BC FD-1340
JOSE LUIS PIRES CAMACHO

DESENVOLVIMENTO EM ESCALA DE LABORATORIO DO PROCESSO
DE PRODUÇÃO DA TERCIO-BUTIL-HIDROQUINONA

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Engenharia.

Area de Concentração:
Engenharia Química.

Orientador:
George Cury Kachan

São Paulo
1992

*A meus pais José Marcos e Cecília
e a minhas irmãs Bely e Cecília.*

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador e amigo Professor Dr. George Cury Kachan, Professor Titular do Departamento de Engenharia Química, pela orientação feita com paciência, incentivo e dedicação.

A Diretoria da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo e ao Chefe do Departamento de Engenharia Química, Professor Dr. Willibaldo Schmidell Netto, pelas condições oferecidas para o desenvolvimento deste trabalho.

A Professora Dra. Maria Elena Santos Taqueda, Professora Assistente do Departamento de Engenharia Química da Epusp pela valiosa colaboração no tratamento estatístico dos dados experimentais.

A Professora Dra. Priscila Aya Schimizu Gunther, Professora Assistente do Departamento de Engenharia Química da EPUSP pela leitura atenta dos originais.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado concedida.

A Srta. Olga Vanorden Loureiro pelas "dicas" gramaticais.

Aos Mestres, amigos, colegas e funcionários do Departamento de Engenharia Química da EPUSP, que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMARIO

Agradecimentos

Lista de Figuras.....i

Lista de Tabelas.....ix

Nomenclatura.....xiv

Resumo

Abstract

CAPITULO 1.....1

Introdução.....1

CAPITULO 2.....6

Revisão Bibliográfica.....6

2.1. Propriedades físico químicas e utilização da Tércio-
butil-hidroquinona.....6

2.2. Processos de síntese.....9

2.3 Processo Analítico.....13

2.4. Processo de separação.....16

2.5. Otimização do processo reacional.....16

2.6. Comportamento da cinética da reação.....22

CAPITULO 3.....	31
Materiais e Métodos.....	31
3.1. Materiais.....	31
3.1.1. Substâncias utilizadas.....	31
3.1.2. Equipamentos utilizados.....	33
3.2. Métodos.....	38
3.2.1. Variáveis e programação da reação.....	38
3.2.2. Metodologia da reação.....	45
3.2.3. Metodologia da extração.....	46
3.2.4. Metodologia da análise.....	47
3.2.5. Metodologia da separação.....	51
3.2.6. Levantamento do comportamento cinético.....	53
CAPITULO 4.....	59
Resultados e Discussões.....	59
4.1. Etapa preliminar empregando isobutanol.....	60
4.2. Processo empregando tércio-butanol.....	72
4.2.1. Otimização do processo reacional.....	72
4.2.2. Comportamento cinético da reação de produção de tércio-butil-hidroquinona.....	104
4.2.2.1. Comportamento da reação de produção de tércio-butil-hidroquinona na temperatura de 60°C.....	125
4.2.3. O balanço de massa do processo reacional.....	128

CAPITULO 5.....	134
-----------------	-----

Conclusões e Sugestões.....	134
-----------------------------	-----

BIBLIOGRAFIA.....	138
-------------------	-----

LISTA DE FIGURAS

FIGURA Nº	TITULO	PAGINA
1	Esquema do sistema reacional empregado na síntese da <i>t</i> -butil-hidroquinona.....	34
2	Rendimento na produção de TBHQ em função da razão molar entre <i>t</i> -butanol e hidroquinona, tendo como parâmetro a concentração de catalisador. Tempo de reação: 30 minutos. Temperatura: 60°C.....	78
3	Rendimento na produção de TBHQ em função da concentração de catalisador, tendo como parâmetro a razão molar entre <i>t</i> -butanol e hidroquinona. Tempo de reação: 30 minutos. Temperatura: 60°C.....	81

FIGURA Nº	TITULO	PAGINA
4	Rendimento na produção de TBHQ em função da razão molar entre <i>t</i> -butanol e hidroquinona, tendo como parâmetro a concentração de catalisador. Tempo de reação: 15 minutos. Temperatura: 60°C.....	82
5	Rendimento na produção de TBHQ em função da concentração de catalisador, tendo como parâmetro a razão molar entre <i>t</i> -butanol e hidroquinona. Tempo de reação: 15 minutos. Temperatura: 60°C.....	83
6	Superfície de resposta e curvas de níveis obtidas a partir do polinômio dado pela equação 11, em que se tem: a) rendimento da reação em função da razão molar e da concentração de catalisador; b) o rendimento da reação em função da concentração de catalisador, tendo como parâmetro, a razão molar.....	99

FIGURA Nº	TITULO	PAGINA
7	Superfície de resposta e curvas de níveis obtidas a partir do polinômio dado pela equação 16, em que se tem: a) rendimento da reação em função da razão molar e da concentração de catalisador; b) o rendimento da reação em função da concentração de catalisador, tendo como parâmetro, a razão molar.....	101
8	Gráfico da concentração de TBHQ em função do tempo de reação para a temperatura de 30°C. $C_{TBHQ} = 5,30 \times 10^{-4} + 1,05 \times 10^{-2}t - 5,86 \times 10^{-4}t^2$	110
9	Gráfico da concentração de TBHQ em função do tempo de reação para a temperatura de 40°C. $C_{TBHQ} = 4,31 \times 10^{-3} + 9,87 \times 10^{-3}t - 5,23 \times 10^{-4}t^2$	110

