenciais fontes de ignição e ventilar a área afectada. Com o intuito de neutralizar o efeito do derrame, adicionar uma solução de 1:6 de sulfito de sódio em água numa proporção de cerca 30:1 em relação à quantidade derramada, agitando constantemente.

Precauções em caso de incêndio

Incêndios envolvendo 2,4-dinitrofenol devem ser extintos recorrendo a extintores de pó químico, dióxido de carbono, spray de água, ou espumas de álcool ou polímero.

Referências bibliográficas: [2, 3, 6]

B.5. Fenol

Sinónimos: benzenol, ácido carbólico, ácido fénico, hidroxibenzeno, monofenol, álcool fenílico.

Chemical Abstracts No. (CAS No.): 108-95-2.

Fórmula Molecular: C₆H₅OH

Propriedades físicas

Descrição: Cristais esbranquiçados em forma de agulha que se tornam rosa ou avermelhados se não estiverem no estado puro. Material higroscópico, translúcido, com sabor e odor distintos.

Massa molecular relativa	94.11
Ponto de ebulição:	181.9 °C
Ponto de fusão:	40.6 °C
Densidade	1.072 a 20 °C
Densidade da fase de vapor	3.24
Pressão de vapor	0.35 mg Hg a 25 °C
Ponto de <i>flash</i>	80 °C
Limites de explosão	1.7 – 8.6 %
Temperatura de auto-ignição	715 °C

Solubilidade: Solúvel em água, álcool, éter, clorofórmio, acetato de etilo, tolueno, glicerol e azeite.

Aspectos de segurança



T

Riscos: Tóxico em contacto com a pele e se ingerido. Provoca queimaduras (R: 24/25-34).

Precauções de Segurança: Após o contacto com a pele, lavar imediata e abundantemente com água e sabão. No caso de acidente ou indisposição procurar conselho médico de imediato. (S: 28. 45).

Sinal de aviso de perigo no transporte terrestre: 1671/2312/2821 Substância tóxica.

Perigos químicos

O fenol é um combustível sólido volátil que quando aquecido liberta vapores inflamáveis e monóxido de carbono. Misturas de ar e 3-10% fenol são explosivas. Reage violenta ou explosivamente com diversas substâncias químicas.

Perigos biológicos

A inalação, ingestão ou absorção cutânea do fenol resulta em envenenamento do organismo. A absorção é extremamente rápida e os sintomas de toxicidade surgem logo após alguns minutos de exposição. Do envenenamento resulta enfraquecimento muscular, convulsões e coma. Doses tóxicas actuam essencialmente no sistema nervoso central, resultando em colapso. Provoca alterações no sistema digestivo, incluindo vômitos, dificuldades em engolir, salivação, diarreia e anorexia. Provoca dores de cabeça, fadiga, vertigens e perturbações mentais, assim como manchas na pele e deterioração do fígado e rins. O fenol é rapidamente conjugado e excretado juntamente com a urina. Este composto tem sido referenciado como possível factor causador de doenças cardiovasculares.

Apesar de não se encontrar classificado como substância cancerígena, alguns estudos indicam que poderá ser um potencial agente cancerígeno, principalmente em cancros do aparelho respiratório. Em estudos laboratoriais foram identificadas algumas propriedades mutagénicas em algumas bactérias. Em estudos conduzidos em cobaias laboratoriais foi detectada a morte prematura de alguns recém nascidos, não tendo sido contudo identificadas más formações congénitas.

Primeiros socorros

Contacto com os olhos: Lavar os olhos abundantemente com água corrente durante 10 minutos. Não utilizar solução de polietileno glicol 300 para lavar os olhos.

Inalação e congestionamento pulmonar: Remover imediatamente a vítima do local contaminado. Se estiver inconsciente, não dar nada de beber, promover respiração artificial e compressão torácica. Se o acidentado estiver consciente, mantê-lo sentado ou deitado, fornecendo-lhe, se possível, oxigénio. Podem ocorrer convulsões resultando num estado de inconsciência da vítima. Se o acidentado entrar em estado de choque, não dar nada de beber e deitá-lo no chão com as pernas levantadas.

Contacto com a boca e/ou ingestão: Não provocar o vômito. Se a vítima estiver inconsciente, proceder como no caso de congestionamento pulmonar. No caso de se encontrar consciente, dar imediatamente água a beber (não menos de meio litro). Podem ocorrer convulsões resultando num estado de inconsciência da vítima.

Contacto com a pele: Remover a roupa contaminada imediatamente e lavar abundantemente a área afectada com água e sabão. Posteriormente lavar a zona afectada com polietileno glicol 300.

Em caso de qualquer acidente a vítima deve receber assistência médica o mais rápido possível.

Precauções de manuseamento e armazenagem

O seu manuseamento deve ser feito recorrendo ao uso de roupa protectora, óculos de protecção, máscaras de respiração com filtros apropriados e luvas de borracha de butilo, Viton ou neopreno. Não devem ser utilizadas luvas de nitrilo nem de PVA. Devem estar disponíveis chuveiros que permitam encharcar com água as zonas afectadas dos operadores que manuseiam o fenol. Deve ser garantida uma ventilação adequada. O fenol deve ser armazenado hermeticamente fechado em local fresco, seco, longe de fontes de calor e ignição e agentes oxidantes. O fenol é sensível à luz, devendo por isso ser armazenado num local escuro.

No caso de derrame deve ser utilizado todo o equipamento de protecção pessoal mencionado. Devem-se afastar potenciais fontes de ignição e ventilar a área afectada. A existência de derrame pode ser solucionada recorrendo ao uso de papel absorvente, ou outros suportes retentores, como a areia, os quais deverão ser posteriormente colocados num local com ventilação adequada ou incinerados.

Precauções em caso de incêndio

Incêndios envolvendo fenol devem ser extintos recorrendo a pó químico, dióxido de carbono, água, ou espumas de álcool. Sprays de água podem ser utilizados para arrefecer os contentores expostos ao incêndio. Podem ser formados vapores explosivos ou inflamáveis devido ao aquecimento.

Referências bibliográficas: [1, 3, 6]

B.6. Hidrogenoftalato de potássio

Sinónimos: biftalato de potássio.

Chemical Abstracts No. (CAS No.): 877-24-7.

Fórmula Molecular: C₈H₅KO₄

Propriedades físicas

Descrição:

Massa molecular relativa	204.22
Ponto de ebulição:	Não disponível
Ponto de fusão:	295 °C (ocorre decomposição)
Densidade	Não disponível

Densidade da fase de vapor	Não disponível
Pressão de vapor	Não disponível
Ponto de <i>flash</i>	Não disponível
Limites de explosão	Não disponível
Temperatura de auto-ignição	Não disponível
Solubilidade:	Não disponível.

Aspectos de segurança



Xi

Riscos: Irritante para o aparelho respiratório, olhos e pele. (R 36/37/38).

Precauções de Segurança: Não respirar o pó. Evitar o contacto com a pele e olhos. (S: 22-24/25).

Sinal de aviso de perigo no transporte terrestre: Não disponível.

Perigos químicos

Composto estável, mas incompatível com agentes oxidantes fortes.

Perigos biológicos

Irritante. A exposição crónica pode causar reacções alérgicas em indivíduos sensíveis.

Primeiros socorros

Contacto com os olhos: Lavar os olhos abundantemente com água corrente durante 10 minutos e procurar assistência médica.

Inalação e congestionamento pulmonar: Remover imediatamente a vítima do local contaminado. Procurar imediatamente assistência médica.

Contacto com a boca e/ou ingestão: Procurar imediatamente assistência médica.

Contacto com a pele: Remover imediatamente a roupa contaminada e lavar a área afectada abundantemente com água corrente pelo menos durante 10 minutos.

Em caso de qualquer acidente a vítima deve receber assistência médica o mais rápido possível.

Precauções de manuseamento e armazenagem

Utilizar vestuário protector, luvas e óculos de protecção no seu manuseamento.

Precauções em caso de incêndio

Não disponível.

Referências bibliográficas: [3, 6]

B.7. Hidróxido de sódio

Sinónimos: soda cáustica, lixívia de soda cáustica, ascarite, sódio hidratado.

Chemical Abstracts No. (CAS No.): 1310-73-2.

Fórmula Molecular: NaOH

Propriedades físicas

Descrição: Sólido em forma de *pellets* ou grãos brancos.

Massa molecular relativa	40.00
Ponto de ebulição:	1390 °C
Ponto de fusão:	318.4 °C
Densidade	2.13 a 25 °C
Densidade da fase de vapor	Não disponível
Pressão de vapor	1 mg Hg a 739 °C
Ponto de <i>flash</i>	Não disponível
Limites de explosão	Não disponível
Temperatura de auto-ignição	Não disponível

Solubilidade: Solúvel em água, álcool e glicerol. Insolúvel em acetona e éter.

Aspectos de segurança



Riscos: Causa queimaduras graves. (R: 35).

Precauções de Segurança: No caso de contacto com os olhos, lavar abundantemente com água e procurar aconselhamento médico. Utilizar luvas e protecção facial adequada no seu manuseamento. No caso de acidente ou indisposição procurar conselho médico de imediato. (S: 26-37/39-45).

Sinal de aviso de perigo no transporte terrestre:

Em estado sólido:	1823 substância corrosiva.
Em solução:	1824 substância corrosiva.

Perigos químicos

O hidróxido de sódio é um composto estável, mas reage explosivamente, ou forma compostos explosivos, com diversos reagentes, p.e. nitrobenzeno, fenóis, compostos nitrados, metais diversos, compostos à base de amoníaco, cianatos, ácidos e compostos orgânicos combustíveis. É um material higroscópico e liberta grandes quantidades de calor aquando da sua diluição. Absorve dióxido de carbono do ar.

Perigos biológicos

O hidróxido de sódio é irritante e corrosivo para todos os tecidos. A inalação de poeiras ou vapores pode causar irritação e danificação do aparelho respiratório. Concentrações da ordem dos 2 mg m^{-3} podem causar irritação de nariz e garganta. Em contacto com os olhos pode causar cegueira permanente. A sua ingestão, além de queimaduras graves, pode provocar vômitos e colapsos e o seu contacto com a pele causa queimaduras e dermatites.

O hidróxido de sódio foi identificado como possível agente cancerígeno actuante no esófago vários anos após a sua ingestão. Todavia, o cancro poder-se-á dever à destruição dos tecidos e não directamente à influência do NaOH.

Primeiros socorros

Contacto com os olhos: Lavar os olhos abundantemente com água corrente durante 10 minutos.

Inalação e congestionamento pulmonar: Remover imediatamente a vítima do local contaminado. Se estiver inconsciente, não dar nada de beber, promover respiração artificial e compressão torácica. Se o acidentado estiver consciente, mantê-lo sentado ou deitado, fornecendo-lhe, se possível, oxigénio.

Contacto com a boca e/ou ingestão: Não provocar o vômito. Se a vítima estiver inconsciente, proceder como no caso de congestionamento pulmonar. No caso de se encontrar consciente, dar imediatamente água a beber (não menos de meio litro); repetir as tomas de água a cada 10 minutos.

Contacto com a pele: Remover a roupa contaminada e lavar a área afectada abundantemente com água corrente pelo menos durante 10 minutos.

Em caso de qualquer acidente a vítima deve receber assistência médica o mais rápido possível.

Precauções de manuseamento e armazenagem

O hidróxido de sódio deve ser armazenado num local seco, protegido da humidade, água, ácidos, metais, explosivos e peróxidos orgânicos. Deve ser manuseado recorrendo ao uso de roupa protectora, óculos de protecção, luvas de borracha natural, butilo, neopreno ou nitrilo (não devem ser utilizadas luvas de PVA ou polietileno), e se necessário deverá recorrer-se ao uso de máscara de respiração com filtros apropriados. As operações em laboratório devem ser conduzidas em locais com adequada ventilação, como por exemplo hotes ou exaustores de convecção forçada para o exterior.

No caso de derrame deve ser utilizado todo o equipamento de protecção pessoal mencionado, incluindo botas de PVC. Ventilar adequadamente a área contaminada. Cobrir o derrame com areia, transferir para recipientes de polietileno e neutralizar com ácido hidrocloreídrico 6M. Adicionar cuidadosamente a um elevado volume de água, decantar a solução e transferir para o esgoto. Tratar a areia como lixo doméstico.

Precauções em caso de incêndio

Pode ser utilizada água e extintores à base de halogéneos em fogos que ocorram em zonas onde o hidróxido de sódio se encontra armazenado, desde que não entrem em contacto directo com este.

Referências bibliográficas: [1, 3, 6]

B.8. Metanol

Sinónimos: álcool metílico, álcool da madeira, espírito da madeira, carbinol

Chemical Abstracts No. (CAS No.): 67-56-1.

Fórmula Molecular: CH₃OH

Propriedades físicas

Descrição: Líquido incolor pouco viscoso e com odor característico.

Massa molecular relativa	32.04
Ponto de ebulição:	64.8 °C
Ponto de fusão:	-97.8 °C
Densidade	0.79 a 20 °C
Densidade da fase de vapor	1.11
Pressão de vapor	100 mg Hg a 21.2 °C
Ponto de <i>flash</i>	-16 °C
Limites de explosão	6 – 36.5 %

Temperatura de auto-ignição 385 °C

Solubilidade: Solúvel em água, álcoois, ésteres, acetonas, éter dietílico, benzeno e hidrocarbonetos halogenados.

Aspectos de segurança



F



T

Riscos: Altamente inflamável. Tóxico por inalação, em contacto com a pele e se ingerido, podendo causar vários danos graves e irreversíveis. (R: 11-23/24/25-39/23/24/25).

Precauções de Segurança: Manter o recipiente hermeticamente fechado. Manter afastado de fontes de ignição – Não fumar. Usar material de protecção e luvas na sua utilização. Se sentir indisposição, procurar conselho médico. (S: 7-16-36/37-45).

Sinal de aviso de perigo no transporte terrestre: 1230 líquido inflamável.

Perigos químicos

O metanol é um líquido estável, mas inflamável. Pode reagir vigorosamente com ácidos, ácidos clorídricos, ácidos anidros, agentes oxidantes, agentes redutores e metais alcalinos. Deve ser protegido da humidade.

Perigos biológicos

A concentração de metanol na urina pode ser utilizada para monitorizar a exposição a este composto. Uma concentração superior a 0.1 mg/ml no final de um turno de trabalho poderá indicar que o trabalhador esteve significativamente exposto a uma concentração de metanol prejudicial para a sua saúde. A acção venenosa do metanol deve-se provavelmente à sua oxidação a ácido fórmico ou a formaldeído; este processo de oxidação pode ser inibido pela presença de etanol. A inalação de ar com um TLV inferior a 200 ppm em metanol não deverá causar problemas, mas para concentrações superiores poder-se-ão registar dores de cabeça, náuseas, vómitos e irritação das membranas mucosas. Elevadas concentrações podem afectar o sistema nervoso e causar cegueira. Podem registar-se efeitos cumulativos e a exposição a baixas concentrações pode provocar a longo prazo os efeitos anteriormente mencionados para a exposição a elevadas concentrações. O contacto do vapor e do líquido com os olhos é extremamente perigoso, uma vez que o metanol actua sobre o nervo óptico e a retina, deteriorando-os. O metanol é absorvido quando em contacto com a pele, podendo causar dermatite. A sua ingestão pode ser fatal. Quando ingerido ataca o sistema nervoso central, provoca cegueira parcial ou permanente, náuseas, vómitos, tonturas e danifica o fígado e os rins.

Não foram até à data registados efeitos carcinogénicos ou mutagénicos; contudo, quando expostos a elevadas concentrações foram detectadas más formações congénitas, sendo o metanol considerado perigoso e prejudicial em termos reprodutivos.

Primeiros socorros

Contacto com os olhos: Em caso de contacto com o líquido ou vapores, lavar os olhos abundantemente com água ou uma solução salina pelo menos durante 10 minutos. Se utilizar lentes de contacto, remova-as imediatamente. Procurar assistência médica.

Inalação e congestionamento pulmonar: Remover imediatamente a vítima do local contaminado para o ar fresco. Se a respiração for fraca, irregular ou parar, iniciar a respiração artificial. O uso de oxigénio pode ser benéfico.

Contacto com a boca e/ou ingestão: Não induzir o vómito e procurar imediata assistência médica. Evitar a ingestão de bebidas alcoólicas pois estas potenciam os efeitos do metanol.

Contacto com a pele: Remover a roupa contaminada e lavar a área afectada abundantemente com água e sabão. Se a irritação cutânea persistir, procurar assistência médica

Em caso de qualquer acidente a vítima deve receber assistência médica.

Precauções de manuseamento e armazenagem

O metanol deve ser armazenado em locais bem ventilados, para evitar a acumulação de vapores, e longe de qualquer fonte de ignição. Pequenas quantidades para uso laboratorial podem ser armazenadas em recipientes de vidro, mas elevadas quantidades devem ser armazenadas em tanques ou bidões de metal.

O seu manuseamento deve ser feito usando vestuário protector, óculos de protecção, luvas e máscara de respiração com filtros apropriados a vapores orgânicos. As operações em laboratório devem ser conduzidas em locais com ventilação adequada, como por exemplo hotes de convecção forçada.

No caso de um pequeno derrame, este pode ser resolvido recorrendo ao uso de papel absorvente, o qual deverá ser posteriormente colocado numa hote com ventilação. Caso a quantidade derramada seja significativa, deve ser utilizada areia absorvente a qual deverá ser posteriormente incinerada ou enterrada no solo. Em ambos os casos a zona contaminada deve ser lavada posteriormente com abundante quantidade de água. Pequenos derrames podem ser encaminhados para o esgoto, convenientemente diluídos em água.

Precauções em caso de incêndio

Incêndios envolvendo metanol devem ser extintos recorrendo a extintores de pó químico, espuma resistente a álcool, dióxido de carbono ou hidrocarbonetos halogenados. No caso de incêndios de grandes proporções, estes devem ser combatidos com espuma resistente a álcool, ao passo que pequenos incêndios podem ser combatidos com grandes quantidades de água.

Referências bibliográficas: [3, 5, 6]

B.9. Nitrato de potássio

Sinónimos: salitre, nitro, azotado de potássio, nitrato de potassa.

Chemical Abstracts No. (CAS No.): 7757-79-1.

Fórmula Molecular: KNO_3

Propriedades físicas

Descrição: Pó branco ou cristais incolores.

Massa molecular relativa	101.10
Ponto de ebulição:	400 °C (ocorre decomposição)
Ponto de fusão:	334 °C
Densidade	2.11
Densidade da fase de vapor	Não disponível
Pressão de vapor	Não disponível
Ponto de <i>flash</i>	Não disponível
Limites de explosão	Não disponível
Temperatura de auto-ignição	Não disponível

Solubilidade: Solubilidade apreciável em água.

Aspectos de segurança



Riscos: O contacto com material combustível pode causar incêndio. Nocivo se ingerido. Irritante para o aparelho respiratório, olhos e pele. (R: 8-22-36/37/38).

Precauções de Segurança: Manter afastado de material combustível. Não respirar o pó. Evitar o contacto com a pele e olhos. (S: 17-22-24/25).

Sinal de aviso de perigo no transporte terrestre: Não disponível.

Perigos químicos

Composto estável. Oxidante forte. O contacto com material combustível pode causar incêndio. Incompatível com materiais combustíveis e agentes redutores fortes.

Perigos biológicos

Nocivo se ingerido. Pode causar perturbações ao nível da reprodução.

Primeiros socorros

Contacto com os olhos: Lavar os olhos abundantemente com água corrente durante 10 minutos e procurar assistência médica.

Inalação e congestionamento pulmonar: Remover imediatamente a vítima do local contaminado. Procurar imediatamente assistência médica.

Contacto com a boca e/ou ingestão: Lavar a boca abundantemente com água e procurar imediatamente assistência médica.

Contacto com a pele: Remover imediatamente a roupa contaminada e lavar a área afectada abundantemente com água corrente pelo menos durante 10 minutos.

Em caso de qualquer acidente a vítima deve receber assistência médica o mais rápido possível.

Precauções de manuseamento e armazenagem

Utilizar vestuário protector, luvas e óculos de protecção no seu manuseamento.

Precauções em caso de incêndio

Não respirar os fumos libertados. Usar máscara de protecção respiratória. Afastar possíveis fontes de ignição e material combustível.

Referências bibliográficas: [3, 6]

B.10. Nitrobenzeno

Sinónimos: nitrobenzol, óleo de mirbane, essência de mirbane

Chemical Abstracts No. (CAS No.): 98 – 95 – 3.

Fórmula Molecular: C₆H₅NO₂

Propriedades físicas

Descrição: Cristais amarelo-esverdeados ou líquido amarelo oleoso com odor característico a amêndoa amarga.

Massa molecular relativa	123.1
Ponto de ebulição:	210 °C
Ponto de fusão:	6 °C
Densidade	1.205 a 15 °C
Densidade da fase de vapor	2.45
Pressão de vapor	1 mg Hg a 44 °C
Ponto de <i>flash</i>	88 °C
Limites de explosão	1.8 % (limite inferior)
Temperatura de auto-ignição	482 °C

Solubilidade: Ligeiramente solúvel em água e miscível na maioria dos solventes orgânicos.

Aspectos de segurança



Riscos: Bastante tóxico por inalação, em contacto com a pele e se ingerido. Evidencia limitada de efeitos carcinogénicos. Perigo de efeitos cumulativos. Tóxico: perigo de danos graves para a saúde devido à exposição prolongada por inalação ou em contacto com a pele. Tóxico para os organismos aquáticos, podendo causar efeitos adversos a longo prazo nos meios aquáticos. Possível risco de provocar infertilidade. (R: 23/24/25-40-48/23/24-51/53-62).

Precauções de Segurança: Após o contacto com a pele, lavar imediata e abundantemente com água e sabão. No manuseamento utilizar luvas e vestuário protector. No caso de acidente ou indisposição procurar conselho médico de imediato. Evitar a sua libertação para o meio-ambiente. (S: 28-36/37-45-61).

Sinal de aviso de perigo no transporte terrestre: 1662 substância tóxica.

Perigos químicos

O nitrobenzeno reage com agentes oxidantes, tais como o ácido nítrico e o tetra-óxido de dinitrogénio, podendo originar compostos explosivos. Forma sais sensíveis ao choque por reacção com o perclorato de prata. Reage exotermicamente com alcalis, como o NaOH e KOH, produzindo reacções descontroladas e explosões. Em caso de incidente, a mistura de nitrobenzeno e ácido sulfúrico produz

uma massa tipo alcatrão que ataca os reservatórios de ferro produzindo hidrogénio, podendo levar a uma explosão.

Perigos biológicos

O nitrobenzeno afecta o sistema sanguíneo causando cianose e anemia, e provocando efeitos tóxicos no sistema nervoso central. É rapidamente absorvido pelo organismo por inalação, por ingestão ou por absorção cutânea, resultando neste caso em irritação e dermatite. Nos indivíduos contaminados são detectados nitrofenóis e aminofenóis na urina. Exposições prolongadas provocam danos a nível hepático. Os efeitos tóxicos são potenciados pelo consumo de álcool.

O vapor é mais tóxico que o líquido, sendo que a sua inalação provoca o surgimento de sintomas muito rapidamente. Provoca dores de cabeça, vertigens, náuseas, vómitos e, em alguns casos, leva a um estado de inconsciência. Pode provocar falhas na respiração, levando à morte. Provoca alterações no baço, fígado, vesícula e perturbações visuais.

O nitrobenzeno é um candidato a agente cancerígeno. Sob as condições fisiológicas pode ser convertido em nitrosobenzeno que é um conhecido agente cancerígeno. Foi registada a aparição de tumores benignos e malignos em humanos.

Primeiros socorros

Contacto com os olhos: Em caso de contacto com o líquido ou vapores, lavar os olhos abundantemente com água ou uma solução salina pelo menos durante 15 minutos. Se utilizar lentes de contacto, remova-as imediatamente. Se a irritação persistir, procurar assistência médica.

Inalação e congestionamento pulmonar: Remover imediatamente a vítima do local contaminado para o ar fresco; manter o acidentado quente e em repouso. Se a respiração for fraca, irregular ou parar, iniciar a respiração artificial. O uso de oxigénio pode ser benéfico.

Contacto com a boca e/ou ingestão: Lavar a boca abundantemente com água e no caso de ingestão fazer a vítima beber bastante água. Não induzir o vómito.

Contacto com a pele: Remover a roupa contaminada e lavar a área afectada abundantemente com água e sabão.

Em caso de qualquer acidente a vítima deve receber assistência médica.

Precauções de manuseamento e armazenagem

O nitrobenzeno deve ser armazenado em locais bem ventilados, longe de qualquer fonte de ignição. Pequenas quantidades para uso laboratorial podem ser armazenadas em recipientes de vidro, mas

elevadas quantidades devem ser armazenadas em tanques ou bidões de metal, geralmente de aço ou aço inox, que devem ser protegidos de qualquer dano físico.

O seu manuseamento deve ser feito usando roupa protectora, óculos de protecção, luvas de PVC e máscara de respiração com filtros apropriados a vapores orgânicos. As operações em laboratório devem ser conduzidas em locais com ventilação adequada, como por exemplo hotes de convecção forçada.

No caso de derrame deve ser utilizada areia absorvente a qual deverá ser posteriormente colocada num local arejado para evaporação ou queimada. A zona do derrame deve ser convenientemente lavada com água e sabão.

Precauções em caso de incêndio

Incêndios envolvendo nitrobenzeno devem ser extintos recorrendo a extintores de pó químico, espuma ou dióxido de carbono. O mais rapidamente possível afastar do local de incêndio qualquer reservatório de armazenamento de nitrobenzeno.

Referências bibliográficas: [3, 5, 6]

B.11. Sulfato de ferro heptahidratado

Sinónimos: Sulfato ferroso, vitríolo verde, vitríolo de ferro, sulfato de ferro.

Chemical Abstracts No. (CAS No.): 7782 – 63 – 0.

Fórmula Molecular: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Propriedades físicas

Descrição: Sólido ligeiramente azulado ou azul-esverdeado.

Massa molecular relativa	278.02
Ponto de ebulição:	Não disponível
Ponto de fusão:	Não disponível
Densidade	1.898
Densidade da fase de vapor	Não disponível
Pressão de vapor	Não disponível
Ponto de <i>flash</i>	Não disponível
Limites de explosão	Não disponível
Temperatura de auto-ignição	Não disponível

Solubilidade: Solubilidade moderada em água.

Aspectos de segurança



Riscos: Nocivo se ingerido. Irritante para os olhos, aparelho respiratório e pele. (R: 22-36/37/38).

Precauções de Segurança: Evitar o contacto com a pele. Usar vestuário protector, luvas e protecção facial. (S: 24-36/37/39).

Sinal de aviso de perigo no transporte terrestre: Não disponível.

Perigos químicos

Composto estável, mas sensível ao ar e à humidade. Pode reagir na presença de agentes oxidantes fortes.

Perigos biológicos

Prejudicial por inalação, ingestão e absorção cutânea. A ingestão de 5 g ou menos pode provocar náuseas, dores abdominais e vômitos. A ingestão de cerca de 30 g pode causar a morte.

Primeiros socorros

Contacto com os olhos: Lavar os olhos abundantemente com água corrente durante 10 minutos.

Inalação e congestionamento pulmonar: Remover imediatamente a vítima do local contaminado. Procurar imediatamente assistência médica.

Contacto com a boca e/ou ingestão: Procurar imediatamente assistência médica.

Contacto com a pele: Remover imediatamente a roupa contaminada e lavar a área afectada abundantemente com água corrente pelo menos durante 10 minutos.

Em caso de qualquer acidente a vítima deve receber assistência médica o mais rápido possível.

Precauções de manuseamento e armazenagem

Utilizar vestuário protector, luvas e óculos de protecção no seu manuseamento.

Precauções em caso de incêndio

Não disponível.

Referências bibliográficas: [3, 6]

B.12. Tolueno

Sinónimos: toluol, metilbenzeno, metilbenzol, fenilmetano.

Chemical Abstracts No. (CAS No.): 108-88-3.

Fórmula Molecular: C₆H₅CH₃

Propriedades físicas

Descrição: Líquido orgânico incolor com um odor semelhante ao benzeno. Limite de detecção de odor de 0.17 ppm

Massa molecular relativa	92.14
Ponto de ebulição:	111 °C
Ponto de fusão:	- 95 °C
Densidade	0.87 a 20 °C
Densidade da fase de vapor	3.14
Pressão de vapor	36.7 mg Hg a 30 °C
Ponto de <i>flash</i>	4 °C
Limites de explosão	1.3 – 7.0 %
Temperatura de auto-ignição	530 – 600 °C

Solubilidade: Apenas ligeiramente solúvel em água (0.05 g/100 ml), mas miscível em éter, acetona, etanol, clorofórmio, ácido acético glacial e em óleos.

Aspectos de segurança



F



T



Xn

Riscos: Altamente inflamável. Nocivo por inalação. (R: 11-20).

Precauções de Segurança: Manter afastado de fontes de ignição – Não fumar. Evitar o contacto com os olhos. Não verter para os esgotos. Tomar medidas em relação a descargas electrostáticas. (S: 16-25-29-33).

Sinal de aviso de perigo no transporte terrestre: 1294 líquido inflamável.

Perigos químicos

O tolueno é um líquido altamente inflamável, podendo os seus vapores formar misturas explosivas em contacto com o ar. Pode ocorrer uma explosão se a nitrção do tolueno com os ácidos nítrico e sulfúrico não for convenientemente controlada. Pode reagir vigorosamente com agentes oxidantes.

Perigos biológicos

O tolueno é apenas moderadamente tóxico se forem adoptadas as medidas de segurança adequadas durante o seu uso. O seu TLV encontra-se estabelecido em 100 ppm. A exposição de humanos a níveis de concentração superior ao indicado pelo TLV (100 ppm), pode resultar em diminuição de capacidades de coordenação motora, de atenção e de tempos de reacção, podendo causar acidentes de trabalho. A exposição a níveis superiores ou iguais a 500 ppm causa efeitos narcóticos, incluindo náuseas, dores de cabeça, tonturas e estados de confusão. A exposição conjunta com outros solventes pode potenciar os efeitos do tolueno, especialmente na presença de benzeno, sendo proibida a utilização de tolueno para usos gerais contendo valores de benzeno iguais ou superiores a 1 %.

Em contacto com os olhos e a pele pode provocar queimaduras e irritações graves. É absorvido pela pele. Até à data não existem evidências de que o tolueno seja cancerígeno; todavia, alguns estudos indicam que pode causar impotência e anormalidades no esperma, sendo também tóxico para os embriões.

Primeiros socorros

Contacto com os olhos: Em caso de contacto com o líquido ou vapores, lavar os olhos abundantemente com água ou uma solução salina, pelo menos durante 15 minutos. Se utilizar lentes de contacto, remova-as imediatamente. Se a irritação persistir, procurar assistência médica.

Inalação e congestionamento pulmonar: Remover imediatamente a vítima do local contaminado para o ar fresco; manter o acidentado quente e em repouso. Se a respiração for fraca, irregular ou parar, iniciar a respiração artificial. O uso de oxigénio pode ser benéfico.

Contacto com a boca e/ou ingestão: Lavar a boca abundantemente com água e no caso de ingestão fazer a vítima beber bastante água. Não induzir o vómito.

Contacto com a pele: Remover a roupa contaminada e lavar a área afectada abundantemente com água e sabão.

Em caso de qualquer acidente a vítima deve receber assistência médica.

Precauções de manuseamento e armazenagem

O tolueno deve ser armazenado em locais bem ventilados, longe de qualquer fonte de ignição e de reagentes com os quais é incompatível. O tolueno não é corrosivo. Grandes quantidades podem ser armazenadas em reservatórios de metal, p.e. ferro, aço ou alumínio. Pequenas quantidades podem ser armazenadas em recipientes de vidro para uso laboratorial. Os vapores formados são muito mais pesados do que o ar, podendo percorrer distâncias consideráveis em direcção a uma fonte de ignição e explodir.

O seu manuseamento deve ser feito recorrendo ao uso de vestuário protector, óculos de protecção, luvas de PVC e máscara de respiração com filtros apropriados a vapores orgânicos. As operações em laboratório devem ser conduzidas em locais com adequada ventilação, como por exemplo hotes de convecção forçada.

No caso de um pequeno derrame, este pode ser resolvido recorrendo ao uso de papel absorvente, o qual deverá ser posteriormente colocado numa hote com ventilação para evaporação. Caso a quantidade derramada seja significativa, deve ser utilizada areia absorvente que deverá ser posteriormente colocada num local arejado para evaporação ou enterrada no solo. Alternativamente, aconselha-se a incineração dos suportes retentores de derrames de tolueno. Não deitar os resíduos para o esgoto, uma vez que se podem desenvolver gases em concentrações explosivas.

Precauções em caso de incêndio

Pequenos incêndios envolvendo tolueno devem ser extintos recorrendo a extintores de pó químico, espuma resistente a álcool ou dióxido de carbono. A utilização de grandes quantidades de água pode também ser empregue no combate a estes incêndios. No caso de incêndios de grandes proporções, estes devem ser combatidos com espuma resistente a álcool. Sprays de água podem ser utilizados para manter os reservatórios de armazenamento a uma temperatura baixa.

Referências bibliográficas: [3, 5, 6]

B.13. 2,4,4-Trimetil-1-penteno (DIB-1) + 2,4,4-Trimetil-2-penteno (DIB-2)

Sinónimos: Diisobutileno, α -diisobutileno (DIB-1), β -diisobutileno (DIB-2)

Chemical Abstracts No. (CAS No.): 107-39-1 (DIB-1); 107-40-4 (DIB-2).

Fórmula Molecular: DIB-1: $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}_2$; DIB-2: $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$

Propriedades físicas

Descrição: Líquido incolor orgânico, volátil e com odor característico bastante intenso.

Massa molecular relativa	112.2	(Dados relativos ao DIB-1) ^[6]
Ponto de ebulição:	101	°C
Ponto de fusão:	- 94	°C
Densidade	0.72	
Densidade da fase de vapor	4	

Pressão de vapor	Não disponível
Ponto de <i>flash</i>	- 5 °C
Limites de explosão	0.9 % (limite inferior)
Temperatura de auto-ignição	Não disponível
Solubilidade:	Não disponível.

Aspectos de segurança



F



N



Xi

Riscos: Altamente inflamável. Irritante para os olhos, pele e aparelho respiratório. Tóxico para os organismos aquáticos, podendo causar efeitos adversos a longo prazo nos meios aquáticos. Nocivo: pode causar deterioração dos pulmões no caso de ingestão. (R: 11-36/37/38-51/53-65).

Precauções de Segurança: Manter o reservatório num local bem ventilado. Manter afastado de fontes de ignição – Não fumar. Não deitar para os esgotos. Tomar medidas em relação a potenciais descargas electrostáticas. Evitar a sua libertação para o meio-ambiente. (S: 9-16-29-33-61).

Sinal de aviso de perigo no transporte terrestre: Não disponível.

Perigos químicos

Apesar de ser um composto estável, o diisobutileno é um líquido altamente inflamável. Os vapores formados são muito mais pesados do que o ar, podendo percorrer distâncias consideráveis em direcção a uma fonte de ignição e explodir. Pode reagir vigorosamente com oxidantes.

Perigos biológicos

Nocivo se ingerido, inalado ou em contacto com a pele. A exposição prolongada pode causar dermatite.

Primeiros socorros

Contacto com os olhos: Em caso de contacto com o líquido ou vapores, lavar os olhos abundantemente com água ou uma solução salina, pelo menos durante 15 minutos. Se utilizar lentes de contacto, remova-as imediatamente. Se a irritação persistir, procurar assistência médica.

Inalação e congestionamento pulmonar: Remover imediatamente a vítima do local contaminado para o ar fresco; manter o acidentado quente e em repouso. Se a respiração for fraca, irregular ou parar, iniciar a respiração artificial. O uso de oxigénio pode ser benéfico.

Contacto com a boca e/ou ingestão: Lavar a boca abundantemente com água e no caso de ingestão fazer a vítima beber bastante água. Não induzir o vômito.

Contacto com a pele: Remover a roupa contaminada e lavar a área afectada abundantemente com água e sabão.

Em caso de qualquer acidente a vítima deve receber assistência médica.

Precauções de manuseamento e armazenagem

O diisobutileno deve ser armazenado em locais bem ventilados, longe de qualquer fonte de ignição. O seu manuseamento deve ser feito usando vestuário protector, óculos de protecção, luvas de neopreno e máscara de respiração com filtros apropriados para vapores orgânicos. As operações em laboratório devem ser conduzidas em locais com adequada ventilação, como por exemplo hotes de convecção forçada.

No caso de derrame, este pode ser resolvido recorrendo ao uso de material retentor apropriado a compostos orgânicos, p.e. areia absorvente, o qual deverá ser posteriormente colocado num local arejado para evaporação ou incinerado.

Precauções em caso de incêndio

Incêndios envolvendo diisobutileno devem ser extintos recorrendo a extintores de pó químico, espuma ou dióxido de carbono. Devem ser removidas o mais rapidamente possível da zona de incêndio quaisquer potenciais fontes de ignição.

Referências bibliográficas: [3, 6]

B.14. 2,4,6 – Trinitrofenol

Sinónimos: Ácido pícrico, melinite, ácido picronítrico, ácido carboazótico.

Chemical Abstracts No. (CAS No.): 88-89-1.

Fórmula Molecular: $C_6H_3N_3O_7$

Propriedades físicas

Descrição: Cristais amarelos.

Massa molecular relativa 229.1

Ponto de ebulição: Explode acima dos 300 °C

Ponto de fusão: 122 °C

Densidade 1.77

Densidade da fase de vapor	7.9
Pressão de vapor	Não disponível
Ponto de <i>flash</i>	150 °C
Limites de explosão	Não disponível
Temperatura de auto-ignição	300 °C
Solubilidade:	Não disponível.

Aspectos de segurança



Riscos: Risco de explosão devido a choque, fricção, fogo ou outras fontes de ignição. Forma compostos metálicos explosivos bastante sensíveis. Bastante tóxico por inalação, em contacto com a pele e se ingerido. (R: 2-4-23/24/25).

Precauções de Segurança: Após o contacto com a pele, lavar imediata e abundantemente com água e sabão. Este reagente e o seu reservatório devem ser mantidos num local seguro. No manuseamento utilizar luvas e vestuário protector. No caso de acidente ou indisposição procurar conselho médico de imediato. (S: 28-35-37-45).

Sinal de aviso de perigo no transporte terrestre: Não disponível.

Perigos químicos

O 2,4,6-trinitrofenol é sensível à luz e pode explodir quando exposto ao calor ou a choque. Composto instável, podendo explodir quando seco – manter sempre húmido, com conteúdo em água superior a 10 %. Forma sais rapidamente, p.e. sais de picrato, os quais são extremamente sensíveis a explosão. Inflamável. Incompatível com agentes oxidantes ou redutores fortes, bases, amónia e com a maioria dos metais. O ácido pícrico possui um potencial explosivo mais elevado que o próprio TNT.