FIGURA Nº	TITULO	PAGINA
10	Gráfico da concentração de TBHQ em função do tempo de reação para a temperatura de 50°C. $C_{TBHQ} = 4,70 \times 10^{-3} + 6,26 \times 10^{-3}t - 2,14 \times 10^{-4}t^2$	111
11	Gráfico da concentração de TBHQ em função do tempo de reação para a temperatura de 60°C. $C_{TBHQ} = 2,12 \times 10^{-2} + 5,27 \times 10^{-3}t + 6,33 \times 10^{-4}t^2$	111
12	Gráfico da concentração de TBHQ em função do tempo de reação para a temperatura de 30°C, considerando-se os pontos correspondentes aos tempos de 3, 6 e 9 minutos.....	113
13	Gráfico da concentração de TBHQ em função do tempo de reação para a temperatura de 40°C, considerando-se os pontos correspondentes aos tempos de 3, 6 e 9 minutos.....	113

FIGURA Nº	TITULO	PAGINA
14	Gráfico da concentração de TBHQ em função do tempo de reação para a temperatura de 50°C, considerando-se os pontos correspondentes aos tempos de 3, 6 e 9 minutos.....	114
15	Gráfico da concentração de TBHQ em função do tempo de reação para a temperatura de 60°C, considerando-se os pontos correspondentes aos tempos de 3, 6 e 9 minutos.....	114
16	Gráfico do logaritmo decimal da concentração de TBHQ em função do tempo de reação para a temperatura de 30°C, considerando-se os pontos correspondentes aos tempos de 3, 6 e 9 minutos.....	116
17	Gráfico do logaritmo decimal da concentração de TBHQ em função do tempo de reação para a temperatura de 40°C, considerando-se os pontos correspondentes aos tempos de 3, 6 e 9 minutos.....	116

FIGURA Nº	TÍTULO	PAGINA
18	Gráfico do logaritmo decimal da concentração de TBHQ em função do tempo de reação para a temperatura de 50°C, considerando-se os pontos correspondentes aos tempos de 3, 6 e 9 minutos.....	117
19	Gráfico do logaritmo decimal da concentração de TBHQ em função do tempo de reação para a temperatura de 60°C, considerando-se os pontos correspondentes aos tempos de 3, 6 e 9 minutos.....	117
20	Gráfico do recíproco da concentração de TBHQ em função do tempo de reação para a temperatura de 30°C, considerando-se os pontos correspondentes aos tempos de 3, 6 e 9 minutos.....	119

FIGURA Nº	TITULO	PAGINA
21	Gráfico do recíproco da concentração de TBHQ em função do tempo de reação para a temperatura de 40°C, considerando-se os pontos correspondentes aos tempos de 3, 6 e 9 minutos.....	119
22	Gráfico do recíproco da concentração de TBHQ em função do tempo de reação para a temperatura de 50°C, considerando-se os pontos correspondentes aos tempos de 3, 6 e 9 minutos.....	120
23	Gráfico do recíproco da concentração de TBHQ em função do tempo de reação para a temperatura de 60°C, considerando-se os pontos correspondentes aos tempos de 3, 6 e 9 minutos.....	120

FIGURA Nº	TÍTULO	PAGINA
24	Gráfico do logaritmo decimal das constantes de velocidade obtidas a partir da relação linear entre o logaritmo da concentração de TBHQ e o tempo de reação.....	123
25	Gráfico do logaritmo decimal das constantes de velocidade obtidas a partir da relação linear entre o recíproco da concentração de TBHQ e o tempo de reação.....	123
26	Gráfico da concentração de TBHQ em função do tempo para a temperatura de reação de 60°C e tempo de reação de 45 minutos.....	127
27	Diagrama de blocos para o processo de produção da Tércio-butil-hidroquinona.....	132
28	Cromatograma com a identificação do pico correspondente à tércio-butil-hidroquinona.....	133

LISTA DE TABELAS

TABELA Nº	TITULO	PAGINA
1	Substâncias empregadas e suas propriedades.....	32
2	Plano de ensaios para a otimização da reação.....	42
3	Quantidade de reagentes empregadas nas reações com proporção molar de 1(hidroquinona) : 2(álcool).....	43
4	Quantidade de reagentes empregadas nas reações com proporção molar de 1(hidroquinona) : 3(álcool).....	43
5	Quantidade de reagentes empregadas nas reações com proporção molar de 1(hidroquinona) : 4(álcool).....	44
6	Rendimentos obtidos com isobutanol como agente alquilante.....	64
7	Rendimentos obtidos com tércio-butanol como agente alquilante e tempo de reação de 30 minutos.....	75

TABELA Nº	TÍTULO	PAGINA
8	Rendimentos obtidos com tércio-bu- tanol como agente alquilante e tempo de reação de 15 minutos.....	76
9	Rendimentos obtidos com tércio-bu- tanol como agente alquilante, tempo de reação de 30 minutos, temperatura de 60°C e as respectivas condições de reação com as respectivas transformações lineares.....	88
10	Rendimentos obtidos com tércio-bu- tanol como agente alquilante, tempo de reação de 15 minutos, temperatura de 60°C e as respectivas condições de reação com as respectivas transformações lineares.....	90
11	Rendimentos estimados com a equação 11 a partir dos valores das variá- veis transformadas linearmente que tornam essa equação rotacionável.....	96
12	Concentração de tércio-butil-hidro- quinona em função do tempo a 30°C.....	105