Perigos biológicos

O 2,4,6-trinitrofenol é extremamente tóxico, provocando irritação no aparelho respiratório, na pele e nos olhos. A sua inalação pode provocar deterioração dos pulmões. O contacto com a pele causa alergias, irritações e dermatites. A exposição crónica pode causar deterioração do fígado e rins. Os sintomas de envenenamento sistemático consistem em náuseas, vómitos, diarreias, problemas urinários, descoloração amarelada da pele e convulsões. O valor TLV estabelecido é de 0.1 mg m⁻³.

Primeiros socorros

Contacto com os olhos: Lavar os olhos abundantemente com água corrente durante 10 minutos.

Inalação e congestionamento pulmonar: Remover imediatamente a vítima do local contaminado. Se estiver inconsciente, não dar nada de beber, promover respiração artificial e compressão torácica. Se o acidentado estiver consciente, mantê-lo sentado ou deitado, fornecendo-lhe, se possível, oxigénio. O acidentado pode entrar em estado de choque, podendo ocorrer convulsões resultando num estado de inconsciência da vítima.

Contacto com a boca e/ou ingestão: Não provocar o vômito. Se a vítima estiver inconsciente, proceder como no caso de congestionamento pulmonar. No caso de se encontrar consciente, dar imediatamente água a beber (não menos de meio litro).

Contacto com a pele: Remover a roupa contaminada e lavar a área afectada abundantemente com água e sabão.

No caso de explosão, todos os acidentados devem ser removidos para o ar fresco. A equipa de salvamento deve usar equipamento de protecção e de respiração adequado. Em caso de qualquer acidente a vítima deve receber assistência médica.

Precauções de manuseamento e armazenagem

O 2,4,6-trinitrofenol deve ser armazenado hermeticamente fechado em local fresco, seco e protegido da luz. O seu manuseamento deve ser feito recorrendo ao uso de roupa protectora, óculos de protecção, luvas de borracha e máscara de respiração com filtros apropriados para vapores orgânicos. As operações em laboratório devem ser conduzidas em locais com ventilação adequada, como por exemplo hotes de convecção forçada. Deve ser mantida um conteúdo mínimo de água de 10 % no ácido pícrico.

Precauções em caso de incêndio

Incêndios envolvendo 2,4,6-trinitrofenol devem ser extintos recorrendo a extintores de pó químico, dióxido de carbono, spray de água, ou espumas de álcool ou polímero.

Referências bibliográficas: [3, 4, 6]

B.15. Descrição da simbologia utilizada

 C	CORROSIVO
	<p>Perigo: Produto que em contacto com tecidos orgânicos ou com alguns equipamentos pode provocar a destruição dos mesmos.</p> <p>Precaução: Não respirar os seus vapores e evitar o contacto com a pele, olhos e vestuário.</p>
 E	EXPLOSIVO
	<p>Perigo: Produto que pode explodir sob certas condições, tais como por acção de uma chama, faísca, choque violento, entre outras.</p> <p>Precaução: Evitar o choque, fricção, faísca e calor.</p>
 F	INFLAMÁVEL OU MUITO INFLAMÁVEL
	<p>Perigo: Produto que pode entrar em combustão com facilidade.</p> <p>Precaução: Evitar o contacto com o ar e com fontes de ignição.</p>
 N	PERIGOSO PARA O AMBIENTE
	<p>Perigo: Substâncias prejudiciais aos meios aquáticos (organismos e águas), assim como ambientes não-aquáticos (fauna, flora ou atmosfera), ou que apresentam efeitos prejudiciais a longo prazo.</p> <p>Precaução: Evitar a sua libertação ou propagação para o ambiente.</p>
 O	OXIDANTE
	<p>Perigo: Substâncias oxidantes podem inflamar material combustível ou agravar fogos existentes, tornando a sua extinção mais difícil.</p> <p>Precaução: Manter afastado de material combustível.</p>
 T	TÓXICO
	<p>Perigo: Substâncias extremamente prejudiciais à saúde quando inaladas, ingeridas ou em contacto com a pele e que podem levar à morte. A exposição recorrente ou não a estas substâncias pode causar danos irreversíveis.</p> <p>Precaução: Evitar o contacto com o corpo humano e consultar imediatamente o médico em caso de doença ou indisposição.</p>
 Xi	IRRITANTE
	<p>Perigo: Produto não corrosivo que, por contacto imediato, prolongado ou repetido com a pele ou as mucosas, pode provocar reacções inflamatórias.</p> <p>Precaução: Não respirar os vapores e evitar o contacto com a pele e os olhos.</p>
 Xn	NOCIVO
	<p>Perigo: Produto que por inalação, ingestão, ou penetração cutânea pode comportar riscos de gravidade limitada.</p> <p>Precaução: Evitar o contacto com o corpo humano, incluindo a inalação de vapores. Em caso de indisposição consultar um médico. A exposição recorrente ou não a estas substâncias pode causar danos irreversíveis.</p>

Referência bibliográfica: [3]

B.16. Referências

- [1] Allen, R. (1990). Corrosives and irritants. *Chemical Safety Data Sheets*. Vol. 3, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- [2] Allen, R. (1991). Toxic chemicals. *Chemical Safety Data Sheets*. Vol. 4a, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- [3] Fluka (2003). Scientific research. Fluka. Riedel-deHaën. Catálogo de reagentes da Fluka 2003/2004.
- [4] Sax, N. I. (1968). Dangerous Properties of Industrial Materials. 3^a Ed., Van Nostrand Reinhold Company, New York.
- [5] Walsh, D. (1989). Solvents. *Chemical Safety Data Sheets*. Vol. 1, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.

Internet sites

- [6] The Physical and Theoretical Chemistry Laboratory Oxford University Chemical and Other Safety Information (2004). (<http://ptcl.chem.ox.ac.uk/MSDS/>)
- [7] <http://www.hyperdictionary.com/dictionary/>

Apêndice C – Equipamentos de protecção individual (EPIs)

A correcta utilização dos equipamentos de protecção individual (EPIs) poderá ser vital para manter a integridade física das pessoas que contactam com este tipo de reagentes, quer na fase de reacção, quer durante o seu manuseamento e preparação. Assim é aqui apresentada uma breve descrição destes equipamentos e da sua principal função. Um EPI essencial em qualquer trabalho laboratorial é o equipamento de protecção de vestuário, designadamente a bata e as calças de protecção, uma vez que uma pequena gota de ácido provoca imediatamente queimaduras na pele ou no vestuário. Assim, o uso de bata é imprescindível.

O uso de máscara de protecção respiratória é essencial, particularmente, durante a execução dos ensaios experimentais e no manuseamento do benzeno e amostras de reacção. Assim sendo, foram seleccionadas máscaras da 3M em silicone, de filtros substituíveis. Existem dois tipos de máscaras disponíveis: a semi-máscara facial (série 6200) e a máscara completa (série 6800S), as quais se apresentam na Figura C.1. A máscara completa permite uma maior eficácia de protecção, protegendo toda a face do utilizador. No entanto o seu uso pode ser algo desconfortável, pelo que é essencialmente utilizada aquando dos ensaios na unidade piloto pela pessoa encarregue da recolha de amostras e/ou em situações de perigo acrescido. A semi-máscara pode ser utilizada para os mesmos efeitos que a máscara completa, no entanto o seu uso deve ser complementado com óculos ou capacete com viseira de protecção (Figura C.2). O uso de óculos ou viseira de protecção é essencial para garantir a integridade do operador e evitar que qualquer gotícula projectada danifique a visão.



Figura C.1. Máscaras de protecção respiratória.

Para a eficácia das máscaras de protecção contribuem os filtros utilizados e a observância do prazo de validade. Existem diversos tipos de filtros de carvão activado, consoante o tipo de compostos a manusear. Assim, os filtros 6055 da 3M do tipo A2, cor castanha, permitem a retenção de vapores orgânicos, ao passo que os filtros 6057 do tipo ABE1, tricolores, são adequados à retenção de vapores ácidos e orgânicos. Quando se manuseiam apenas reagentes orgânicos, os filtros do tipo A2 são os

mais indicados, por serem mais específicos e proporcionarem uma maior protecção. Existem ainda tampas protectoras dos filtros que garantem a sua qualidade e o seu tempo de vida útil. Antes do uso de uma máscara deve-se proceder a uma inspecção prévia do funcionamento das suas válvulas e do correcto posicionamento dos filtros. Uma vez colocada na face, deve-se efectuar um teste de selagem da máscara e do seu correcto funcionamento em função da respiração do utilizador. Terminada a utilização deve-se proceder à sua limpeza com um pano humedecido em etanol e ao acondicionamento numa zona própria, de preferência afastada de meios corrosivos e num invólucro de plástico para garantir a sua durabilidade e a dos filtros.

Durante qualquer operação ou contacto com estes reagentes deverão ser utilizadas luvas de exame em látex, sendo que durante as experiências são normalmente utilizados dois pares para evitar que um rompimento inadvertido ponha o utilizador em contacto com meios agressivos. Outros tipos de luvas utilizados são as luvas com suporte de algodão e revestimento de nitrilo, também designado por látex sintético, e as luvas de *Petronyl*, que permitem o contacto com os reagentes com maior segurança e uma maior resistência a diferenças de temperatura. Estas luvas são geralmente usadas na recolha de amostras da unidade piloto e manuseamento dos reagentes para os reservatórios de transfega. Na Figura C.3 apresenta-se uma fotografia dos diversos tipos de luvas utilizados.



Figura C.2. Óculos e capacete de protecção.



Figura C.3. Diversos tipos de luvas utilizadas.

Nas imediações da unidade piloto encontram-se disponíveis dois extintores de pó químico, dois baldes de água para limpar ou diluir qualquer derrame de reagentes aquosos e um balde de serradura para absorver e delimitar um eventual derrame de compostos orgânicos.

Apêndice D – Estimativas dos caudais a utilizar num ensaio

Antes de realizar um ensaio é necessário efectuar o cálculo prévio dos caudais de reagentes a utilizar na instalação. No diagrama da Figura D.1 estão identificadas as correntes consideradas nos balanços aqui realizados. Algumas destas correntes poderão ser fictícias, servindo somente para efeitos de cálculo, como é o caso da corrente 4 onde se calcula a concentração do “ácido sulfúrico diluído” à entrada do reactor de ácido misto (10), por se referir a uma diluição resultante de uma mistura da corrente 1 e 2. A definição desta corrente serve essencialmente para efeitos de comparação com a concentração do ácido sulfúrico fornecido à bateria de reactores no processo industrial, que na Quimigal, por norma, assume o valor de $X_{SD} = 68\%$. Antes de se proceder a uma estimativa dos caudais dos diversos reagentes é necessário estabelecer as condições operatórias pretendidas, ou variáveis de entrada, nomeadamente: a concentração dos ácidos sulfúrico e nítrico concentrados a utilizar (X_{SC} e X_{NC}), a concentração a atingir no ácido sulfúrico diluído à entrada do reactor do ácido misto (X_{SD}), o tempo de residência (τ) e a razão dos caudais molares de alimentação entre o benzeno e o ácido nítrico (F_B/F_N). Uma vez que se pretendem estimar os caudais volumétricos de entrada dos quatro reagentes, é necessário estipular um sistema de quatro equações a quatro incógnitas resultantes dos balanços realizados à unidade piloto. Neste caso considera-se como boa aproximação que para a estimativa dos caudais não existe variação significativa da massa volúmica da mistura.

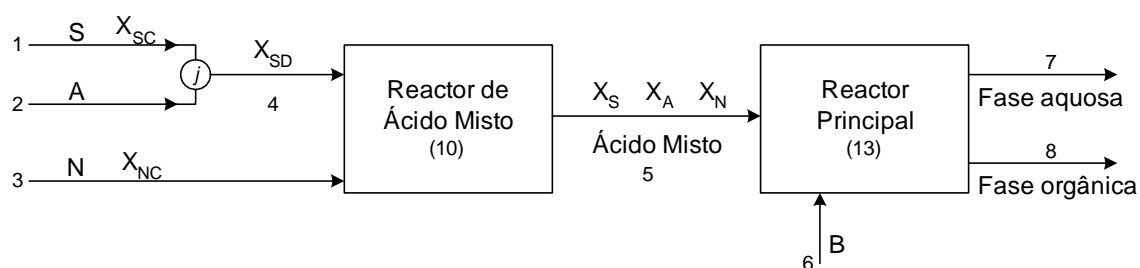


Figura D.1. Esquema das correntes de reagentes consideradas para efeitos de cálculo.

D.1. Balanço volumétrico ao reactor principal

Num reactor que opera completamente cheio, o tempo de residência depende da razão entre o seu volume e o somatório dos caudais volumétricos de reagentes que entram no reactor:

$$\tau - \frac{V}{Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_6} = 0 \quad (D.1)$$

D.2. Balanço mássico parcial ao ácido sulfúrico no ponto de junção j

Pela lei da conservação de massa, um balanço mássico parcial ao ácido sulfúrico no ponto de junção j conduz a:

$$m_s^1 + m_s^2 - m_s^4 = 0. \quad (\text{D.2})$$

Uma vez que não existe ácido sulfúrico na corrente 2, o balanço anterior reduz-se a

$$m_s^1 - m_s^4 = 0. \quad (\text{D.3})$$

O caudal mássico de ácido sulfúrico na corrente j , m_s^j , é dado pelo produto da concentração de ácido sulfúrico nessa corrente pelo caudal mássico total da corrente j . Assim, da Equação D.3 resulta

$$X_{SD} - \frac{X_{SC} \rho_{SC} Q_1}{(\rho_{SC} Q_1 + \rho_A Q_2)} = 0. \quad (\text{D.4})$$

D.3. Razão dos caudais molares de alimentação benzeno/ácido nítrico (F_B/F_N)

Considerando a razão dos caudais molares de alimentação entre o benzeno e o ácido nítrico (F_B/F_N) como uma variável de entrada, é possível escrever a Equação D.5 em função dos caudais volumétricos do benzeno e do ácido nítrico,

$$\frac{F_B}{F_N} - \frac{\rho_B M_N Q_6}{\rho_{NC} M_B Q_3 X_{NC}} = 0. \quad (\text{D.5})$$

D.4. Razão de caudais volumétricos de entrada das fases aquosa e orgânica (R)

Um dos parâmetros que pode ser definido é a razão volumétrica de caudais de alimentação entre a fase aquosa e a fase orgânica (R), a qual em geral assume um valor de $R = 8$, podendo no entanto ser um parâmetro em estudo. Assim, estabelecendo esta relação entre fases é possível obter

$$R - \frac{Q_1 + Q_2 + Q_3}{Q_6} = 0. \quad (\text{D.6})$$

D.5. Percentagem de ácido nítrico no ácido misto (X_N)

Em alternativa à fixação da razão volumétrica entre fase aquosa e orgânica (R), pode ser definida a percentagem de ácido nítrico (X_N) pretendida na corrente 5 de alimentação de ácido misto ao reactor principal. Assim, efectuando um balanço mássico parcial ao ácido nítrico no reactor de ácido misto (10) obtém-se a Equação D.7:

$$X_N - \frac{Q_3 \rho_{NC} X_{NC}}{Q_1 \rho_{SC} + Q_2 \rho_A + Q_3 \rho_{NC}} = 0. \quad (\text{D.7})$$

D.6. Resolução do sistema de equações

Definidas estas expressões é necessário resolver um sistema de quatro equações a quatro incógnitas, com o objectivo de determinar os caudais de alimentação dos reagentes (Q_1 , Q_2 , Q_3 e Q_6). Consoante as condições de entrada que se pretendam assumir, resolvem-se simultaneamente as Equações D.1, D.4, D.5 e D.6 (Sistema 1) ou, em alternativa à Equação D.6 considera-se a Equação D.7 (Sistema 2). A resolução destes sistemas é efectuada numa folha cálculo do *Microsoft Excel*, recorrendo à ferramenta *Solver*, a qual permite resolver diversas equações em simultâneo. Para o cálculo correcto dos caudais de reagentes há ainda que considerar a temperatura ambiente a que estes se encontram, a qual influencia directamente a massa volúmica dos reagentes.

De seguida apresentam-se duas folhas de cálculo empregues na estimativa dos caudais a utilizar nos ensaios piloto. A Folha de Cálculo D.1 corresponde à resolução das equações relativas ao Sistema 1, sendo definidos os restantes parâmetros na secção relativa aos Dados. Na secção das Equações procede-se à verificação destas, sendo os valores dos caudais indicados na zona das Incógnitas.

Com base nestas folhas de cálculo podem ser construídas diversas tabelas que permitem o ajuste rápido dos caudais de reagentes às condições pré-estabelecidas. Exemplo de uma dessas tabelas é a Tabela D.1 que resulta da utilização da Folha de Cálculo D.1 para obtenção dos diversos caudais definidos para as seguintes condições operatórias: tempos de residência compreendidos entre 1,8 e 3 minutos, ácido sulfúrico concentrado de 92 e 90 %, de forma a produzir um ácido sulfúrico diluído a 70 %, razão $F_B/F_N = 1,08$, razão $R = 8$ e temperatura de 20 °C. Os caudais de ácido nítrico e benzeno não são apresentados para o caso de $SC = 90$ %, uma vez que correspondem aos referidos para $SC = 92$ %, dado que não dependem deste parâmetro.

Folha de Cálculo D.1.

Dados

Tempo de residência	2 min
Volume do Reactor	1060 cm ³
Concentração do Sulfúrico concentrado	0,90
Concentração do Sulfúrico diluído	0,70
Concentração do ácido nítrico	0,60
Razão volumétrica fase Aquosa/Orgânica	8
Razão molar Benzeno/Nítrico	1,08
Massa volúmica Sulfúrico concentrado	1,8198 g/cm ³
Massa volúmica água	1 g/cm ³
Massa Molar do Nítrico	63,01 g/mol
Massa Molar do Benzeno	78,11 g/mol
Massa volúmica Nítrico	1,37 g/cm ³
Massa volúmica Benzeno	0,88 g/cm ³
Temperatura ambiente	15 °C

Incógnitas

Caudal volumétrico do sulfúrico	278,97 cm ³ /min
Caudal volumétrico da água	145,05 cm ³ /min
Caudal volumétrico do nítrico	47,09 cm ³ /min
Caudal volumétrico do benzeno	58,89 cm ³ /min
Total	530,00 cm³/min
Percentagem de nítrico no ácido misto	5,40 %

Equações - Sistema 1

D.1	0	= 0
D.4	0	= 0
D.5	0	= 0
D.6	0	= 0

Tabela D.1. Caudais de entrada de reagentes para um determinado conjunto de condições operatórias. Razão $F_B/F_N = 1,08$; razão $R = 8$; $T_{\text{ambiente}} = 20\text{ °C}$.

Tempo de residência (min)	SC = 92%				SC = 90%	
	Q _S (cm ³ /min)	Q _A (cm ³ /min)	Q _N (cm ³ /min)	Q _B (cm ³ /min)	Q _S (cm ³ /min)	Q _A (cm ³ /min)
1,8	299,15	171,99	52,32	65,43	309,97	161,17
2	269,23	154,79	47,09	58,89	278,97	145,05
2,3	234,12	134,60	40,95	51,21	242,58	126,13
2,5	215,39	123,83	37,67	47,11	223,18	116,04
2,8	192,31	110,56	33,64	42,06	199,27	103,61
3	179,49	103,19	31,39	39,26	185,98	96,70

Na Folha de Cálculo D.2 são utilizadas as equações relativas ao Sistema 2, sendo fixa a percentagem de ácido nítrico no ácido misto (X_N), em substituição da razão volumétrica entre a fase aquosa e orgânica (R) que acontece para a Folha de Cálculo D.1. São utilizadas diferentes condições operatórias definidas na secção de Dados, nomeadamente o tempo de residência, a concentração do ácido sulfúrico concentrado e diluído e a razão F_B/F_N .

Folha de Cálculo D.2.

Dados

Tempo de residência	4 min
Volume do Reactor	1060 cm ³
Concentração do Sulfúrico concentrado	0,88
Concentração do Sulfúrico diluído	0,68
Concentração do ácido nítrico	0,60
Razão molar Benzeno/Nítrico	1,15
Percentagem de nítrico no ácido misto	5,00 %
Massa volúmica Sulfúrico concentrado	1,8077 g/cm ³
Massa volúmica água	1 g/cm ³
Massa Molar do Nítrico	63,01 g/mol
Massa Molar do Benzeno	78,11 g/mol
Massa volúmica Nítrico	1,37 g/cm ³
Massa volúmica Benzeno	0,88 g/cm ³
Temperatura ambiente	15 °C

Incógnitas

Caudal volumétrico do sulfúrico	139,94 cm ³ /min
Caudal volumétrico da água	74,40 cm ³ /min
Caudal volumétrico do nítrico	21,72 cm ³ /min
Caudal volumétrico do benzeno	28,93 cm ³ /min
Total	265,00 cm³/min
Razão volumétrica fase Aquosa/Orgânica	8,16

Equações - Sistema 2

D.1	0	= 0
D.4	0	= 0
D.5	0	= 0
D.7	0	= 0

Fixando o tempo de residência em 2 minutos, a percentagem de ácido nítrico em 3 % e a concentração de ácido sulfúrico diluído em 70 %, é possível obter a Tabela D.2 onde se representam os caudais de reagentes para diferentes razões F_B/F_N . São analisados dois casos, onde o ácido sulfúrico concentrado assume os valores de 87 e de 88 % e a temperatura ambiente é de 20 °C.

Tabela D.2. Caudais de entrada de reagentes para um determinado conjunto de condições operatórias. Tempo de residência de 2 min; $X_N = 3\%$; $SD = 70\%$; $T_{ambiente} = 20\text{ °C}$.

F_B/F_N	SC = 87 %				SC = 88 %			
	Q_S (cm ³ /min)	Q_A (cm ³ /min)	Q_N (cm ³ /min)	Q_B (cm ³ /min)	Q_S (cm ³ /min)	Q_A (cm ³ /min)	Q_N (cm ³ /min)	Q_B (cm ³ /min)
1,00	326,98	142,55	28,03	32,45	320,97	148,74	27,94	32,35
1,05	325,98	142,11	27,94	33,97	319,99	148,29	27,85	33,86
1,10	324,99	141,68	27,85	35,48	319,02	147,84	27,77	35,37
1,15	324,00	141,25	27,77	36,98	318,06	147,40	27,68	36,86

A elaboração destas tabelas é fulcral para o estabelecimento das condições operatórias pretendidas num determinado ensaio piloto, servindo para regular os caudais desejados que estabelecerão as composições de ambas as fases, assim como a razão entre os reagentes.

D.7. Nomenclatura

F_i	Caudal molar do composto i , mol min ⁻¹
m_i^j	Caudal mássico do composto i na corrente j , g cm ⁻³
M_i	Massa molar do composto i , g mol ⁻¹
Q_j	Caudal volumétrico da corrente j , cm ³ min ⁻¹
V	Volume do reactor, cm ³
X_N	Concentração do ácido nítrico no ácido misto, %
X_{NC}	Concentração do ácido nítrico concentrado, %
X_{SC}	Concentração do ácido sulfúrico concentrado, %
X_{SD}	Concentração do ácido sulfúrico diluído após misturado com o caudal de água, %

Índices inferiores

A	Água
B	Benzeno
N	Ácido nítrico
NC	Ácido nítrico concentrado
S	Ácido sulfúrico
SC	Ácido sulfúrico concentrado
SD	Ácido sulfúrico diluído

Símbolos gregos

ρ_i	Massa volúmica do composto i , g cm ⁻³
τ	Tempo de residência no reactor, min

Apêndice E – Procedimentos utilizados na caracterização da fase aquosa

Os procedimentos usados na quantificação da acidez total e do teor de ácido nítrico na fase aquosa e no ácido misto são descritos neste apêndice. Estas análises têm um equipamento comum, o titulador automático Titrino da Metrohm, modelo 736, normalmente designado apenas por titrino. Todos os reagentes utilizados nestes procedimentos são fornecidos pela *Riedel-deHaën* ou *Fluka* possuindo um elevado grau de pureza (*puriss p.a.* $\geq 98,5\%$) adequado às análises em questão. As concentrações, salvo excepção indicada, referem-se a concentrações mássicas.

PROCEDIMENTO E.1 – DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ TOTAL

Objectivo:

Descrição do método experimental para a determinação da acidez total numa amostra de ácido misto, ou na fase aquosa da mistura reagente.

Princípio:

A determinação do teor total de ácido baseia-se numa titulação potenciométrica com uma solução de hidróxido de sódio previamente aferida. O teor em ácido nítrico é obtido posteriormente através de uma titulação biamperométrica com dois eléctrodos de platina. O teor de ácido sulfúrico é determinado subtraindo o teor de ácido nítrico ao teor total de ácido.

Reagentes e Equipamento:

Reagentes

- solução de hidróxido de sódio aproximadamente 1 N
(no caso de ser necessário preparar esta solução ver Procedimento E.2)
- água destilada

Equipamento

- titulador automático da Metrohm, modelo 736
- agitador Metrohm, modelo 728
- unidade intermutável Metrohm
- eléctrodo combinado de pH tipo LL (Long Life) ligado ao input **Ind 1**
(para calibrar o eléctrodo – ver Procedimento E.3)
- barra magnética para agitação
- sonda de temperatura Metrohm
- balança analítica
- copos de diluição de 100 ml

Titulação:

Cada amostra de ácido misto deve ser titulada duas ou mais vezes até obter análises concordantes, o que significa que os passos seguintes devem ser repetidos pelo menos uma vez para cada amostra.

1. Colocar aproximadamente 50 ml de água destilada num copo de diluição de 100 ml;
2. Pesar rigorosamente para esse copo 0,5 a 1 g de ácido misto;
3. Tapar o copo com *parafilm* e deixar a repousar cerca de duas horas.

Sugestão: Quando se pretende analisar várias amostras é preferível executar estes três primeiros passos para todas e deixar a repousar durante cerca de duas horas. Verificou-se que com este procedimento os resultados são mais concordantes.

4. Colocar uma barra magnética no copo;
5. Colocar o copo com o eléctrodo, sonda de temperatura e “burette tip” no titrino;
6. Activar o método “**NaOH**”:
 - i) Seleccionar **user meth** e fazer **ENTER**;
 - ii) Fazer **select** até encontrar NaOH e fazer **ENTER**.(caso seja necessário introduzir o método **NaOH** no titrino ver Procedimento E.4)
7. Premir **START**;
8. Quando aparecer no visor Spl Size, introduzir o peso da amostra (g) e premir **ENTER**;
9. Titular até ao ponto de equivalência (quando aparecer no visor EP1, premir **STOP**);
10. Registrar o valor da acidez total fornecido pelo titrino.

PROCEDIMENTO E.2 – PREPARAÇÃO E AFERIÇÃO DE UMA SOLUÇÃO DE NaOH ≈ 1NObjectivo:

Descrição do método de preparação de uma solução de hidróxido de sódio com uma concentração de aproximadamente 1N. Esta solução é utilizada na determinação da acidez total do ácido misto.

Reagentes e Equipamento:*Reagentes*

- NaOH em palhetas
- biftalato de potássio previamente seco na estufa a 120 °C, durante 2 horas
- água destilada

Equipamento

- titulador automático da Metrohm, modelo 736
- agitador Metrohm, modelo 728
- unidade intermutável Metrohm

- eléctrodo combinado de pH tipo LL (Long Life) ligado ao input Ind 1 do titrino (Para calibração do eléctrodo ver Procedimento E.3)
- barra magnética para agitação
- sonda de temperatura Metrohm
- balança analítica
- balão de diluição de 1 l
- copos de diluição de 100 e 250 ml

Preparação da solução:

1. Num copo de 250 ml pesar rapidamente cerca de 40 g de NaOH;
2. Colocar as palhetas de NaOH num balão de diluição de 1 litro;
3. Adicionar água destilada para dissolver todo o sólido e agitar até a dissolução completa (ter muito cuidado pois a reacção é fortemente exotérmica);
4. Perfazer o volume de 1 litro com água destilada;
5. Deixar arrefecer;
6. Transferir a solução para o frasco da unidade intermutável para aferição posterior.

Aferição da solução:

1. Em 3 - 5 copos de diluição pesar rigorosamente cerca de 2,5 g de biftalato de potássio (seco);
2. Adicionar 50 - 70 ml de água destilada a cada copo;
3. Tapar com *parafilm*;
4. Colocar uma barra magnética e tapar com um vidro de relógio;
5. Colocar o copo no agitador e agitar até à dissolução completa do biftalato de potássio;
6. Introduzir o eléctrodo (depois de devidamente calibrado - ver Procedimento E.3), a “burette tip” e a sonda de temperatura dentro do copo de titulação de forma a estarem suficientemente imersos. Ter o cuidado de verificar que a barra magnética não bate no eléctrodo, na “burette tip” nem na sonda;
7. Activar o método “**NaOHtitre**” no titrino da seguinte forma:
 - i) Seleccionar **USER METH** e fazer **ENTER**;
 - ii) Fazer **SELECT** até encontrar NaOHtitre e fazer **ENTER**.
(Caso seja necessário introduzir o método **NaOHtitre** ver Procedimento E.5)
8. Fazer **START**;

9. Quando aparecer no visor Spl Size, introduzir o peso da amostra e fazer **ENTER**;
10. Titular até ao ponto de equivalência (quando aparecer no visor EP1, premir **STOP**);
11. Registrar o valor da concentração de NaOH fornecido pelo titrino;
12. Repetir passos 3 a 11 para cada solução a aferir;
13. Calcular a média (o desvio dos resultados não deve exceder a 0,1 - 0,2%);
14. Introduzir este valor em **C37** (common variable) indo a **configuration**, pressionar até obter COMMON VARIABLES depois fazer **ENTER** até seleccionar C37, introduzir o valor obtido em 11 e premir **ENTER**.

PROCEDIMENTO E.3 – CALIBRAÇÃO E CUIDADOS A TER COM O ELÉCTRODO DE PH

Objectivo:

A calibração tem como objectivo verificar a recta de calibração e o funcionamento do eléctrodo. Este deve ser calibrado pelo menos uma vez por dia.

Procedimento para a calibração:

1. Retirar as soluções tampão do frigorífico e deixar atingir a temperatura ambiente;
2. Colocar o eléctrodo com o orifício destapado em água destilada durante cerca de 15 minutos;
3. No titrino premir **mode** até encontrar CAL e fazer **ENTER**;
4. Seleccionar **parameters** e fazer **ENTER** até encontrar BUFFER 1;
5. Introduzir os valores :
 BUFFER 1: **4.00** **ENTER**
 BUFFER 2: **7.00** **ENTER**
 BUFFER 3: **9.00** **ENTER**
6. Fazer **QUIT** duas vezes;
7. Colocar a solução tampão de pH = 4 e ligar o agitador;
8. Fazer **START**;
9. Quando aparecer buffer 1 pH 4.00, fazer **ENTER**;
10. Quando aparecer buffer 2 pH 7.00, lavar o eléctrodo;
11. Colocar a solução tampão de 7.00 e ligar o agitador;
12. Repetir os passos 9 e 10 para as duas soluções padrão de pH 7 e 9.

Nota: As soluções tampão utilizadas devem estar todas à mesma temperatura e à temperatura das soluções a analisar. A calibração e análise das amostras devem ser feitas com a mesma velocidade de agitação.

Cuidados a ter com o eléctrodo:

1. Verificar o nível de electrólito no eléctrodo (2 - 3 mm abaixo do orifício). Se o nível estiver baixo, deve-se adicionar KCl 3 mol/L, através do orifício. Esta solução da *Metrohm* deverá ser mantida no frigorífico.
2. No final das titulações deve-se lavar devidamente o eléctrodo, tapar o orifício e colocá-lo na sua capa plástica que deve conter também um pouco da solução de KCl 3 mol/L.

PROCEDIMENTO E.4 – INTRODUÇÃO DO MÉTODO NAOH NO TITULADOR AUTOMÁTICOProcedimento:

1. No titrino seleccionar **MODE** até encontrar DET e fazer **ENTER**;
2. Com as teclas < ou > escolher pH e fazer **ENTER**;
3. Premir em **PARAMETERS**. No visor irá aparecer Titration Parameters. De seguida fazer **ENTER** e introduzir o método de acordo com o descrito no final desta secção, usando para tal as setas < e > e os algarismos do teclado do titrino;
4. Seleccionar **def** e fazer **ENTER**. No visor aparece RS, marcar **1** e escrever a seguinte fórmula:

Def

- Fórmula

$$RS1 = EP1 * C01 * C02 * C37 / C00 * 4; (\%)$$

$$RS1 = \text{Acidez total}$$

Sendo:

$$C00 = \text{peso amostra (g)}$$

$$C37(\text{common variable}) = \text{Factor NaOH}$$

$$C01 = 49,031 \text{ (peso equivalente do ácido sulfúrico)}$$

$$C02 = 0,1$$

$$EP1 = \text{volume de titulante utilizado para atingir o ponto de equivalência}$$

5. Seleccionar **ENTER**;
6. Aparece no visor RS1 text, com as setas < e > escrever Acidez Total;
7. Pressionar em **c-fmla** e atribuir:
C01: 49,031
C02: 0,1
8. Gravar o método:

Pressionar duas vezes em **user meth** para aparecer STORE METHOD. Com as setas < e > escrever NaOH e fazer **ENTER**;

9. Verificar o valor de C37:

Em **configuration** pressionar até obter COMMON VARIABLES, fazer **ENTER** até seleccionar C37, e verificar se o factor do NaOH está correcto (se coincide com o rótulo).

Método:

DET pH

Parameters

• Titration parameters

meas.pt.dens.	4
min. incr.	10.0 µl
titration rate	max ml/min
signal drift	50 mV/min
eq. time	15 s
start V	OFF
pause	0 s
dos. element:	internal D0
meas input:	1
temperature	

• Stop conditions

stop V:	abs.(25 ml)
stop pH	OFF
stop EP	2
filling rate	max ml/min

• Evaluation

EPC	5
EP recognition	all
fix EP1 at pH	OFF
pK/HNP:	OFF

• Preselections

Req. ident:	OFF
Req. smp size:	value
Activate pulse:	OFF

PROCEDIMENTO E.5 - INTRODUÇÃO DO MÉTODO NaOHTITRE NO TITULADOR AUTOMÁTICO

O procedimento para a introdução do método *NaOHTitre* no titrino é em tudo idêntico ao descrito no Procedimento E.4 para o método *NaOH*. A fórmula a introduzir para o cálculo do título do NaOH é a seguinte:

Def

• Fórmula

$$RS1 = C00 * C01 / C02 / EP1; 4; (\%)$$

RS1 = título do NaOH

Sendo:

C00 = peso amostra (g)

C01 = 1000

C02 = 204,220 (g/mol)

EP1 = volume de titulante utilizado para atingir o ponto de equivalência

PROCEDIMENTO E.6 – DETERMINAÇÃO DO TEOR EM ÁCIDO NÍTRICOObjectivo:

Descrição do método experimental para a determinação da concentração mássica de ácido nítrico numa solução aquosa.

Princípio:

Numa titulação biamperométrica a dois eléctrodos de platina, pequenos e semelhantes, imersos numa solução uniformemente agitada é aplicada uma diferença de potencial constante (1 a 100 mV). Para que o método seja aplicável tem de estar presente em solução um par reversível de oxidação-redução.

Reagentes e Equipamento:*Reagentes*

- solução de sulfato de ferro aproximadamente 1 M
(no caso de ser necessário preparar esta solução ver Procedimento E.7)
- água destilada
- ácido sulfúrico concentrado 95 - 97 %

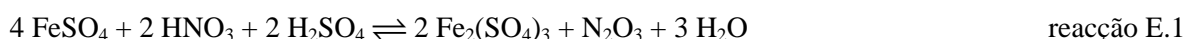
Equipamento

- titulador automático da Metrohm, modelo 736
- agitador Metrohm, modelo 728
- unidade intermutável Metrohm
- eléctrodo duplo de Pt ligado ao input POL do titrino
- barra magnética para agitação

- sonda de temperatura Metrohm
- balança analítica
- copos de diluição de 100 ml

Titulação:

De acordo com a Tabela E.1, a uma determinada quantidade de ácido misto adiciona-se um excesso de ácido sulfúrico concentrado. A mistura é titulada com uma solução de sulfato de ferro de acordo com a reacção:



Após o ácido nítrico ter sido completamente consumido, o óxido de azoto em solução combina-se com o excesso de ião ferro, dando origem a uma solução castanho púrpura.

1. De acordo com a gama na Tabela E.1, pesar a quantidade de amostra;
2. Adicionar ácido sulfúrico concentrado de acordo com a Tabela E.1;
3. Colocar uma barra magnética no copo de titulação;
4. Colocar o copo com o eléctrodo, sonda de temperatura e “burette tip” no titrino;
5. Activar o método “**FeSO₄**”:
 - i) Seleccionar **user meth** e fazer **ENTER**;
 - ii) Fazer **select** até encontrar **FeSO₄** e fazer **ENTER**.

(caso seja necessário introduzir o método **FeSO₄** no titrino ver Procedimento E.8)
6. Fazer **START**;
7. Quando aparecer no visor Spl Size, introduzir o peso da amostra registado em **1** e fazer **ENTER**;
8. Titular até ao ponto de equivalência (quando aparecer no visor EPl, premir **STOP**);
9. Registar o valor da concentração em ácido nítrico fornecido pelo titrino.

Tabela E.1. Titulação do ácido nítrico – valores indicativos.

Gama	Teor em HNO ₃	Gama de amostra (g)	Quantidade de amostra geralmente utilizada (g)	Relação amostra/solvente (g/ml)
1	< 0,5%	20-50	30	1 : 1
2	0,5% a 2,5%	5-20	10	1 : 5
3	>2,5%	2-5	3,5	1 : 10

Notas:

- o A temperatura da solução não deve exceder os 40 °C e a quantidade de H₂O não deve exceder os 25 % (wt).

- Na instalação piloto de nitração adiabática, à saída do reactor de ácido misto as amostras têm, em geral, uma concentração superior a 2,5 % em peso (Gama 3);
- Às amostras da fase aquosa efluente do reactor principal deve fazer-se uma titulação teste prévia, partindo do princípio que a amostra possui uma concentração de HNO_3 compreendida entre 0,5 e 2,5 % (Gama 2).
 - Se o ponto de equivalência surgir muito rapidamente, quase de imediato, é sinal que o teor em HNO_3 é mais baixo, encontrando-se a amostra na Gama 1;
 - Se demorar muito tempo a atingir o ponto de equivalência, consumindo muito titulante, significa que a amostra pertence à Gama 3.

PROCEDIMENTO E.7 – PREPARAÇÃO E AFERIÇÃO DE UMA SOLUÇÃO DE $\text{FeSO}_4 \approx 1\text{M}$

Objectivo:

Descrição do método experimental para a preparação de uma solução de sulfato de ferro com uma concentração de aproximadamente 1 M, a utilizar na determinação do teor em ácido nítrico.