TABELA Nº	TITULO	PAGINA
13	Concentração de <i>t</i> ércio-butil-hidro-quinona em função do tempo a 40°C.....	105
14	Concentração de <i>t</i> ércio-butil-hidro-quinona em função do tempo a 50°C.....	105
15	Concentração de <i>t</i> ércio-butil-hidro-quinona em função do tempo a 60°C.....	106
16	Logaritmo neperiano da concentração de <i>t</i> ércio-butil-hidroquinona em função do tempo a 30°C.....	106
17	Logaritmo neperiano da concentração de <i>t</i> ércio-butil-hidroquinona em função do tempo a 40°C.....	107
18	Logaritmo neperiano da concentração de <i>t</i> ércio-butil-hidroquinona em função do tempo a 50°C.....	107
19	Logaritmo neperiano da concentração de <i>t</i> ércio-butil-hidroquinona em função do tempo a 60°C.....	108

TABELA Nº	TÍTULO	PAGINA
20	Recíproco da concentração de tércio- butil-hidroquinona em função do tempo a 30°C.....	108
21	Recíproco da concentração de tércio- butil-hidroquinona em função do tempo a 40°C.....	109
22	Recíproco da concentração de tércio- butil-hidroquinona em função do tempo a 50°C.....	109
23	Recíproco da concentração de tércio- butil-hidroquinona em função do tempo a 60°C.....	109
24	Valores dos coeficientes de correla- ção para a regressão linear feita com os valores da concentração de tércio-butil-hidroquinona nas temperaturas ensaiadas, para os pontos correspondentes a 3, 6 e 9 minutos.....	115

TABELA Nº	TÍTULO	PAGINA
25	Valores dos coeficientes de correlação para a regressão linear feita com os valores do logaritmo da concentração de <i>térccio-butil-hidroquinona</i> nas temperaturas ensaiadas, para os pontos correspondentes a 3, 6 e 9 minutos	118
26	Valores dos coeficientes de correlação para a regressão linear feita com os valores do recíproco da concentração de <i>térccio-butil-hidroquinona</i> nas temperaturas ensaiadas, para os pontos correspondentes a 3, 6 e 9 minutos.....	121
27	Valores da constante de velocidade da reação, <i>k</i> , para produção de <i>térccio-butil-hidroquinona</i> em função da temperatura para os comportamentos lineares logarítmico e recíproco da concentração de TBHQ.....	122
28	Valores da concentração de TBHQ em função do tempo para a temperatura de 60°C.....	123

NOMENCLATURA

LETRAS MAIUSCULAS

C _o	concentração de catalisador (% mássica).
C _{TBHQ}	concentração de tércio-butil-hidroquinona (molar).
E.....	Energia de ativação de reação (caloria/mol).
N _{HQ}	número de moles de hidroquinona (mol).
N _{TBHQ}	número de moles de tércio-butil-hidroquinona (mol).
P _{mA/H}	razão molar entre álcool e hidroquinona (mol/mol).
R.....	constante universal dos gases (1,9872caloria/mol.Kelvin).
T.....	temperatura (grau Celsius).
T _A	temperatura absoluta (Kelvin).
V.....	volume (litro)
X ₁	temperatura indicada em variáveis codificadas (adimensional).
X ₂	concentração de catalisador em variáveis codificadas (adimensional).
X ₃	razão molar entre álcool e hidroquinona em variáveis codificadas (adimensional).
Y.....	rendimento de uma reação (%).

LETRAS MINUSCULAS

c' _{TBHQ}	derivada da concentração de tércio-butil-hidroquinona (mol/minuto).
k.....	constante de velocidade de reação.
k _{inc}	constante de velocidade de reação relativa aos dados do logaritmo da concentração de tércio-butil-hidroquinona.

k_1/e	constante de velocidade de reação relativa aos dados do recíproco da concentração de tércio-butil-hidroquinona.
k_o	fator de frequência.
m_{ij}	parâmetros que permitem obter a relação entre as variáveis da forma canônica e as originais.
m_{TBHQ}	massa de tércio-butil-hidroquinona (quilograma).
m_{mTBHQ}	massa molecular de tércio-butil-hidroquinona (grama/mol).
r_{TBHQ}	velocidade de reação em relação à produção de tércio-butil-hidroquinona.
r	coeficiente de correlação para regressão.
t	tempo (minutos).
x_2	concentração de catalisador em variáveis na forma canônica (adimensional).
x_3	razão molar entre álcool e hidroquinona em variáveis na forma canônica (adimensional).

LETRAS GREGAS

δ_1	autovalor ou raiz característica de um sistema.
------------------	---

SÍMBOLOS

HQ.....	hidroquinona.
TBHQ.....	tércio-butil-hidroquinona.
$\ln(a)$	indica logaritmo neperiano do argumento a .
$\exp(a)$	indica função exponencial em que a base é o número e e o expoente é o argumento a .

RESUMO

O desenvolvimento de um processo vem se tornando, cada vez mais, uma prioridade da indústria brasileira, em virtude da necessidade de o país ganhar independência nas áreas tecnológicas.

Com o objetivo de contribuir para esse escopo, desenvolveu-se o presente trabalho, no qual são exploradas algumas das etapas principais que constituem a filosofia do desenvolvimento de um processo. Para tanto, escolheu-se como produto a ser estudado a *térccio-butil-hidroquinona*, que é um antioxidante empregado em óleos e gorduras vegetais.

Da importante etapa da Revisão bibliográfica foram retiradas diretrizes para delinear o processo de síntese, que empregou o *térccio-butanol* como agente alquilante da hidroquinona. O éter etílico foi escolhido como solvente da reação, a qual foi catalisada por ácido sulfúrico.