Reagentes e Equipamento:

Reagentes

- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- nitrato de potássio previamente seco durante 2 h numa estufa a 120°C
- água destilada
- ácido sulfúrico concentrado 95 – 97 %

Equipamento

- titulador automático da Metrohm, modelo 736
- agitador Metrohm, modelo 728
- unidade intermutável Metrohm
- eléctrodo duplo de Pt ligado ao input POL do titrino
- barra magnética para agitação
- sonda de temperatura Metrohm
- balança analítica
- copos de diluição de 250 ml
- balão de diluição de 1 L

Preparação da solução:

1. Num copo de 250 ml pesar rigorosamente 278,03 g (1 mol) de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;
2. Transferir o sólido para um balão volumétrico de 1 litro e dissolver em cerca de 800 ml de água. Se necessário, colocar no balão uma barra magnética e agitar a solução no agitador magnético;
3. Acidificar a solução com 10 ml de H_2SO_4 concentrado (95 - 97 %);
4. Perfazer o volume de 1 litro com água destilada;
5. Transferir a solução para o frasco da unidade intermutável para posterior aferição. O frasco deve ser escuro e estar coberto com folha de alumínio para evitar a degradação da solução pela luz.

Aferição da solução:

1. Em 3 - 5 copos de diluição de 250 ml pesar rigorosamente cerca de 120 mg de nitrato de potássio, previamente seco numa estufa a 120 °C durante 2 h;
2. Dissolver o nitrato de potássio numa quantidade mínima de água;
3. Adicionar 100 ml de H_2SO_4 concentrado a cada copo e deixar arrefecer até garantir uniformidade de temperatura em todos os copos;
4. Colocar uma barra magnética;
5. Introduzir o eléctrodo, a “burette tip” e a sonda de temperatura dentro do copo de titulação, de forma a estarem suficientemente imersos. Ter o cuidado de verificar que a barra magnética não toca no eléctrodo, na *tip* ou na sonda;
6. Activar o método “**FeSO₄**” no titrino da seguinte forma:
 - i) Seleccionar **USER METH** e fazer **ENTER**;
 - ii) Fazer **SELECT** até encontrar FeSO₄ e fazer **ENTER**.
(Caso seja necessário introduzir o método **FeSO₄** ver Procedimento E.8)
7. Fazer **START**;
8. Quando aparecer no visor Spl Size, introduzir o peso da amostra (g) e fazer **ENTER**;
9. Titular até ao ponto de equivalência (quando aparecer no visor EP1, premir **STOP**);
10. Registrar o volume de FeSO_4 gasto:
 - i) Seleccionar **SELECT** para aparecer no visor display EP's;
 - ii) Fazer **ENTER**.
11. Registrar o volume (ml) de FeSO_4 gasto durante a titulação;

12. Calcular a concentração da solução de sulfato de ferro utilizando a expressão E.1;
13. Repetir passos 4, 5 e 7 a 12 para cada solução a aferir;
14. Calcular a média;
15. Introduzir este valor em **C38** (common variable) indo a **configuration**, pressionar até obter COMMON VARIABLES depois fazer **ENTER** até seleccionar C38, introduzir o valor obtido em 14 e **ENTER**.

A concentração exacta da solução de sulfato de ferro é determinada pela expressão:

$$f_{\text{FeSO}_4} = \frac{P_{\text{KNO}_3} (\text{mg}) \times 0,6233 \times 99,9}{V_{\text{FeSO}_4} (\text{ml}) \times 100}, \quad (\text{E.1})$$

onde 0,6233 corresponde ao valor de $\frac{M_{\text{HNO}_3}}{M_{\text{KNO}_3}}$.

PROCEDIMENTO E.8 – INTRODUÇÃO DO MÉTODO FeSO_4 NO TITULADOR AUTOMÁTICO

O procedimento para a introdução do método $\% \text{HNO}_3$ no titrino é em tudo análogo ao descrito no Procedimento E.4 para o método NaOH , à excepção da determinação (DET) que se pretende realizar ser do tipo UPOL, em vez de pH, e ao cálculo a realizar que assume a seguinte forma:

Def

• Fórmula

$$\text{RS1} = \text{EP1} * \text{C38} * \text{C02} / \text{C00}; 4; (\%)$$

$$\text{RS1} = \% \text{HNO}_3$$

Sendo:

C00 = peso amostra (g)

C38 (common variable) = Factor FeSO_4

C02 = 0,1 factor para aferição

EP1 = volume de titulante utilizado para atingir o ponto de equivalência

Apêndice F – Procedimentos utilizados na caracterização da fase orgânica

Neste apêndice são descritos os procedimentos utilizados na preparação das amostras de fase orgânica e as técnicas analíticas de quantificação utilizadas. As análises à fase orgânica são processadas por cromatografia gasosa para determinação da composição em benzeno e MNB, ao passo que o teor em nitrofenóis é obtido por cromatografia líquida. Todos os reagentes utilizados nestes procedimentos são fornecidos pela *Riedel-deHaën* ou *Fluka* possuindo um elevado grau de pureza adequado às análises de cromatografia em questão. As concentrações, salvo excepção indicada, referem-se a concentrações mássicas.

F.1. Cromatografia gasosa (GC)

As técnicas de cromatografia permitem através de uma coluna com enchimento específico efectuar a separação dos diferentes compostos existentes numa mistura. Para se quantificar um determinado composto é necessário preparar várias soluções padrão com concentrações conhecidas, de forma a elaborar rectas de calibração que relacionam a área de um determinado pico com a concentração desse mesmo composto. Apresenta-se aqui o método utilizado para preparar as diferentes soluções padrão, as quais fizeram uso de um padrão interno, no caso o tolueno, para garantir a repetibilidade dos resultados e aumentar a robustez do método. O critério de escolha deste composto reside no facto de ser quimicamente semelhante aos compostos que se pretendem determinar (benzeno e MNB), de ser separado e identificado da restante amostra durante o processo cromatográfico e de não estar presente na amostra a analisar. Análises prévias determinaram a escolha do tolueno, de entre vários compostos testados, como padrão interno. Assim, é adicionada uma quantidade fixa de tolueno em cada solução padrão e amostra, pelo que a área do pico de tolueno obtida no cromatograma deverá reportar-se sempre à mesma concentração. Uma vez que existem flutuações nas áreas obtidas, consoante a injeção, a utilização de um padrão interno permite a normalização das áreas dos restantes componentes pela área do tolueno, obtendo-se assim valores mais concordantes entre as diferentes análises. Devido à sensibilidade do detector FID utilizado na cromatografia, existe a necessidade de se diluírem as amostras antes de serem injectadas, pelo que após vários testes se seleccionou o metanol como o solvente apropriado.

F.1.1. Preparação do cromatógrafo

A composição de benzeno e MNB na fase orgânica foi determinada por intermédio de um cromatógrafo gasoso 9001 da *Tremetrics* em conjugação com um detector do tipo *μGold Flame Ionization Detector* (FID). Para tal, recorreu-se a um programa específico de temperaturas e a uma coluna DB-1 de enchimento de sílica gel *J & W Scientific* de 30 metros de comprimento e 0,32 mm de

diâmetro, com um filme 3 μm . Foram utilizados os seguintes gases para cromatografia: azoto, ar, hidrogénio e hélio. Nesta secção são descritos sucintamente os procedimentos utilizados na preparação do cromatógrafo, assim como o programa de temperaturas utilizado nas análises efectuadas.

Primeiro, ligar o cromatógrafo com todas as válvulas de gás fechadas e a temperatura regulada em 30 °C e ligar o caudalímetro à saída do detector. Abrir a válvula que abastece o hélio, regulando o caudal para um valor entre 4 a 5 ml/min. Posteriormente, abrir o azoto, que funciona como gás de *make-up*, e obter o caudal total de cerca de 25 ml/min. Adicionar hidrogénio de forma a perfazer 40 ml/min e por último abrir a válvula de entrada de ar, atingindo o caudal total de cerca de 215 ml/min. O ajuste destes caudais é efectuado nas válvulas do cromatógrafo respectivas, sendo um processo moroso que deve ser feito com o máximo rigor.

Ajustados os caudais, ligar o caudalímetro na saída do *septum purge* e regular o seu caudal para um valor próximo de 5 ml/min. Com os caudais perfeitamente estabelecidos introduzir no menu respectivo a temperatura do injectores (280 °C), da coluna (70 °C) e do detector (300 °C). Atingidas as temperaturas desejadas, ligar a chama do detector FID, através do menu respectivo, seleccionando *Detect* e fazendo *enter*. A chama deve manter-se, o que pode ser verificado com a ajuda de uma chave metálica à saída do detector. Caso não aconteça, aumentar ligeiramente o caudal de hidrogénio e voltar a ligar o detector, repetindo este procedimento até que a chama se mantenha acesa. Por fim, regular a válvula de *split* para um caudal da ordem dos 400 ml/min, o que significa que parte da amostra a analisar não é inserida na coluna, mas sim separada no injectores.

Durante a noite, ou períodos de não utilização, o cromatógrafo pode ficar ligado, evitando repetir todo o procedimento de preparação. Como medida de segurança a temperatura do forno deve ser regulada para 30 °C. O caudal de *split* deve ser fechado, permitindo obter uma poupança de hélio significativa.

O programa de temperaturas utilizado é o seguinte:

Forno: 70 °C durante 12 segundos.

Rampa de temperatura de 15 °C/min durante 4 min, até atingir os 130 °C.

Rampa de temperatura de 25 °C/min durante 3 min, até atingir os 205 °C.

Rampa de temperatura de 45 °C/min durante 1 min, até atingir os 250 °C.

250 °C durante 30 segundos.

Injectores: 280 °C com *split*

Detector: 300 °C

Este programa foi exaustivamente testado e optimizado de forma a garantir uma análise rápida e eficaz das amostras. A quantidade de amostra injectada em cada análise é de 0,2 μl .

F.1.2. Preparação das soluções padrão e calibração

Preparar as soluções padrão 1 a 6 pesando, para um *vial*, massas de benzeno, MNB e tolueno muito próximas dos valores indicados na Tabela F.1. Nesta tabela a % real corresponde à percentagem numa mistura de dois compostos (benzeno e MNB), ao passo que a % diluída se refere à quantidade desse composto na amostra preparada para GC, onde ao benzeno e MNB se adiciona metanol e tolueno. Para cada composto e solução, registar o peso exacto utilizado. A cada *vial* adicionar a quantidade de metanol necessária para garantir que a percentagem de tolueno seja a pré-determinada, i.e. 1,82%. Seguindo este procedimento, obtiveram-se as soluções padrão indicadas na Tabela F.2. A concentração exacta do benzeno é dada pela expressão seguinte, sendo a expressão para o MNB em tudo análoga. A pureza do benzeno e do tolueno utilizada foi de 99,7% e a do MNB de 99,5%.

$$C_{\text{Benzeno}} (\%) = \frac{m_{\text{Benzeno}} \cdot \text{Pureza}_{\text{Benzeno}}}{m_{\text{Benzeno}} + m_{\text{Tolueno}} + m_{\text{MNB}} + m_{\text{Metanol}}} \times 100$$

Tabela F.1. Preparação das soluções padrão.

Padrão	Benzeno			MNB			Tolueno		Metanol
	% real	% diluída	massa (g)	% real	% diluída	massa (g)	% diluída	massa (g)	massa (g)
1	5	0,1	0,0050	95	1,9	0,0955	1,82	0,0913	4,8082
2	20	0,4	0,0201	80	1,6	0,0804	1,82	0,0913	4,8083
3	40	0,8	0,0401	60	1,2	0,0603	1,82	0,0913	4,8083
4	60	1,2	0,0602	40	0,8	0,0402	1,82	0,0913	4,8083
5	80	1,6	0,0802	20	0,4	0,0201	1,82	0,0913	4,8084
6	95	1,9	0,0953	5	0,1	0,0050	1,82	0,0913	4,8084

Tabela F.2. Caracterização das soluções padrão de GC preparadas.

Padrão	Benzeno					MNB				
	$A_{\text{Benz}}/A_{\text{Tol}}$	% diluída	% real	% real_Cal	% Erro	$A_{\text{MNB}}/A_{\text{Tol}}$	% diluída	% real	% real_Cal	% Erro
1	0,0511	0,1000	4,95	5,91	19,34	0,5353	1,9109	94,56	94,77	0,22
2	0,2232	0,4231	20,72	20,43	1,43	0,4499	1,6092	78,82	78,95	0,17
3	0,4393	0,7992	39,80	39,38	1,06	0,3336	1,2004	59,78	59,71	0,11
4	0,6575	1,1904	57,59	56,50	1,88	0,2364	0,8688	42,03	41,29	1,75
5	0,8952	1,5783	79,56	79,59	0,04	0,1092	0,3987	20,10	20,26	0,79
6	1,0783	1,8787	94,03	94,87	0,90	0,0297	0,1131	5,66	5,98	5,70

Estes padrões são injectados no cromatógrafo, identificando-se os compostos consoante o tempo de retenção e quantificando-se por intermédio das áreas respectivas. Numa fase inicial injectou-se cada composto *per si* para se determinar o tempo de retenção respectivo, o qual, consoante o método empregue, é característico de cada composto. Na Figura F.1 apresenta-se um cromatograma típico de um padrão onde é possível identificar sequencialmente o metanol, o benzeno, o tolueno e o MNB. De referir que o metanol está saturado, uma vez que é o solvente utilizado. Caso algum dos outros compostos esteja saturado é necessário voltar a injectar a amostra, reduzindo a quantidade injectada ou diminuindo a sensibilidade do detector.

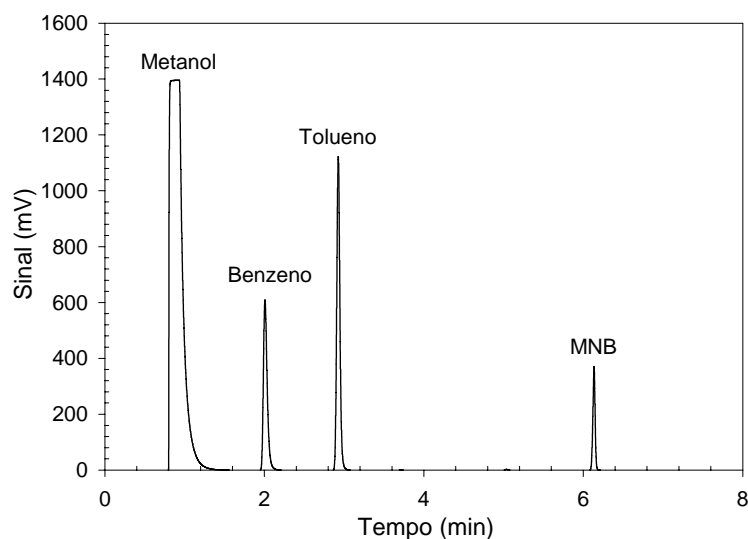


Figura F.1. Cromatograma obtido para uma solução padrão de GC.

Na Tabela F.2 estão registadas as áreas normalizadas do benzeno e do MNB em cada solução padrão, assim como o valor de concentração fornecido pela recta de calibração (% real_Cal) e o erro relativo experimental entre o valor real e o determinado pela recta de calibração. De salientar que na maioria dos casos os erros relativos são inferiores a 2 %, com a excepção dos padrões onde a concentração do benzeno ou MNB é bastante baixa, i.e. da ordem dos 5 %. Contudo, mesmo nestes casos a diferença entre o valor real e o medido não ascende a 1 % em valor absoluto.

Nas Figuras F.2 e F.3 apresentam-se as rectas de calibração do benzeno e do MNB em função da área normalizada obtida nas análises. É possível comprovar a excelente linearidade obtida e a exactidão deste método, obtendo-se coeficientes de correlação de 0,9997 e 0,9999 para o benzeno e MNB, respectivamente.

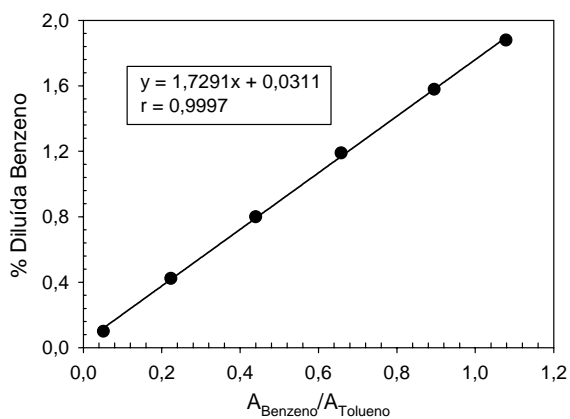


Figura F.2. Recta de calibração do benzeno.

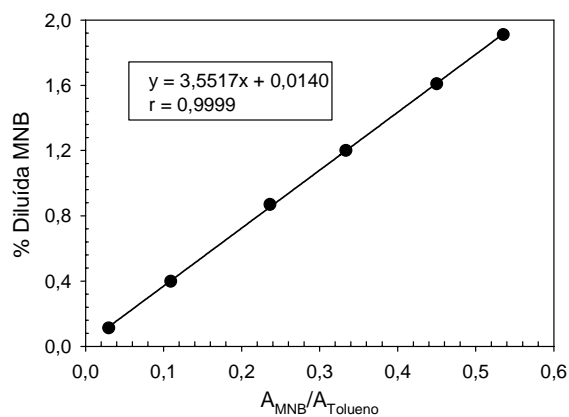


Figura F.3. Recta de calibração do MNB.

F.1.3. Preparação de amostras

A preparação das amostras da fase orgânica para cromatografia gasosa é em tudo idêntica à preparação dos padrões e segue o procedimento aqui descrito:

1. Numa balança analítica pesar para um *vial* aproximadamente 0,1 g de amostra e registar a massa;
2. Adicionar, o mais aproximadamente possível 0,0913 g de tolueno e registar a massa;
3. Determinar a massa total de amostra diluída usando a expressão seguinte:

$$\text{massa total da amostra diluída} = \frac{\text{massa exacta de tolueno pesada} \times \text{pureza do tolueno}}{1,82} \times 100$$

4. Subtraindo ao valor obtido na expressão anterior as massas pesadas em 1 e 2, obtém-se a massa de metanol a acrescentar;
5. Pesar rigorosamente essa quantidade de metanol para o *vial*;
6. O factor de diluição é dado pela expressão:

$$f_d = \frac{m_{\text{amostra diluída}}}{m_{\text{amostra concentrada}}}$$

O factor de diluição mássica obtido é da ordem de 50, como previamente estipulado tendo em conta a quantidade de amostra injectada e o caudal de *split vent* utilizado no cromatógrafo. Cada amostra deve ser analisada o número de vezes necessário para se obterem três resultados concordantes, ou seja, com erro inferior a 5 % em relação à média. Valores fora deste limite máximo não foram considerados.

F.2. Cromatografia líquida (HPLC)

A quantificação dos nitrofenóis formados durante a reacção de nitração é realizada através de cromatografia líquida de alta performance (HPLC), sendo os princípios básicos desta técnica em tudo análogos aos da cromatografia gasosa.

O procedimento aqui descrito foi exaustivamente estudado e optimizado para se alcançar uma eficaz quantificação do DNF e TNF formados durante a reacção. À semelhança do procedimento empregue na cromatografia gasosa, foi seleccionado um composto para actuar como padrão interno. Os compostos testados foram a nitroanilina, o cresol, o 3-nitrofenol e o fenol, tendo-se optado por este último, dado a sua semelhança com os restantes compostos, a capacidade de separação efectuada pela coluna utilizada e o facto de testes preliminares terem indicado que não está presente nas amostras provenientes dos ensaios de nitração.