Foram estudados aspectos da otimização do processo reacional, com o emprego do método da superfície de resposta que levou aos seguintes resultados, dentro da faixa explorada:

- tempo de reação de 35 minutos;
- pressão atmosférica;
- temperatura de reação de 60°C;
- razão molar entre hidroquinona e *térccio-butanol* de 1:3;
- concentração de catalisador de 35% sobre a massa de reagentes;

Uma vez tendo as condições desse ponto ótimo, procurou-se levantar aspectos da cinética da reação envolvida na síntese. Como resultado, obteve-se uma reação de segunda ordem, desde que o sistema seja encarado como tendo uma cinética simples.

Foram feitos, também, estudos envolvendo o processo de separação com a finalidade de obtenção do produto isolado.

Como síntese do trabalho, foi gerado um diagrama de blocos que ilustra as etapas percorridas desde a síntese até a obtenção da *térccio-butil-hidroquinona* isolada, oferecendo, ainda, uma idéia do balanço de massa em cada etapa.

ABSTRACT

The development of a process has become a priority in the Brazilian plants because the independence is extremely important to Brazil in the technological areas.

The objective of this work was to contribute to reach this end: some of the principal stages that constitute the elements of a process development were explored. Terc-butyl-hydroquinone, an antioxydant product used in the fats and vegetables oils, was chosen to be studied.

From the important stage of the bibliografic review were taken the bases to build the synthesis process that used the terc-buthanol as the alquylant agent of the hydroquinone. Ethilic ether was used as the solvent of the reaction that was catalysed by sulfuric acid.

Aspects of the optimization of the reactional process with the surface response method were studied, wich has conducted to the followings results:

- reaction time - 35 minutes;
- atmospheric pressure;
- reaction temperature - 60°C;
- molar rate between hydroquinone and terc-buthanol - 1:3;
- catalyst concentration - 35% on the reactant mass;

With the results of this optimization the next step was to obtain some aspects of the kinetics of the reaction synthesis. The result of this step was a second order system, since this was taken as a simple kinetic system.

The separation process to obtain the pure product was also studied.

Summing up this work, it was generated a block diagram that illustrates the several stages followed from the synthesis of the product itself to the obtention of the pure terc-butyl-hydroquinone, offering, yet, an idea of the mass balance in each stage.

CAPITULO 1

INTRODUÇÃO

O Brasil vem desenvolvendo, desde a década de 80, e continuando pela década de 90, um crescente interesse por algumas áreas de conhecimento. Apesar da crise econômica pela qual passa, tem procurado voltar os investimentos, relacionados às áreas científicas, aos seguintes temas:

- biotecnologia;
- informática;
- novos materiais e
- química fina.

Tais assuntos têm merecido destaque nos meios jornalísticos, tanto da imprensa falada quanto da escrita. Os órgãos de financiamento para pesquisa, como CNPq, FAPESP, FINEP e outros têm dado preferência a estudos feitos nessas áreas.

Não se torna difícil justificar esse interesse. A crise econômica traz, como consequência, uma necessidade de independência econômica, com a finalidade de se diminuir a emissão de capital para fora do país. Entretanto, para que

tal ocorra, é necessário que se desenvolva tecnologia internamente, evitando o gasto com a importação dessa última.

A observação dos relatórios emitidos pela Cacex relativos à importação de produtos revela uma dependência grande por parte do Brasil, no que diz respeito aos produtos pertencentes à linha da Química Fina. A dependência faz-se em relação aos Estados Unidos da América, à Alemanha Ocidental, à França, ao Reino Unido e ao Japão. Todos estes países possuem um desenvolvimento respeitável na área de Química Fina. Esta dependência comentada relaciona-se ao fato de existir uma pequena quantidade de mão de obra qualificada na área de desenvolvimento de processos químicos ligados à Química Fina, bem como à carência de matéria-prima adequada aos processos que aqui se queiram desenvolver. Este último fator acaba gerando um ciclo vicioso: não se tem, portanto não se desenvolve e, assim, continua-se a não ter.

Este trabalho tem, assim, em seus objetivos, desenvolver uma filosofia de pensamento relacionada ao desenvolvimento de processos químicos. Para tanto, selecionou-se um composto que tem sido importado pelo Brasil para desenvolver uma linha de pensamento sobre o desenvolvimento de processos. O composto escolhido foi Tércio-butil-hidroquinona que é um antioxidante de óleos e gorduras vegetais. Feita a seleção do produto, que no caso industrial deve ser apoiada por uma análise de mercado, procurando estabelecer os consumidores em potencial

e a aceitação do mesmo, parte-se para o desenvolvimento do processo propriamente dito.

Na seleção de uma rota de produção, a literatura é de vital importância porque através dela é possível determinar substâncias empregadas no processo de produção, condições de operação necessárias para a que se produza a substância de interesse, equipamento adequado às condições de operação, as operações unitárias envolvidas. E através das informações da literatura que se pode adaptar o processo no qual se tenha interesse para as condições disponíveis (matéria prima e equipamento, por exemplo). Assim, uma revisão da bibliografia relacionada ao processo de interesse torna-se um dos pontos principais para que se formalize a idéia inicial.

Tendo-se definido o produto e selecionado o processo, que permite obter tal substância, passa-se a explorar as condições de operação estabelecidas, procurando otimizá-las. Para que tal etapa seja feita de maneira racional, existem técnicas de planejamento de experimentos que permitem obter o maior número de informações com o menor número de ensaios experimentais. Com tais técnicas produz-se um modelo matemático que proporciona um entendimento das tendências de evolução do sistema que se esteja estudando e das condições que realmente exercem influência no rendimento do processo. Permite ainda que sejam planejados os passos seguintes do estudo que se faz, além de se ter um apoio estatístico para os resultados obtidos. É importante que se ressalte que tal

modelo deve ter respaldo experimental para sua construção e as projeções feitas com o modelo devem ser verificadas com experimentação. Assim, pode-se dizer que o modelo fornece apenas uma tendência de comportamento, ou seja, tem-se um direcionamento, apoiado em bases estatísticas, para se explorarem as condições de operação.

Tendo-se definidas as condições do ponto ótimo de operação, pode-se partir para as etapas de estudo seguintes que envolvem a separação do produto, com o objetivo de obtê-lo o mais puro possível, dentro dos padrões estabelecidos por uma legislação. A otimização desta etapa também é importante, podendo, inclusive, ser suportada por planejamentos experimentais como já comentado.

Outros estudos devem ser realizados, já que são de importância para estabelecer uma linha de produção. Assim, estudos sobre a disposição de resíduos do processo, cinética da reação envolvida, um balanço de energia no sistema, estudo sobre os ciclos de material empregados, entre outros. Existem, ainda, outras etapas de estudo que devem ser feitas e que são características do processo escolhido. Aqui fica evidente, mais uma vez, a importância de se dispor de literatura especializada de boa qualidade e abundante. Todas as informações reunidas durante o estudo em escala de laboratório permitem não só o dimensionamento de equipamentos como também informações para determinar uma estimativa de custos de produção do composto de interesse.

Com o presente trabalho, não foram abordadas todas as etapas comentadas. Procurou-se explorar as seguintes etapas:

- revisão da bibliografia, envolvendo rotas de produção, métodos de análise, métodos de otimização, processos de separação, estabelecimento de cinética de uma reação;
- seleção e otimização de uma rota de produção, envolvendo a reação, a separação e obtenção do produto desejado;
- seleção de um método de análise e adaptação para o processo escolhido;
- estudo sobre características da cinética da reação selecionada para a produção do composto de interesse.

Com as informações obtidas durante o estudo feito, chegou-se ao estabelecimento de um fluxograma que ilustra a filosofia de pensamento e os resultados obtidos no que se refere ao desenvolvimento de um processo químico.

CAPITULO 2

REVISAO BIBLIOGRAFICA

Neste capítulo, apresenta-se a revisão bibliográfica relacionada à produção de tércio-butil-hidroquinona. Assim, procurou-se descrever as informações que a literatura trás sobre:

- as propriedades físico-químicas e utilizações da tércio-butil-hidroquinona;
- os processos de síntese;
- os processos analíticos;
- os processos de separação;
- os métodos de otimização de um processo reacional;
- os métodos para determinação de informações acerca de dados cinéticos.

2.1. PROPRIEDADES FISICO-QUIMICAS E UTILIZACAO DA TERCIO-BUTIL-HIDROQUINONA

A tércio-butil-hidroquinona, cujo nome segundo a nomenclatura IUPAC é 2-(1,1-dimetil-etil)-1,4-benzenodiol, apresenta a seguinte estrutura:

De acordo com Eastman (1977), a fórmula empírica do composto é $C_{10}H_{14}O_2$, sua estrutura é $C_6H_5-p-((OH)_2)C(CH_3)_3$ e sua massa molecular é 166,21 g/mol. Apresenta-se sob a forma de cristais brancos translúcidos, com ponto de fusão entre 126,5 e 128,5°C e ponto de ebulição de 295°C. Quanto à fluorescência, apresenta emissão máxima de aproximadamente 340 nm e quando ativada, de aproximadamente 309 nm. A absortividade molar em 292 nm é 3593. A absorção no infravermelho é: para o grupo (OH), 3550 cm^{-1} ; para o grupo (C-H), 2995 cm^{-1} ; para o grupo fenil, 1600 cm^{-1} . É uma substância bastante solúvel em propanona (110% em massa a 25°C), metanol (100% em massa a 25°C) e éter etílico (115% em massa a 32°C). A 25°C é insolúvel em benzeno e muito pouco solúvel em água (1% em massa). É muito solúvel em óleos e gorduras. A sua densidade, relativa à da água a 15,5°C é 0,43. O ponto de fulgor é 171°C. Em caso de incêndio, a extinção do fogo é feita com dióxido de carbono (CO_2), pó químico, água (na forma de "spray") ou espuma. A exposição à tercio-butil hidroquinona pode causar irritação nos olhos e irritação moderada na pele por longo contato. Os procedimentos de emergência e os primeiros socorros a serem tomados, no caso de contato, são:

- contato com os olhos: lavar com água por 15 minutos e contatar atendimento médico;
- contato com a pele: lavar com bastante água.

A *térccio-butil-hidroquinona* é um produto estável, reagindo violentamente com materiais oxidantes. Não apresenta problema de polimerização e por combustão libera CO_2 e CO . O resíduo deve ser eliminado por incineração (Eastman, 1977).