F.2.1. Preparação do eluente e do cromatógrafo

Neste estudo o eluente utilizado consiste numa mistura de metanol para cromatografia e água ultra-pura, na proporção 1:1, com a adição de cerca de 9 ml de par iónico *PIC A* da *Waters* por litro de

solução. Este volume poderá ser ligeiramente alterado, uma vez que os tempos de retenção são extremamente sensíveis à coluna e à quantidade de *PIC A* empregue, mesmo para colunas com a mesma referência, no caso, colunas *Teknokroma* do tipo *100 C18 5 mm* de dimensões 25x0,4 cm. O eluente deve ser filtrado com filtros de 0,45 µm de polipropileno ou nylon. Este procedimento pode ser realizado recorrendo a um funil de *Buchner* e um *kitasato* sob efeito de vácuo ou com uma seringa e filtros apropriados. Uma vez filtrado, o balão de eluente, destapado, deve ser colocado num banho de ultra-sons durante cerca de 20-30 min, de forma a desgaseificar o eluente.

Ligar o equipamento de HPLC, composto por uma bomba de alta pressão do tipo K-1001 e um detector de ultravioleta (UV) do tipo K-2501 da *Knauer*, e o forno *Eldex* da coluna, regulando a temperatura em 40 °C. Seleccionar o caudal de operação para 1,1 ml/min e o comprimento de onda do detector para 360 nm. O sinal do detector, a enviar ao computador, deve ser regulado de acordo com a concentração das amostras. Em geral fixou-se num sinal de escala de 5×10^{-3} , podendo ser aumentado quando são analisadas amostras mais concentradas, com prejuízo da sensibilidade. Seleccionados estes parâmetros deve-se purgar a bomba até eliminar qualquer bolha de ar na corrente de eluente. O balão que contém o eluente deve estar devidamente tapado com *parafilme* para evitar a entrada de qualquer impureza, que poderá vir a obstruir a bomba. Executado este procedimento, ligar o programa *GRAMS/386 for Chromatography* e iniciar a bombagem de eluente. Aguardar que a pressão e a linha de base estabilizem antes de proceder à injeção de qualquer amostra. Esta etapa deverá ser breve se já se tiver utilizado este eluente, ou um semelhante; contudo, poderá levar algum tempo caso o eluente seja consideravelmente diferente do anteriormente utilizado. No final de cada dia de operação, a coluna deve ser passada por eluente metanol/água para remover o par iónico presente na coluna. Se esta etapa não for realizada, corre-se o risco de o *PIC A* precipitar na coluna, provocando o seu entupimento. A pressão média de operação do HPLC nestas condições de operação ronda os 235 a 275 bar.

F.2.2. Preparação das soluções padrão e amostras

Os padrões de HPLC são obtidos a partir da preparação de uma solução padrão concentrada em DNF e TNF em MNB, procedendo-se posteriormente a diferentes diluições deste padrão em MNB para obter padrões de diferentes concentrações. Verificou-se que o MNB fornecido pela *Riedel deHaën* possuía pequenas quantidades de TNF, que representavam concentrações da ordem dos 5 a 7 ppm. Para evitar um erro sistemático na preparação das soluções padrão, o TNF foi removido através de uma extracção do MNB em NaOH, seguida de destilação. Este procedimento evidenciou a total remoção do TNF, purificando o MNB utilizado para a preparação dos padrões.

A) Preparação de padrões de DNF e TNF em MNB

1. Colocar o DNF e o TNF em caixas de *Petri* e secar na estufa, a 45 °C, durante 24 horas;
2. Tarar um frasco vazio (balança analítica);
3. Pesar as massas pretendidas de DNF e TNF para o frasco previamente pesado;
4. Adicionar aos nitrofenóis a massa de MNB destilado pretendida.

Preparado este padrão efectua-se diluições em MNB destilado, obtendo-se uma série de padrões menos concentrados em nitrofenóis. Na etapa seguinte é efectuada uma extracção alcalina dos nitrofenóis, para que estes possam ser analisados.

B) Extracção dos padrões e preparação das soluções a analisar

1. Pipetar 1 ml do padrão pretendido e 2 ml de NaOH (1 M) para um tubo de ensaio de centrífuga (com tampa);
2. Levá-lo a centrifugar durante cerca de 10 minutos (4500-5000 rpm);
3. Com ajuda da pipeta micrométrica, pipetar 1 ml da fase aquosa (amarela) para um balão volumétrico de 20 ml;
4. Adicionar 1 ml da solução padrão interno de fenol (ver secção C);
5. Acertar o pH a ≈ 7 recorrendo a ácido fosfórico 1 M. Para tal, com o conta-gotas colocar no balão volumétrico cerca de 10 a 11 gotas e um pouco de água ultra-pura, sem acertar definitivamente o volume do balão;
6. Agitar vigorosamente o balão e medir o pH com papel indicador. Se o pH ainda não for o pretendido adicionar um pouco mais de ácido fosfórico;
7. Perfazer o volume (20 ml) com água ultra-pura para cromatografia;
8. Filtrar a solução para um *vial* com um filtro de 0,45 μm .

C) Preparação da solução padrão interno

1. Pesar uma determinada massa de fenol;
2. Diluir numa dada quantidade de metanol;
3. Diluir esta solução em água ultra-pura.

Exemplo: Preparou-se uma solução de 90 898,6 ppm de fenol em metanol para ser utilizada como padrão interno. Para tal, utilizou-se 3,9546 g de fenol e 39,5510 g de metanol. De seguida diluiu-se esta solução 1:10 em água ultra-pura.

D) Preparação de amostras

1. Pipetar, para um tubo de ensaio de centrífuga com tampa, 1 ml da fase orgânica da mistura final da reacção de nitração e 2 ml de NaOH 1 M;
2. Executar os passos 2 até 8 da secção B).

Nota: Nas amostras onde a conversão de benzeno em MNB é baixa, na etapa de extracção as fases surgem invertidas, sendo necessário remover completamente a fase orgânica (fase superior e mais clara), com ajuda de uma agulha e seringa. Depois seguir o normal procedimento de preparação das amostras.

E) Análise de amostras

1. No computador:
 - a) seleccionar *Collect*
 - b) seleccionar *Collect Control*
 - c) no menu respeitante ao *HPLC KNAUER* seleccionar *Configure*
 - d) em *run name* escrever o nome do ficheiro, a respectiva descrição em *run memo* e o tempo de duração do cromatograma em *run duration*
 - e) fazer OK
 - f) no menu respeitante ao *HPLC KNAUER* fazer *Start*
2. Introduzir $\approx 100 \mu\text{l}$ de amostra no injector;
3. Num movimento rápido mudar o injector da posição *LOAD* para a posição *INJECT* e voltar à posição *LOAD*, o que leva à injeccção de amostra no sistema.

Nota: Entre a injeccção de diferentes amostras, lavar o injector várias vezes com metanol, ou uma mistura de metanol água, e retirar o seu conteúdo com a ajuda da seringa de purga. Lavar ainda o injector duas a três vezes com a própria amostra que se pretende analisar.

F.2.3. Calibração

A técnica de calibração da cromatografia líquida consiste em injectar amostras de soluções padrão para obter as áreas dos compostos a quantificar, i.e. DNF e TNF, normalizando-as através da área do padrão interno, i.e. o fenol. Nas Figuras F.4 e F.5 representam-se cromatogramas típicos de um padrão e uma amostra, respectivamente. É visível a semelhança entre os dois cromatogramas, à excepção de um pico relativo a compostos não retidos pela coluna que surge no caso da amostra real. Este pico corresponde essencialmente a benzeno que não reagiu e foi transferido para a fase aquosa durante a etapa de extracção na preparação das amostras. Nestes cromatogramas é possível observar a completa separação de todos os compostos presentes na amostra, sendo o tempo de retenção de cada um pré-identificado por soluções padrão individuais.

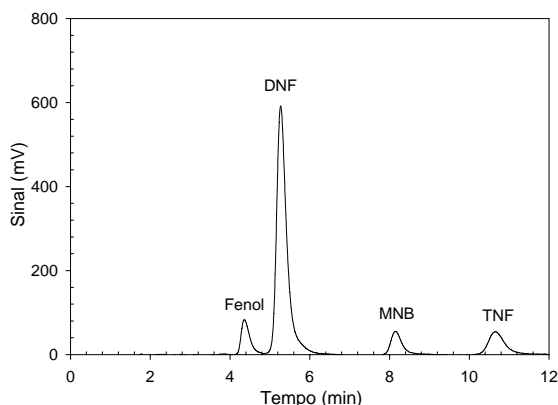


Figura F.4. Cromatograma de um padrão de HPLC.

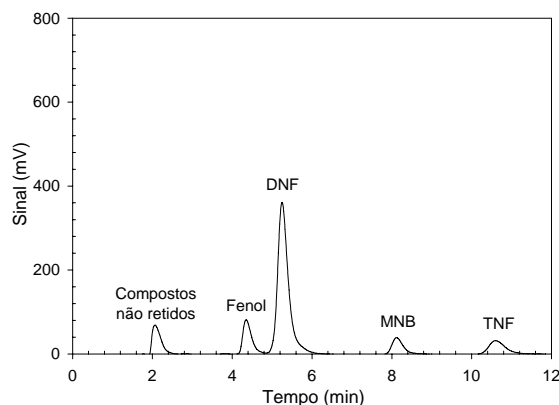


Figura F.5. Cromatograma de uma amostra de HPLC.

Nas Figuras F.6 e F.7 é apresentada a concentração de nitrofenóis em função da área normalizada obtida para o DNF e TNF, assim como as respectivas rectas de calibração. Nestas figuras pode-se observar que o coeficiente de correlação obtido é praticamente unitário, o que ilustra a linearidade e a precisão deste método. Na Tabela F.3 apresentam-se as áreas normalizadas dos picos de DNF e TNF em função do fenol, para cada um dos padrões preparados. Nesta tabela é ainda possível comparar os valores de concentração obtidos através das rectas de calibração (ppm_Cal) apresentadas nas Figuras F.6 e F.7 com os valores reais de concentração das soluções padrão, de onde se verifica que o erro relativo daí resultante é extremamente baixo. Cada padrão ou amostra é analisado até se obterem três valores concordantes, i.e., com um erro inferior a 4 % em relação à média.

Tabela F.3. Caracterização das soluções padrão de HPLC.

Padrão	DNF				TNF			
	$A_{\text{DNF}} / \text{Fenol}$	ppm	ppm_Cal	Erro (%)	$A_{\text{TNF}} / \text{Fenol}$	ppm	ppm_Cal	Erro (%)
1	1,6405	195,1	196,8	0,88	0,2385	42,1	41,6	1,32
2	3,2481	390,2	395,3	1,30	0,4870	84,2	84,5	0,31
3	5,3051	650,4	649,3	0,17	0,8161	140,4	141,3	0,70
4	6,3851	780,4	782,6	0,28	0,9824	168,4	170,1	0,97
5	8,0669	975,5	990,2	1,51	1,2176	210,5	210,7	0,08
6	0,3452	38,3	36,9	3,57	0,0481	8,3	8,6	4,74
7	0,7314	92,9	84,6	8,98	0,1032	20,1	18,2	9,37
8	9,4832	1170,6	1165,1	0,47	1,4603	252,6	252,6	0,00
9	11,8388	1463,3	1455,9	0,50	1,8181	315,8	314,5	0,42

A validade das calibrações é verificada diariamente, analisando para tal alguns padrões. Caso as condições da coluna se alterem, ou se tenha de proceder à utilização de um novo eluente, deve-se verificar a calibração e se necessário efectuar uma nova.

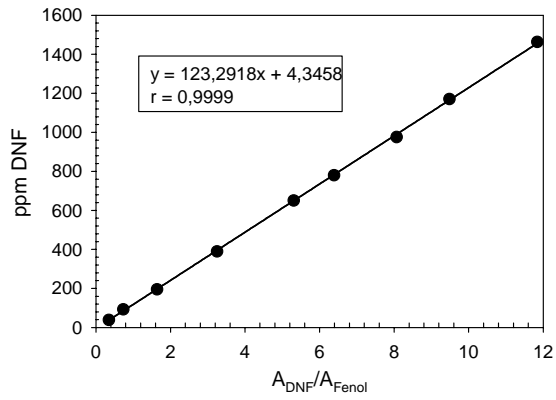


Figura F.6. Recta de calibração do DNF.

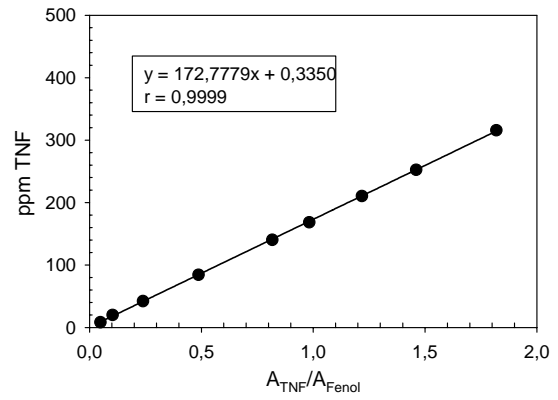


Figura F.7. Recta de calibração do TNF.

Apêndice G – Estimativa de propriedades físicas de compostos e de mistura

Neste apêndice é possível encontrar diversos modelos e correlações que permitem estimar as diversas propriedades físicas e de transporte necessárias à modelização do sistema de nitrção. Dada a especificidade do processo reaccional em causa, tentou-se recorrer, sempre que possível, a expressões válidas e desenvolvidas para a reacção de nitrção, em detrimento de expressões genéricas utilizadas em sistemas líquido-líquido.

G.1 Coeficiente de partição, H

Um parâmetro importante na determinação da velocidade global de reacção é a solubilidade dos compostos aromáticos na fase aquosa, calculada através do coeficiente de partição do benzeno na fase aquosa (H). De acordo com Cerfontain (1965), o coeficiente de partição de um composto aromático em ácido sulfúrico pode ser calculado por:

$$H = \frac{C_B^{aq}}{C_B^{org}} = e^{\frac{-\Delta G}{RT}}, \quad (\text{G.1})$$

onde ΔG é função da concentração do ácido sulfúrico, da diferença de pressão interna dos dois solventes imiscíveis e do volume molar do composto aromático (Zaldivar *et al.*, 1995). Em 1975, Hanson e Ismail verificaram que, para ácidos mistos industriais, a concentração do ácido nítrico afecta a solubilidade do aromático na fase aquosa, tendo por isso mesmo de ser contabilizada. Seguindo o trabalho de Cerfontain (1965) e Cerfontain e Telder (1965), ΔG foi empiricamente relacionada com a composição da fase aquosa da seguinte forma (Zaldivar *et al.*, 1995):

$$\Delta G = c_1 f(x_S) f(x_N) + c_2 - c_3 T, \quad (\text{G.2})$$

onde c_1 , c_2 e c_3 são constantes relativas a cada composto aromático (*vide* Tabela G.1) e $f(x_S)$ e $f(x_N)$ são funções polinomiais da fracção molar de ácido sulfúrico (x_S) e ácido nítrico (x_N), respectivamente.

$$f(x_S) = \sum_i d_i x_S^{i-1} \quad (\text{G.3})$$

$$f(x_N) = \sum_i b_i x_N^{i-1} \quad (\text{G.4})$$

Na Tabela G.1 são apresentados os valores de cada uma das constantes b_i e d_i relativas ao benzeno.

Tabela G.1 Constantes para o cálculo do coeficiente de distribuição do benzeno (Zaldivar *et al.*, 1995).

Constante	Valor
b_1	1,6042
b_2	-4,990
b_3	$2,23 \times 10^{-3}$
c_1	57,087
c_2	$-1,383 \times 10^3$
c_3	-5,198
d_1	167,001
d_2	6,0582
d_3	$-44,556 \times 10^{-2}$
d_4	$13,4011 \times 10^{-3}$
d_5	$-13,821 \times 10^{-5}$
d_6	$-5,9687 \times 10^{-7}$
d_7	$12,8762 \times 10^{-9}$

G.2 Massa molar, M

Na Tabela G.2 são apresentadas as massas molares relativas aos compostos envolvidos na reacção de nitração do benzeno.

Tabela G.2 Massas molares (Daubert e Danner, 1994).

Composto	Massa Molar, M_i (g mol^{-1})
Ácido nítrico, HNO_3	63,013
Ácido sulfúrico, H_2SO_4	98,079
Água, H_2O	18,015
Benzeno, C_6H_6	78,114
Mononitrobenzeno, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	123,111

G.3 Massa volúmica, ρ

G.3.1. Determinação da massa volúmica do composto i , ρ_i

Segundo Daubert e Danner (1994) a densidade molar de um composto líquido genérico i , d_{mi} , pode ser estimada em função da temperatura da seguinte forma:

$$d_{mi} = \frac{A_i}{B_i \left[1 + \left(\frac{T}{C_i} \right)^{D_i} \right]}, \quad (\text{G.5})$$

onde A_i , B_i , C_i e D_i são constantes indicadas na Tabela G.3. De realçar que d_{mi} representa uma densidade molar e não uma massa volúmica, ρ_i , a qual pode no entanto ser obtida por multiplicação pela massa molecular do respectivo composto:

$$\rho_i = d_{mi} M_i. \quad (\text{G.6})$$

Tabela G.3. Constantes para o cálculo da densidade molar (Daubert e Danner, 1994).

Composto	A	B	C	D
Ácido nítrico	1,5943	0,23110	520,00	0,19170
Ácido sulfúrico	0,83220	0,19356	925,00	0,28570
Água	4,9669	0,27788	647,13	0,18740
Benzeno	1,0312	0,2677	562,16	0,28180
Mononitrobenzeno	0,72599	0,24731	719,00	0,28570

G.3.2. Determinação da massa volúmica de uma determinada fase, ρ_{aq} e ρ_{org}

De acordo com Guenkel (1990), a massa volúmica de uma fase pode ser dada pelo inverso do somatório das fracções mássicas dos compostos que compõem essa fase, divididas pelas respectivas massas volúmicas:

$$\rho_{fase} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{w_i}{\rho_i}}. \quad (\text{G.7})$$

No caso da fase aquosa vem,

$$\rho_{aq} = \frac{1}{\frac{w_S}{\rho_S} + \frac{w_N}{\rho_N} + \frac{w_A}{\rho_A}} \quad (\text{G.8})$$

e para a fase orgânica:

$$\rho_{org} = \frac{1}{\frac{w_B}{\rho_B} + \frac{w_{MNB}}{\rho_{MNB}}}. \quad (\text{G.9})$$

G.3.3. Determinação da massa volúmica de uma mistura de fase aquosa e orgânica, ρ_{mix}

A massa volúmica de uma mistura contendo uma fase orgânica e uma fase aquosa pode ser estimada, de acordo com Uhl e Gray (1972), por:

$$\rho_{mix} = \rho_{org} \varepsilon_{org} + \rho_{aq} \varepsilon_{aq} \quad (G.10)$$

G.4 Tensão interfacial, σ

Devido ao comportamento marcadamente não ideal das misturas em causa, não é possível determinar a tensão interfacial entre o ácido misto e a fase orgânica (σ) através dos dados dos compostos puros ou de sistemas binários. Assim é necessário recorrer a expressões empíricas que correlacionem as tensões superficiais dos compostos puros (γ_i) para a obtenção da tensão interfacial das misturas (Zaldivar *et al.*, 1996).

G.4.1. Determinação da tensão superficial do composto i , γ_i

De acordo com Zaldivar *et al.* (1996), a tensão superficial de um determinado composto i pode ser determinada em função da temperatura segundo:

$$\gamma_i = A_i + B_i T + C_i T^2 \quad (G.11)$$

Para cada composto i as constantes A_i , B_i e C_i são indicadas na Tabela G.4.