A *térccio-butil-hidroquinona* é um anti-oxidante com grau alimentar desenvolvido para estabilizar óleos, gorduras e alimentos, a fim de evitar a deterioração por oxidação, retardando a rancificação desses produtos, bem como ampliando o tempo de estocagem. A *térccio-butil-hidroquinona* exerce um excepcional efeito estabilizante em gorduras insaturadas, particularmente nos óleos vegetais poli-insaturados e em gorduras animais comestíveis. Como anti-oxidante, a *térccio-butil-hidroquinona* apresenta os seguintes aspectos de interesse (Sherwin, 1976; Eastman, 1977):

- não apresenta descoloração quando usada na presença de ferro;
- não produz odor ou sabor que se destaque ao ser adicionada a vários óleos, gorduras e alimentos;
- apresenta boa solubilidade em gorduras e óleos usados na alimentação;

- pode ser combinada a outros anti-oxidantes como o butil-hdroxianisol, o butil-hidroxitolueno ou o ácido cítrico produzindo formulações anti-oxidantes com alta eficácia.

A utilização da tércio-butil-hidroquinona é regulada pela Food and Drug Administration (FDA) que permite o seu uso numa concentração de até 0,02% sobre a massa de óleo ou gordura, ou sobre a massa de gordura contida no produto alimentar (Eastman, 1977).

2.2. PROCESSOS DE SINTESE

A literatura apresenta poucos trabalhos relacionados à síntese de tércio-butil-hidroquinona.

Alguns autores (Stroh et alii, 1957) propõem um processo que utiliza um composto fenólico puro (ou com até 0,1% de água) que é agitado com alumínio em autoclave de alta pressão. O ar é retirado com um gás inerte ou eteno (C_2H_4) e a autoclave é aquecida por 1 hora a $150^{\circ}C$, retirando-se ou eliminando-se o hidrogênio desprendido. Por exemplo, utilizando-se fenol forma-se o tri-fenolato de alumínio ($Al(OC_6H_5)_3$). A temperatura é elevada, então, a $320-340^{\circ}C$ e a olefina correspondente ao radical alquil, que se deseja introduzir no composto fenólico, é colocada no sistema. A reação prossegue por 6 horas.

Segundo Stroh e Seydel (1962), a alquilação de fenóis pode ser feita com olefinas na presença de fenóxidos de alumínio ou de cálcio e de um haleto metálico como, por exemplo, cloreto de sódio (NaCl), brometo de lítio (LiBr), cloreto de bário (BaCl_2). Para Ecke e Kolka (1963), é possível fazer-se uma orto-alquilação de fenóis com olefinas de baixa massa molecular, na presença de um fenóxido de alumínio.

Bons resultados para mono- ou di-tércio-butil-fenóis podem ser obtidos, segundo Binder e Sauer (1963), por aquecimento de um poli-tércio butil-fenol com um fenol que não contenha o grupo terciário-butil, na presença de 0,1 a 0,3%, sobre a massa reagente, de ácido perclórico (HClO_4) como catalisador e numa temperatura não superior a 90°C , com ou sem solvente.

A alquilação da hidroquinona proposta por Pospisil e Taimr (1964) utiliza como agentes alquilantes o isobutileno e o di-isobutileno, e como catalisador, o ácido sulfúrico ou solução de cloreto de zinco. Os autores sugerem, também, que é possível a utilização de um álcool como agente alquilante e como catalisador, ainda o ácido sulfúrico. Para o caso da terciário-butil-hidroquinona, utiliza-se o terciário-butanol. A pressão empregada é a atmosférica e os níveis de temperatura são baixos, não superando os 60°C . O tempo de reação depende dos reagentes e catalisadores empregados. A obtenção do produto é feita por extração, utilizando reagentes adequados, seguindo-se uma cristalização.

Na síntese de derivados alquilados de di-hidroxibenzenos Isagulyants et alii (1965) propõem a utilização do di-hidroxibenzeno que se deseja alquilar, em solução com tolueno, tendo como catalisador o KU-2 e como agente alquilante, o isobutileno para a obtenção do radical tércio-butil. Este é passado pela solução a uma temperatura de 90°C. O final da reação é estabelecido pela massa de isobutileno adsorvida no catalisador. Este é, então, lavado e o produto é fracionado a vácuo, obtendo-se, assim, o tércio-butil-di-hidroxibenzeno.

Outra forma de se obter a tércio-butil-hidroquinona, sugerida por Pospisil et alii (1966), utiliza como agente alquilante um álcool, sendo, no caso em questão, o tércio-butílico ou o isobutílico os recomendados. É sugerido que seja utilizado como catalisador um ácido inorgânico como o ácido sulfúrico (H_2SO_4) ou o ácido fosfórico (H_3PO_4), ou uma solução de cloreto de zinco (ZnCl_2) com um sulfato inorgânico. Como subprodutos da reação, podem ser obtidos éteres fenólicos correspondentes às hidroquinonas alquiladas e aos alcoóis empregados. As temperaturas de reação são baixas (inferiores a 100°C), a pressão é a atmosférica e o tempo de reação varia de 1 a 3 horas. O rendimento e a seletividade da reação estão vinculados à proporção molar utilizada entre o álcool e o composto a ser alquilado. O processo de separação sugerido consiste numa extração da fase orgânica com éter etílico.

A decomposição fotoquímica de tércio-alquil-p-benzoquinonas em meio alcoólico foi sugerida por Petranek et alii (1967). O estudo foi conduzido em etanol e a fonte de radiação ultra-violeta utilizada consistia de uma lâmpada de mercúrio de alta pressão. O andamento da reação foi acompanhado por métodos polarográficos. As hidroquinonas e derivados alquilados de hidroquinona foram separados por cromatografia em papel e identificados por meio de espectros de ressonância magnética nuclear.

A propilação e a butilação catalítica de di-hidroxibenzenos, em especial o pirocatecol e a hidroquinona, foram propostas por Kalav (1972). O processo emprega propileno e isobutileno como agentes alquilantes, e é conduzido a 75-200°C. A relação molar entre o di-hidroxibenzeno e a olefina é de 1 : 0,5-1,35. O produto final constitui-se de uma mistura com 1,1-37,8% de di-alquil-di-hidroxibenzeno e 0-56,5% de mono-alquil-di-hidroxibenzeno.

O uso de olefinas para adicionar hidrocarbonetos a anéis benzênicos é proposto por Ventura Ferrero (1973). Assim, benzeno, tolueno, fenol e derivados de fenol são alquilados com o emprego de alcenos - de propeno, C_3H_6 , a noneno, C_9H_{18} - na presença de ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido sulfúrico (H_2SO_4), solução de fluoreto de boro e ácido fosfórico ($BF_3-H_3PO_4$), fenóxidos de alumínio-zinco ou ácidos sulfônicos aromáticos ($Ar-COOHSO_4$).

A sublimação de 2,5-di-*t*ercio-butil-hidroquinona a vácuo, através de leito catalítico de fosfato de boro (BPO_4), foi estudada por Bellas et alii (1974).

A alquilação de compostos aromáticos hidroxil-substituídos foi pesquisada por Herveit (1978). Para a alquilação de fenóis, *m*-cresóis e hidroquinona, utilizou-se um complexo de ácido fluorídrico e dióxido de carbono ($\text{HF}-\text{CO}_2$) como catalisador. Os agentes alquilantes foram propeno, isobuteno ou 1-deceno empregados de acordo com o alquil-fenol desejado. A reação foi conduzida em fase líquida na temperatura de 0-5°C e sob pressão.

2.3. PROCESSO ANALITICO

A análise qualitativa e quantitativa dos produtos de reação é uma etapa com grande importância, pois esta permite que, com os resultados obtidos e com o auxílio de ferramentas matemáticas, sejam definidas tendências de comportamento do sistema que se esteja estudando, visando à obtenção do ponto de maior rendimento.

A determinação da *t*ercio-butil-hidroquinona, através da cromatografia por permeação de gel, é sugerida por Doeden et alii (1979). Para tanto, estes indicam a utilização de um cromatógrafo a líquido com detecção feita por meio da determinação do espectro de absorção no ultravioleta. Recomendam empregar um comprimento de onda de 280 nm no

detetor. O sistema cromatográfico utilizado constitui-se de duas colunas de 500 Å e três de 100 Å de microStyragel. As colunas são conectadas em série, sendo as de 500 Å colocadas logo após o injetor, seguindo-se as de 100 Å. A fase móvel é clorofórmio, numa vazão de 2 ml/min. Todo o sistema cromatográfico é operado à temperatura ambiente.

A cromatografia gás-líquido é sugerida por Toyida et alii (1980). A análise é efetuada em cromatografo a gás com detetor de ionização de chama. A coluna cromatográfica sugerida é de vidro, do tipo empacotada, com 2 m de comprimento e 3 mm de diâmetro interno. A fase estacionária constitui-se de 5% DEGS (poli(succinato de dietilenoglicol)) e 1% de ácido fosfórico. O suporte da fase estacionária é Chromossorb W com granulometria entre 80-100 mesh.

Também sugerem cromatografia a gás para identificação e quantificação, Austin e Wyatt (1980). Para tanto, utiliza-se uma coluna de vidro, do tipo empacotada, com 2 m de comprimento e 6 mm de diâmetro interno. A fase estacionária é constituída por 10% Versilube F-50 e o suporte desta, Gas Chrom Q com granulometria entre 100-200 mesh. O cromatógrafo é operado com temperaturas da coluna em 190°C, do injetor em 200°C e do detetor de ionização de chama em 240°C. Emprega-se, como gás de arraste, o nitrogênio numa vazão de 53 ml/min. Tanto o hidrogênio como o ar sintético são utilizados numa vazão ótima estabelecida pelas condições cromatográficas.

A cromatografia a gás é ainda dada como melhor método de análise por Wyatt (1981). Usa-se uma coluna, do tipo empacotada, de níquel com 2 m de comprimento e 3 mm de diâmetro interno. A fase estacionária é 10% Versilube F-50 sobre Gas Chrom Q com granulometria entre 100-200 mesh como suporte. A coluna é operada, inicialmente, a 150°C por 12 minutos, passando, a seguir por um programa de temperatura com velocidade de 12°C/min até atingir 210°C. O injetor opera na temperatura de 220°C e o detetor de ionização de chama, a 240°C. O gás de arraste empregado é nitrogênio na vazão de 25 ml/min; o hidrogênio e o ar sintético são utilizados na vazão de 30 e 320 ml/min, respectivamente.

Outros autores (Min et alii, 1982) empregam, também, a cromatografia a gás para análise e identificação da tércio-butil- hidroquinona, sugerindo o uso de um cromatógrafo a gás com detetor de ionização de chama. A coluna, com 3 m de comprimento e 3 mm de diâmetro interno, deve ser de aço inoxidável, do tipo empacotada, tendo como fase estacionária 10% de polimetafenoxileno sobre Tenax-GC com granulometria entre 80-100 mesh como suporte. A temperatura inicial da coluna é de 140°C, mantida por 2 minutos e programada para elevação com velocidade de 6°C/min até atingir 250°C, quando é mantida por 15 minutos. Como gás de arraste, emprega-se nitrogênio na vazão de 40 ml/min.