Tabela G.4. Constantes para o cálculo da tensão superficial de cada composto (Zaldivar *et al.*, 1996).

Composto	A	B	C
Ácido nítrico	$8,39 \times 10^{-2}$	$-1,446 \times 10^{-4}$	0,0
Ácido sulfúrico	$7,81 \times 10^{-2}$	$-7,846 \times 10^{-5}$	0,0
Água	$9,77 \times 10^{-2}$	$-1,626 \times 10^{-5}$	$-2,35 \times 10^{-7}$
Benzeno	$6,65 \times 10^{-2}$	$-1,283 \times 10^{-4}$	0,0
Mononitrobenzeno	$7,91 \times 10^{-2}$	$-1,193 \times 10^{-4}$	0,0

G.4.2. Determinação da tensão superficial da fase orgânica, γ_{org}

Conhecida a tensão interfacial de cada um dos compostos, é possível estimar a tensão interfacial da fase orgânica, a partir da seguinte expressão (Zaldivar *et al.*, 1996):

$$\gamma_{org} = \sum_i^{B,MNB} w_i \gamma_i \quad (G.12)$$

Segundo Zaldivar *et al.* (1996), esta expressão permite obter estimativas da tensão superficial de misturas de tolueno e mononitrotolueno com desvios inferiores a 5 %, o que garante a aplicabilidade deste método de estimativa.

G.4.3. Determinação da tensão superficial da fase aquosa, γ_{aq}

A tensão superficial do ácido misto pode ser calculada pela Equação G.13 utilizando dados experimentais de água pura e de soluções de ácido nítrico e ácido sulfúrico a diferentes concentrações e temperaturas (Zaldivar *et al.*, 1996):

$$\gamma_{aq} = \sum_i^{A,N,S} w_i \gamma_i + \frac{1,64 \times 10^5 w_A w_N}{2RT} (\gamma_A - \gamma_N)^2 + \frac{7,14 \times 10^5 w_A w_S}{2RT} (\gamma_A - \gamma_S)^2. \quad (\text{G.13})$$

G.4.4. Determinação da tensão interfacial entre a fase aquosa e a fase orgânica, σ

Conhecidas as tensões superficiais de ambas as fases, é possível estimar a tensão interfacial do sistema, recorrendo à seguinte expressão (Zaldivar *et al.*, 1996):

$$\sigma = \gamma_{aq} + \gamma_{org} - 2\Phi \sqrt{\gamma_{aq} \gamma_{org}}, \quad (\text{G.14})$$

sendo Φ um parâmetro de interação, que para o sistema em causa é definido da seguinte forma:

$$\Phi = 0,739w_B + 0,805w_{MNB}. \quad (\text{G.15})$$

G.5 Viscosidade, μ

A viscosidade de cada uma das fases pode ser determinada a partir de expressões que relacionam a viscosidade de cada componente puro com a sua composição nessa fase. Para tal, é necessário conhecer as viscosidades e as fracções mássicas de cada componente.

G.5.1. Determinação da viscosidade do composto i , μ_i

De acordo com Daubert e Danner (1994), a viscosidade de um determinado composto líquido pode ser obtida pela seguinte expressão:

$$\mu_i = \exp \left[A_i + \frac{B_i}{T} + C_i \ln(T) + D_i T^{E_i} \right]. \quad (\text{G.16})$$

Na Tabela G.5 são indicadas as constantes A_i a E_i para cada composto i puro.

Tabela G.5. Constantes para o cálculo da viscosidade de cada composto (Daubert e Danner, 1994).

Composto	A	B	C	D	E
Ácido nítrico	-28,886	1,9400x10 ³	2,6780	0	0
Ácido sulfúrico	-179,84	1,0694x10 ⁴	24,611	0	0
Água	-52,843	3,7036x10 ³	5,8660	-5,879x10 ⁻²⁹	10,0
Benzeno	6,7640	3,3640x10 ²	-2,6870	0	0
Mononitrobenzeno	-34,557	2,6113x10 ³	3,4283	0	0

G.5.2. Determinação da viscosidade da fase orgânica, μ_{org}

Segundo Zaldivar *et al.* (1995), a viscosidade de uma mistura de líquidos, neste caso orgânicos, pode ser determinada pela seguinte expressão:

$$\log \mu_{org} = \sum_i^{B,MNB} w_i \log(\mu_i). \quad (G.17)$$

G.5.3. Determinação da viscosidade da fase aquosa, μ_{aq}

À semelhança da determinação da viscosidade da fase orgânica, a viscosidade da fase aquosa pode ser definida por:

$$\log \mu_{aq} = \sum_i^{A,N,S} w_i \log(\mu_i). \quad (G.18)$$

Todavia, segundo Zaldivar *et al.* (1995), a viscosidade do ácido misto deverá ser corrigida através da seguinte expressão polinomial que foi ajustada com base em resultados experimentais:

$$\mu_{aq \text{ corrigida}} = (9,676 - 2,516\mu_{aq}10^3 + 0,315\mu_{aq}^210^6)10^{-3}. \quad (G.19)$$

G.5.4. Determinação da viscosidade da mistura, μ_{mix}

Se se pretender estimar a viscosidade da mistura orgânica/aquosa, dever-se-á recorrer à expressão sugerida por Uhl e Gray (1972) para misturas líquido-líquido válida para ε_{aq} superior a 40 %:

$$\mu_{mix} = \frac{\mu_{aq}}{\varepsilon_{aq}} \left(1 + \frac{6,0\varepsilon_{org}\mu_{org}}{\mu_{aq} + \mu_{org}} \right). \quad (G.20)$$

G.6. Volume molar do benzeno, V_b

De acordo com Reid *et al.* (1988), o valor experimental do volume molar do benzeno à temperatura normal de ebulição, V_b , é de $96,5 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$.

G.7 Nomenclatura

d_{mi}	densidade molar do composto i , kmol m^{-3}
ΔG	Energia livre de Gibbs, J mol^{-1}
H	coeficiente de partição
M_i	massa molar do composto i , kmol m^{-3}
R	constante dos gases perfeitos, $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
T	temperatura, K
w_i	fracção mássica do componente i

Símbolos gregos

ε_{aq}	fracção volumétrica da fase aquosa
ε_{org}	fracção volumétrica da fase orgânica
γ_{aq}	tensão superficial da fase aquosa, N m ⁻¹
γ_i	tensão superficial do composto <i>i</i> , N m ⁻¹
γ_{org}	tensão superficial da fase orgânica, N m ⁻¹
μ_{aq}	viscosidade da fase aquosa, Pa s
$\mu_{aq\ corrigida}$	viscosidade da fase aquosa corrigida para o caso do ácido misto, Pa s
μ_i	viscosidade do composto <i>i</i> puro, Pa s
μ_{mix}	viscosidade da mistura, Pa s
μ_{org}	viscosidade da fase orgânica, Pa s
ρ_{aq}	massa volúmica da fase aquosa, kg m ⁻³
ρ_i	massa volúmica do composto <i>i</i> , kg m ⁻³
ρ_{mix}	massa volúmica da mistura, kg m ⁻³
ρ_{org}	massa volúmica da fase orgânica, kg m ⁻³
σ	tensão interfacial, N m ⁻¹

Índices inferiores

<i>A</i>	água
<i>B</i>	benzeno
<i>MNB</i>	mononitrobenzeno
<i>N</i>	ácido nítrico
<i>S</i>	ácido sulfúrico

G.8. Referências

- Cerfontain, H. (1965). Solubility of aromatic hydrocarbons in aqueous sulfuric acid. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 84, 491-502.
- Cerfontain, H. e Telder, A. (1965). The solubility of toluene and benzene in concentrated aqueous sulfuric acid; implications to the kinetics of aromatic sulfonation. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 84, 545-550.
- Daubert, T. E. e Danner, R. P. (1994). Physical and thermodynamic properties of pure chemicals – Data Compilation. *Taylor & Francis*, Pennsylvania.
- Guenkel, A. (1990). Physical property manual for nitrobenzene plants. *Noram*.

- Hanson, C. e Ismail, H. A. M. (1975). Solubility and distribution data for benzene and toluene between aqueous and organic phases. *Journal of applied Chemistry and Biotechnology*, 25, 319-315.
- Reid, R. C., Prausnitz, J. M. e Poling, B. E. (1988). The properties of gases and liquids. 4th Ed. *McGraw-Hill International Editions*, New York.
- Uhl, V. W. e Gray, J. B. (1972). Mixing – theory and practice. Vol. II, 2nd Ed., *New York Academic Press*, New York.
- Zaldivar, J. M., Molga, E., Alós, M. A., Hernández, H. & Westerterp, K. R. (1995). Aromatic nitrations by mixed acid. Slow liquid-liquid reaction regime. *Chemical Engineering and Processing*, 34, 543-559.
- Zaldivar, J. M., Molga, E., Alós, M. A., Hernández, H. & Westerterp, K. R. (1996). Aromatic nitrations by mixed acid. Fast liquid-liquid reaction regime. *Chemical Engineering and Processing*, 35(2), 91-105.

Apêndice H – Condições operatórias e resultados obtidos nos ensaios piloto

Nas Tabelas H.1 e H.2 apresentam-se as condições operatórias utilizadas e os resultados obtidos nos ensaios piloto relativos ao Conjunto 1 e Conjunto 2 da Tabela 8.1, respectivamente.

As fracções mássicas de MNB apresentadas referem-se aos valores finais já depois de efectuados todos os cálculos relativos à remoção do excesso estequiométrico de benzeno da amostra analisada por cromatografia gasosa (GC).

Na gama de conversões de benzeno muito próximas do máximo, aconteceu em alguns ensaios obterem-se valores de MNB após a subtracção do excesso molar que ultrapassam os 100 %. Isto poder-se-á dever ao facto de existir um erro de cerca de 5 % associado ao método de determinação por cromatografia gasosa, como foi indicado no Apêndice F, ou à existência de uma qualquer perturbação durante o processo de recolha de amostras. Nestes casos os valores não foram considerados para efeitos de modelização.

As concentrações de DNF e TNF indicadas referem-se à quantidade determinada por HPLC, apresentada em mg de nitrofenóis por kg de MNB produzido na reacção.

Em alguns ensaios não foi possível quantificar todos os parâmetros devido a problemas com algum dos métodos analíticos ou à destruição involuntária da amostra a analisar. Esta situação explica o não preenchimento de alguns valores nas tabelas.

Tabela H.1. Condições operatórias e resultados obtidos para os ensaios piloto relativos ao Conjunto 1.

Experiência	Amostra	T _{Ácido Misto} (°C)	T _{Nitração} (°C)	F _B /F _N	N (rpm)	a (m ² m ⁻³)	τ (min)	HNO ₃ (%)	H ₂ SO ₄ (%)	MNB (%)	DNF (mg/kg MNB)	TNF (mg/kg MNB)
Nitr015	A4	92,1	110,4	1,07	713		2,01	5,302	57,814	67,74	733	75
	A5	92,7	117,4	1,07	839		2,01	5,302	57,802	74,65	967	126
Nitr016	A1	90,2	86,2	1,15	394	603	2,01	5,058	58,546	21,85	152	0
	A2	90,2	91,0	1,15	496	1904	2,01	5,071	58,477	38,18	257	24
	A3	90,2	99,3	1,15	598	4862	2,01	5,053	58,619	57,22	461	39
	A4	90,2	109,0	1,15	695	10846	2,01			74,81	626	56
	A5	90,2	114,1	1,15	797	16951	2,01	5,071	58,476	81,60	764	75
	A6	90,2	117,2	1,15	870	20552	2,01	5,173	58,336	83,97	881	96
Nitr017	A1	84,8	80,1	1,10	398	580	1,99	5,326	57,890	18,03	147	0
	A2	84,8	85,1	1,10	506	1908	1,99	5,305	57,853	31,67	224	9
	A3	84,8	93,2	1,10	611	4968	1,99	5,295	57,933	52,58	375	20
	A4	84,8	102,0	1,10	704	9634	1,99	5,273	58,043	66,87	551	29
	A5	84,8	107,7	1,10	790	15039	1,99	5,271	58,109	74,32	692	37
	A6	84,8	111,8	1,10	885	19924	1,99	5,292	58,099	79,26	815	49
Nitr018	A1	96,1	92,3	1,11	405	907	1,99	5,284	58,353	38,19	188	29
	A2	96,1	97,5	1,11	503	2141	1,99	5,263	58,376	48,98	294	39
	A3	96,1	105,7	1,11	586	4583	1,99	5,281	58,478	64,01	496	72
	A4	96,1	113,7	1,11	692	10378	1,99	5,287	58,342	74,17	755	108
	A5	96,1	118,7	1,11	800	16176	1,99	5,289	58,369	80,02	907	128
Nitr019	A1	99,7	94,6	0,96	398	702	1,99	5,713	57,467	33,03	241	29
	A2	99,7	99,0	0,96	503	1948	1,99	5,595	57,659	42,51	368	48
	A3	99,7	105,7	0,96	605	4724	1,99	5,621	57,584	53,36	537	81
	A4	99,7	112,5	0,96	698	9117	1,99	5,720	57,409	67,95	704	130
	A5	99,7	118,1	0,96	798	15655	1,99			74,68	884	188
	A6	99,7	121,7	0,96	895	19647	1,99	5,635	57,523	78,23	995	220
Nitr020	A1	89,5	85,7	0,98	395	609	1,98	5,587	57,790	25,60	166	0
	A2	89,5	89,7	0,98	508	1968	1,98	5,651	57,577	34,09	275	19
	A3	89,5	94,8	0,98	600	4115	1,98	5,610	57,722	47,70	380	38
	A4	89,5	102,8	0,98	706	8623	1,98	5,603	57,774	60,96	571	54
	A5	89,5	109,3	0,98	810	15004	1,98	5,549	57,784	69,16	767	76
	A6	89,5	113,2	0,98	911	20157	1,98	5,630	57,686	75,55	890	97
Nitr021	A1	93,4	88,4	1,07	406	964	1,98	5,667	57,685	22,52	213	0
	A2	94,6	93,2	1,07	505	2329	1,98	5,498	57,974	33,61	255	33
	A3	95,1	98,8	1,07	600	4792	1,98	5,495	58,012	44,52	373	46
	A4	95,4	104,1	1,07	693	9005	1,98	5,519	57,929	58,07	518	65
Nitr022	A1	92,5	102,8	1,07	786	12921	1,98	5,633	57,544	57,55	531	46
	A2	93,8	111,8	1,07	898	19097	1,98	5,593	57,666	71,20	680	74
	A3	94,2	116,4	1,07	987	24314	1,98	5,574	57,625	75,95	836	105
	A4	94,6	119,7	1,07	1106	27869	1,98	5,571	57,799	80,29	979	127
	A5	94,7	121,6	1,07	1195	30915	1,98	5,548	57,714	80,14	1009	138
	A6	95,0	124,8	1,07	1393	33385	1,98	5,590	57,761	85,58	1155	161
	A7											
Nitr023	A1	91,0	115,0	1,09	1005	623	1,99	5,024	58,643	78,01	835	85
	A2	91,9	118,3	1,09	1108	3959	1,98	4,959	58,710	80,09	931	101
	A3	92,4	120,8	1,09	1198	13760	1,98	4,995	58,620	82,24	1014	120
	A4	92,5	123,7	1,09	1313	22969	1,98	5,010	58,558	84,95	1072	138
	A5	92,6	124,2	1,09	1443	28083	1,98	5,005	58,582	86,58	1119	135
	A6	92,8	125,0	1,09	1700	30810	1,98	4,966	58,690	87,24	1125	139
Nitr024	A1	81,0	99,1	1,09	858	14738	1,98	4,967	58,823	62,95	472	27
	A2	81,5	104,1	1,09	960	17615	1,98	4,993	58,822	69,87	585	33
	A3	81,5	107,6	1,09	1064	23567	1,97	4,979	58,732	74,50	674	38
	A4	81,4	110,1	1,09	1154	26689	1,97	4,974	58,691	77,81	694	39
	A5	81,2	111,7	1,09	1233	28402	1,97	4,947	58,690	79,13	759	42
	A6	81,4	114,3	1,09	1381	30987	1,97	4,965	58,681	81,53	882	53
Nitr025	A1	88,1	85,2	1,09	396	693	2,00	5,061	57,621	19,58	138	0
	A2	89,1	94,3	1,07	595	3743	1,99	5,123	58,336	38,89	365	36
	A3	88,9	106,7	1,07	805	12854	1,99	5,126	58,317	68,07	623	53
	A4	89,0	114,8	1,07	998	22713	1,98	5,076	58,388	77,91	850	78
	A5	89,5	119,3	1,07	1194	28391	1,98	5,086	58,357	81,38	1010	103
	A6	89,7	121,2	1,07	1342	30934	1,98	5,097	58,352	84,40	1059	110
Nitr026	A1	100,6	96,2	1,07	394	625	2,01	5,013	58,454	24,91	269	52
	A2	101,8	104,9	1,07	594	3972	2,00	5,039	58,294	45,35	470	82
	A3	102,6	118,9	1,07	809	13789	1,99	4,974	58,528	74,76	853	173
	A4	102,6	126,1	1,07	1005	23000	1,99			80,41	1107	251
	A5	102,8	129,8	1,07	1186	28112	1,99	4,977	58,398	84,29	1231	284
	A6	103,0	132,7	1,07	1390	30834	1,99	4,945	58,532	87,50	1357	327
	A7	103,2	135,3	1,07	1700	33363	1,99	4,984	58,445	89,37	1452	349

Tabela H.2. Condições operatórias e resultados obtidos para os ensaios piloto relativos ao Conjunto 2.

Experiência	Amostra	T _{Ácido Misto} (°C)	T _{Nitração} (°C)	F _B /F _N	N (rpm)	a (m ² m ⁻³)	τ (min)	HNO ₃ (%)	H ₂ SO ₄ (%)	MNB (%)	DNF (mg/kg MNB)	TNF (mg/kg MNB)
Nitr030	A1	91,44	123,95	0,98	1217	29890	2,06	5,273	61,584	85,80	1047	456
	A2	90,08	123,21	1,04	1217	22064	2,21	5,513	58,775	90,62	988	249
	A3	92,65	123,86	1,10	1217	28315	2,05	4,594	63,486	97,09	894	356
	A4	92,74	123,53	1,16	1217	33392	2,03	4,435	62,267	91,74	703	263
	A5	93,14	122,86	1,24	1217	28819	2,04	4,183	64,216	107,09	791	268
Nitr031	A1	90,63	125,42	0,99	1216	29852	2,01	5,082	62,145	87,67	1211	481
	A2	91,26	126,53	1,02	1216	30368	2,02	4,881	62,790	88,34	1187	535
	A3	85,85	128,41	1,05	1216	27796	2,31	5,245	68,905	94,60	1041	1211
	A4	91,79	127,20	1,06	1216	30147	2,01	4,755	62,801	90,94	1509	638
	A5	92,78	127,84	1,10	1216	28876	2,02	4,588	63,160	92,17	1714	613
	A6	93,05	127,85	1,14	1216	28487	2,02	4,442	63,466	96,76	1332	433
Nitr032	A1	92,04	124,92	1,00	1217	29423	2,01	5,076	61,745	91,39	1050	501
	A2	92,57	126,02	1,02	1217	29513	2,00	5,061	61,772	94,35	1205	585
	A3	92,64	126,76	1,05	1217	24328	1,99	5,072	61,741	92,62	990	463
	A4	92,60	127,20	1,06	1211	30129	1,98	4,898	61,897	95,07	948	441
	A5	92,84	128,25	1,12	1211	29145	1,97	5,000	61,818	95,01	1323	540
	A6	92,57	128,61	1,15	1211	31405	1,96	5,034	61,782	92,83	845	347
	A7	92,87	128,98	1,17	1211		1,96	4,626	62,186	106,82	663	260
Nitr033	A1	80,55	119,30	0,99	1208	29906	2,00	5,052	62,810	85,84	1410	436
	A2	80,83	119,33	1,03	1208	29925	2,00	4,849	63,321	88,14	1095	305
	A3	81,27	119,34	1,07	1208	29737	2,01	4,650	63,747	89,42	1112	268
	A4	81,26	119,35	1,13	1203	29660	2,01	4,516	64,004	91,58	1163	228
	A5	81,71	119,03	1,19	1203	29063	2,02	4,255	64,415	94,30	1039	156
Nitr034	A1	77,72	116,37	0,99	1218	29764	2,00	5,154	62,278	87,54	1140	226
	A2	78,19	117,95	1,03	1218	29500	2,00	4,980	62,796	88,14	1076	237
	A3	77,83	118,20	1,06	1218	30535	1,98	5,072	62,386	87,70	1154	237
	A4	78,16	118,23	1,10	1218	31790	1,98	4,988	62,490	89,34	1253	238
	A5	77,91	118,64	1,14	1221	32946	1,97	4,998	62,516	90,65	1280	225
	A6	78,14	118,74	1,16	1221	33835	1,96	5,057	62,413	91,90	1275	212
Nitr035	A1	69,94	111,17	0,94	1216	29430	1,99	5,097	62,389	92,43	1047	143
	A2	70,69	112,22	0,98	1208	28527	2,00	4,922	62,680	92,98	1077	134
	A3	70,52	111,86	1,01	1208	30137	2,01	4,839	62,718	97,65	1037	109
	A4	69,28	110,77	1,05	1203	29708	2,02	4,592	62,980	95,62	900	66
	A5	69,64	110,66	1,13	1203	29035	2,02	4,364	63,388	99,21	882	45
Nitr036	A1	69,17	111,11	0,96	1218	28064	2,00	5,143	62,205	93,66	799	91
	A2	69,52	113,20	0,99	1218	29018	1,99	5,192	62,156	93,24	1068	112
	A3	70,11	114,50	1,03	1211	31024	1,98	5,219	61,594	93,51	1184	110
	A4	70,05	115,96	1,07	1220	31853	1,97	5,179	61,691	95,55	1084	99
	A5	70,13	117,16	1,11	1220	32746	1,96	5,165	61,622	96,63	1179	95
	A6	69,82	118,04	1,15	1220	33529	1,94	5,105	61,823	97,94	1239	82
Nitr037	A1	69,53	111,95	1,20	1216	31865	3,81	4,724	61,924	99,32	973	46
	A2	71,18	113,69	1,25	1216	31955	3,78	4,690	62,052	104,63	1040	51
	A3	71,06	114,28	1,30	1228	33447	3,76	4,722	62,049	103,21	925	42
	A4	70,87	114,38	1,16	1217	29659	3,79	4,729	62,043	102,85	976	59
	A5	71,37	113,46	1,06	1217	28294	3,83	4,722	62,062	100,24	928	84
Nitr038 ^a	A1	79,23	124,61	1,05	1233	40164	2,00	6,040	60,661	89,23	1172	370
	A2	79,82	122,58	1,01	1236	36791	2,00	6,058	60,647	87,85	1114	382
	A3	80,29	124,03	1,06	1236	39385	1,99	6,091	60,549	88,86	1097	361
	A4	80,38	124,36	1,09	1236	40781	1,98	6,067	60,508	89,95	1138	374
	A5	80,47	125,03	1,12	1236	40751	1,97	6,028	60,588	91,23	1146	366
Nitr039 ^a	A1	69,46	106,97	1,01	1220	35944	2,01	6,112	59,706	78,56	822	101
	A2	70,02	107,32	1,04	1220	36496	2,00	6,172	59,570	79,61	824	92
	A3	68,95	108,14	1,08	1220	39188	1,99	6,133	59,348	80,71	847	88
	A4	69,25	108,38	1,12	1218	38408	1,98	6,105	59,342	81,99	805	85
	A5	69,20	109,30	1,14	1224	41368	1,97	6,125	59,289	84,07	804	82
	A6	69,26	110,05	1,18	1224	44362	1,96	6,118	59,445	87,21	826	79
Nitr040	A1	78,29	99,51	0,94	1213	22385	2,01	2,831	66,217	92,47	646	40
	A2	79,10	101,87	0,97	1213	22887	2,00	2,858	66,202	93,34	663	32
	A3	79,28	103,44	1,03	1208	23234	1,99	2,835	66,106	94,95	656	26
	A4	79,62	105,20	1,14	1208	22141	1,98	2,831	66,121	98,44	636	18
	A5	79,61	105,90	1,20	1208	23774	1,97	2,818	66,140	99,95	495	12

^a Ensaio realizado com duas peças de suporte das chicanas soltas; devido a isso as pás do agitador dobraram, pelo que este ensaio não foi considerado para efeitos de modelização.

Em alguns casos, os valores de MNB indicados poderão ultrapassar, ainda que ligeiramente, os 100 %, o que em parte pode ser justificado pelos erros associados aos métodos analíticos quantitativos envolvidos.

Tabela H.2. Condições operatórias e resultados obtidos para os ensaios piloto relativos ao Conjunto 2 (Cont.).

Experiência	Amostra	T _{Ácido Misto} (°C)	T _{Nitração} (°C)	F _B /F _N	N (rpm)	a (m ² m ⁻³)	τ (min)	HNO ₃ (%)	H ₂ SO ₄ (%)	MNB (%)	DNF (mg/kg MNB)	TNF (mg/kg MNB)
Nitr041	A1	74,43	97,87	1,02	1214	23017	2,00	2,835	66,579	93,26	561	25
	A2	74,99	98,56	1,04	1218	23231	2,00	2,787	66,599	94,12	582	21
	A3	73,80	99,29	1,10	1218	23488	1,99	2,813	66,453	96,90	532	15
	A4	75,27	99,80	1,16	1216	23701	1,98	2,794	66,469	99,61	496	14
	A5	73,03	100,24	1,20	1216	24076	1,97	2,847	66,066	100,27	458	8
	A6	75,52	100,33	1,25	1213		1,97	2,851	65,942	101,23	418	vestígios
Nitr042 ^b	A1	70,85	111,44	1,01	1214	30213	5,98	4,925	61,886	96,38	959	116
	A2	71,02	117,96	1,06	1212	31783	5,93	5,040	61,675	99,47	1011	128
	A3	70,12	118,09	1,12	1212	33129	5,89	4,948	61,816	101,08	1081	135
	A4	68,44	116,37	1,19	1212	35250	5,85	4,939	61,944	101,83	1038	100
	A5	69,93	117,37	1,25	1212	35830	5,81	4,960	61,839	102,56	1045	95
	A6	70,74	117,49	1,04	1212	31388	5,94	4,998	61,741	98,53	1108	181
Nitr043	A1	83,19	118,74	1,46	1212	37134	5,81	4,682	63,397	104,23	901	28
	A2	84,95	122,25	1,26	1208	32570	5,93	4,644	63,438	102,58	1050	124
	A3	86,18	123,77	1,03	1208	29558	6,06	4,781	63,197	95,43	1098	453
	A4	84,67	124,62	0,93	1206	30384	3,98	5,311	62,421	94,49	1031	807
	A5	83,40	125,27	1,06	1215	33391	3,92	5,316	62,372	95,09	1149	572
	A6	83,95	128,22	1,19	1215	37264	3,86	5,305	62,386	100,50	1225	395
	A7	84,32	126,00	1,03	1215	33003	3,93	5,324	62,349	94,00	1107	624
Nitr044	A1	73,26	116,58	1,03	1224	38969	1,98	6,278	58,073	86,55	952	111
	A2	73,89	115,93	0,96	1219	34446	1,99	6,182	58,173	82,28	978	120
	A3	74,34	117,88	1,08	1219	41224	1,95	6,301	57,979	85,67	1005	113
	A4	67,36	114,48	1,08	1213	40853	1,95	6,307	58,041	85,87	983	79
	A5	67,84	114,79	1,15	1213	34401	1,93	6,302	57,985	87,86	942	73
	A6	67,97	112,38	1,02	1213	38240	1,96	6,387	57,793	84,14	951	76
Nitr045	A1	79,49	99,71	1,05	1210	22472	2,00	2,646	65,348	92,64	573	0
	A2	79,39	101,64	1,10	1210		1,99	2,620	65,271	95,52	561	0
	A3	79,65	102,54	1,18	1205	23168	1,98	2,606	65,193	97,75	494	0
	A4	71,56	94,29	1,18	1205	22633	1,98	2,613	65,047	94,63	391	0
	A5	70,41	93,14	1,11	1205	22457	1,99	2,637	65,015	92,65	417	0
	A6	72,62	92,79	1,05	1205	22199	2,00	2,642	64,984	91,17	410	0
Nitr046	A1	90,40	128,46	1,00	1219	30240	1,98	5,086	61,311	91,70	1269	377
	A2	90,99	131,18	1,06	1212	30363	1,96	5,135	61,311	94,57	1316	380
	A3	91,32	133,38	1,15	1212	25572	1,94	5,119	61,282	97,77	1296	307
	A4	91,21	132,77	1,12	1207		1,95	5,258	61,061			
	A5	91,72	128,86	1,12	1207		1,97	5,218	59,658	92,04	1251	265
	A6	91,86	128,76	1,18	1207		1,95	5,239	59,601			
Nitr047	A1	81,28	122,24	1,03	1221	32477	1,98	5,206	59,837	90,37	1219	165
	A2	81,93	122,06	1,09	1221	32421	1,97	5,208	59,873	93,97	1147	132
	A3	82,11	123,56	1,17	1221	34519	1,94	5,157	59,938	94,66	1178	120
	A4	74,48	117,83	1,17	1218	33068	1,94	5,233	60,252	93,37	1005	57
	A5	74,47	116,87	1,09	1218	32112	1,95	5,217	59,894	94,50	1022	62
	A6	74,08	116,17	1,04	1218	30820	1,96	5,206	59,903	91,33	989	64
	A7	73,86	115,48	1,00	1218	30086	1,97	5,185	59,799	88,93	938	66
Nitr048	A1	78,92	125,77	0,98	1217	33726	1,99	6,175	59,977	87,65	1242	403
	A2	79,94	126,66	1,04	1212	40286	1,98	6,165	60,028	90,61	1205	379
	A3	80,38	129,45	1,16	1212	49313	1,95	6,186	59,980	95,02	1202	341
	A4	73,70	126,14	1,15	1213	53840	1,94	6,259	59,881	94,07	1157	221
	A5	74,06	127,02	1,21	1209	58044	1,93	6,193	59,942	97,47	1203	227
	A6	76,12	125,65	1,02	1209	39498	1,98	6,114	60,127	91,11	1196	430
Nitr049	A1	78,43	120,13	1,08	1209	31714	3,94	5,065	60,344	92,25	1111	173
	A2	79,89	119,67	1,12	1209	32932	3,92	5,134	60,248	93,02	1046	156
	A3	80,48	120,99	1,20	1223	34294	3,89	5,059	60,351	99,18	942	115
	A4	80,82	120,18	1,05	1223	30567	3,94	5,062	60,347	90,81	1101	221
	A5	65,55	110,56	1,04	1208	30894	3,94	5,234	60,082	92,30	945	87
	A6	66,20	110,61	1,13	1208	33382	3,89	5,208	60,121	94,60	859	67
	A7	66,14	110,98	1,23	1208	24611	3,85	5,140	60,115	96,63	841	53
	A8	65,51	109,81	1,30	1211	38862	3,82	5,108	60,207	95,19	714	30
Nitr050	A1	74,26	112,86	1,08	1208	31972	5,95	5,199	59,752	95,78	1020	139
	A2	75,85	114,61	1,15	1208		5,93	5,070	60,067	95,38	908	109
	A3	76,74	115,23	1,32	1212	38711	5,82	5,083	60,102	88,78	805	66
	A4	76,98	115,35	1,46	1212	41846	5,74	5,039	60,162	100,40	789	63
	A5	64,09	107,15	1,46	1212	43130	5,74	5,081	60,104	96,65	663	27
	A6	64,37	105,40	1,37	1209	38534	5,77	5,059	60,039	94,28	626	35
	A7	63,85	100,21	1,19	1209	32947	5,90	5,171	59,708	85,73	612	22
	A8	57,83	97,38	1,42	1209	40259	5,76	5,093	59,849	79,74	474	18

^b Ensaio realizado com o agitador de 4 Pás devido a avaria do agitador de 2 Pás; Apenas a amostra A1 foi realizada com o agitador de 2 Pás. Por este motivo, este ensaio não foi considerado para efeitos de modelização.

Apêndice I – Métodos disponíveis para a construção de modelos lineares

Os métodos disponíveis para efectuar a selecção de variáveis a incluir nos modelos de regressão linear multivariável são aqui sucintamente descritos, sendo dada ênfase às características e mais valias de cada um deles.

I.1. Avaliação de todos os modelos possíveis

Este método, como o próprio nome indica, avalia todas as equações de regressão possíveis de estabelecer com um determinado número de variáveis independentes disponíveis. Esta técnica é obviamente pesada e consumidora em termos de tempo de computação uma vez que, para um número de variáveis q , requer a formulação e ajuste de 2^q equações. Apesar do método avaliar todas as equações possíveis, isso não constitui por si só factor de adopção. De facto, caso fosse feita à partida uma análise criteriosa, certas equações poderiam ser preteridas de imediato sem consequências para a obtenção do modelo final e daí resultar um menor volume de cálculos (Draper e Smith, 1966). No entanto, com a crescente disponibilidade de meios computacionais, cada vez mais rápidos e eficazes, este método exaustivo poderá em alguns casos ser utilizado, sem que daí decorram longos tempos de computação.

I.2. Método de eliminação regressivo (*backward*)

Este processo apresenta vantagens relativamente ao anterior, no sentido em que, para um determinado número de variáveis, permite identificar a equação mais adequada de acordo com os critérios de qualidade estabelecidos, em vez de utilizar todas as equações possíveis (Draper e Smith, 1966). O procedimento básico consiste em numa primeira fase incluir no modelo todos os potenciais regressores. Posteriormente, vão-se retirando do modelo, uma a uma, as variáveis cuja presença não contribua para explicar numa proporção significativa a variação total da variável dependente, removendo-se aquela que menos contribui e reajustando os restantes coeficientes parciais de regressão (Chatterjee e Price, 1991; Guimarães e Cabral, 1997). O critério normalmente utilizado para analisar a significância é o teste F (Draper e Smith, 1966) ou o t -student (Chatterjee e Price, 1991). Desta forma, surge a necessidade de apenas ajustar um número máximo de equações igual ao número de possíveis regressores. Assim, este método é muito menos moroso que o anterior, embora possua a desvantagem de após a remoção de uma determinada variável ela não poder voltar a ser incluída no modelo, mesmo que à posteriori se verifique a sua utilidade. O facto do método se iniciar com todos os potenciais regressores pode originar problemas de colineariedade que são difíceis de solucionar.

I.3. Método de eliminação progressivo (*forward*)

Este método é em tudo semelhante ao anterior, embora funcione no sentido oposto. Assim, começa-se por considerar no modelo o regressor mais significativo, o qual de entre todos os regressores melhor explica a variação total da variável dependente. Se nenhum dos regressores for significativo, o método termina sem que se estabeleça qualquer modelo (Guimarães e Cabral, 1997). Tendo sido seleccionado um regressor, no passo seguinte avaliam-se modelos de regressão linear dupla que associem a este regressor, como variáveis independentes, os potenciais regressores ainda não incluídos. A este processo está inerente a reestimação dos parâmetros já calculados no passo anterior. O método repete-se até que o potencial regressor a incluir no modelo não introduza mais nenhuma explicação significativa da variação total, ou todos os potenciais regressores tenham sido considerados (Guimarães e Cabral, 1997). No geral, esta é uma boa técnica embora, à semelhança do método anterior, uma vez considerado um regressor não seja permitida a sua remoção, mesmo que após a introdução de regressores subsequentes se verifique que a sua significância é reduzida. Este problema é ultrapassado com os métodos passo-a-passo (*stepwise*) descritos na secção seguinte.

I.4. Métodos de regressão passo-a-passo (*stepwise*)

Esta técnica é aplicada em conjugação com o método regressivo ou progressivo e consiste em avaliar a cada passo todos os regressores quer já estejam incluídos no modelo, quer tenham sido excluídos, permitindo de novo a cada passo a sua inclusão ou exclusão. Assim, no modelo de regressão passo-a-passo progressivo (*forward stepwise*), pode acontecer que um regressor inicialmente incorporado no modelo se torne supérfluo, em consequência da entrada de outros regressores, enquanto que no caso do *backward stepwise*, um regressor inicialmente excluído se pode tornar mais tarde útil, devido à exclusão de outros regressores (Guimarães e Cabral, 1997).

De acordo com Draper e Smith (1966), para avaliar a selecção de variáveis a incluir num modelo os métodos passo-a-passo são os melhores do conjunto aqui apresentado. Todavia, a utilização destes métodos não deverá de forma alguma ser utilizada por si só, devendo ser complementada com a análise dos resíduos e dos coeficientes de determinação, de entre os quais se sugere a análise do erro quadrado médio ou do C_p Mallow.

I.5. Métodos de regressão *best subsets*

Paralelamente ao método *forward stepwise*, pode ser utilizado o método *best subsets*, o qual ordena o melhor subconjunto de variáveis a incluir no modelo de acordo com o critério estabelecido. Como foi referido anteriormente, não existe apenas um melhor subconjunto de variáveis, mas sim vários, de acordo com os critérios estipulados e a utilização pretendida para o modelo. Alguns autores apontam

como limitação do método *stepwise* o facto de obter apenas um modelo, que poderá não ser o melhor. Neste sentido sugerem que, uma vez obtida a solução do *stepwise* se considere utilização do método *best subsets* para avaliar todos os modelos possíveis com o mesmo número de regressores. Se a melhor solução obtida por intermédio do *best subsets* não coincidir com a proposta do método *stepwise*, a solução deste último método pode ser questionada. (StatSoft, 2003).

O método *best subsets* pode também ser utilizado em alternativa ao método *stepwise*, quando por exemplo se pretende restringir a um determinado intervalo o número de variáveis a incluir no modelo, p.e. entre 3 e 6 regressores. Desta forma serão testados todos os modelos que possuam entre 3 e 6 variáveis de entrada. Os critérios de qualidade destes modelos são os utilizados anteriormente, tais como o R^2 , R_a^2 e o C_p Mallow. A desvantagem deste método reside no facto do número de equações a avaliar aumentar muito rapidamente com o número de regressores a incluir no modelo. A título de exemplo, ao se seleccionar um modelo com 12 regressores de entre 24 possíveis, ter-se-á que efectuar a computação de 2,7 milhões de modelos, o que se pode tornar muito moroso, mesmo com os computadores actuais (StatSoft, 2003).

I.6. Referências

- Chatterjee, S. e Price, B. (1991). *Regression analysis by example*. 2ª Ed., John Wiley & Sons, New York.
- Draper, N. R. e Smith, H. (1966). *Applied regression analysis*. John Wiley & Sons, New York.
- Guimarães, R. C. e Cabral, J. A. S. (1997). *Estatística*. Ed. Revista, McGraw-Hill, Lisboa.
- StatSoft, Inc. (2003). *STATISTICA (data analysis software system), version 6*. www.statsoft.com.
Manual Electrónico.