2.4. PROCESSO DE SEPARAÇÃO

Na obtenção da *térccio-butil-hidroquinona* separada dos reagentes utilizados na reação, é utilizado um procedimento adaptado do descrito por Bogolyubskii (1962). Este desenvolveu um método para separação de 2-isopropil- e 2,5-di-isopropil-hidroquinonas do meio reagente em que se encontram (alcoólico e ácido). O autor propõe que, ao final da reação, o produto de reação seja resfriado e a fase orgânica, contendo os reagentes orgânicos do sistema, seja separada da fase inorgânica, contendo, principalmente, água e ácido o qual é empregado como catalisador. A fase orgânica recebe 450 ml de benzeno para cada mol de hidroquinona empregado na reação. Desta operação resulta a precipitação da hidroquinona. A solução que resta passa por um processo de destilação para a eliminação do benzeno. Na verdade, é feita uma concentração da solução benzênica; o precipitado é filtrado e lavado com 100 ml de benzeno, é seco e aquecido a 80° C com 800 ml de água destilada, contendo uma pequena quantidade de hidrossulfito de sódio. Por resfriamento dessa solução, é obtido, por cristalização, o produto desejado da reação, no caso a 2-isopropil-hidroquinona.

2.5. OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO REACIONAL

Ao se pretender desenvolver um processo, tem-se em mente a obtenção do maior valor para uma determinada resposta quando se faz variar uma determinada quantidade de fatores

que podem ser quantitativos, qualitativos ou ambos. Assim, uma programação experimental torna-se necessária para que se determine qual a combinação de fatores que maximiza a resposta esperada no experimento. Por vezes, não é o valor máximo o desejado, e sim o mínimo. Ainda assim é necessário um planejamento experimental. Com o planejamento, torna-se possível explorar não só como os diversos fatores influem na melhor resposta, como também prever o comportamento na região do ponto ótimo. Na literatura (Cochran e Cox, 1957) encontram-se os métodos mais comumente empregados no planejamento de experimentos, os quais passam a ser descritos.

O método do fator único utiliza uma prévia combinação de fatores que o experimentador julga ser ótima. Os experimentos seguem-se por meio da variação de um único fator que, em geral, é aquele que se julga ser o de maior influência na resposta que está sendo otimizada. Assim, sendo $x_1, x_2, x_3, \dots, x_k$, os fatores que afetam a resposta y , faz-se, inicialmente variar o valor de x_1 , mantendo-se as outras variáveis (x_{k1}) fixas no valor estimado como o do ótimo. Desta maneira, chega-se a um valor denominado de x_{11} que maximiza o valor de y , para as condições estabelecidas para as outras variáveis. São necessários, pelo menos, três níveis de x_1 para que se possa analisar o efeito dessa variável. Se o intervalo de variação para x_1 fornecido pela literatura for amplo, devem-se utilizar quatro ou cinco níveis para avaliar o seu efeito. Com as respostas y determinadas para as variações de x_1 ajusta-se uma parábola que relacione y com

x_1 , determinando-se o valor de x_1 que maximiza y . Tal valor de x_1 é denominado x_{12} . Passa-se à variável x_2 , que é submetida ao mesmo procedimento, obtendo-se um valor x_{22} . O procedimento continua até que todas as variáveis x_k tenham um valor ótimo x_{k2} estabelecido. Se este conjunto de valores para x_k não difere muito do valor inicial estabelecido e o valor de y sofreu pouca variação, o experimentador pode encerrar os experimentos e considerar o conjunto de pontos obtidos como aquele que leva a um valor máximo na resposta, y , procurada. No caso de se ter uma variação apreciável no valor de y , uma nova série de experimentos é realizada de acordo com o procedimento descrito neste método de otimização. Neste caso, os valores iniciais das variáveis serão x_{k2} . A análise do conjunto de valores x_{k3} frente à resposta y observada permite que se decida o término ou prosseguimento da otimização.

O método da maior ascensão, assim como o método do fator único, localiza o máximo com o auxílio de uma série de experimentos, sendo cada um planejado a partir dos resultados obtidos no experimento que o precedeu. Assim, para que o método seja eficiente, os resultados dos experimentos precedentes devem ser conhecidos com rapidez. Nos experimentos iniciais, todos os fatores são incluídos. Ao final de cada série, ajusta-se um polinômio, em geral de primeira ordem, aos pontos obtidos e tal polinômio é utilizado como instrumento para determinar a natureza dos experimentos seguintes. Os ensaios são programados segundo o plano fatorial. Neste tipo de programação estatística, são

executados 2^n ensaios, onde n representa o número de variáveis que estão sendo exploradas no experimento. Assim, exploram-se os pontos extremos das faixas definidas, pela literatura, para cada variável (Cochran e Cox, 1957; Box et alii, 1978). Este tipo de programação requer poucos ensaios realizados por fator a ser estudado e, embora não seja capaz de explorar completamente uma região ampla para um dado fator, permite que se determine a tendência de crescimento do processo em relação à variável explorada, permitindo, assim, o planejamento de ensaios posteriores (Box et alii, 1978). Num experimento fatorial, investigam-se vários fatores simultaneamente. É importante que se tenha uma estimativa do erro experimental e, para tanto, o ponto central definido para as faixas de variação dos diversos fatores é repetido por três ou quatro vezes, ou ainda, repetem-se todos os pontos do experimento. Por meio de tratamentos matemáticos determinam-se, a partir do polinômio ajustado aos resultados, a direção a ser seguida e os passos que devem ser dados aos valores dos fatores em estudo que maximizam a resposta y . Os saltos dados devem ser pequenos (de acordo com o bom senso do experimentador, segundo Cochran e Cox, 1957) para que não seja ultrapassado o conjunto de valores que tornam o valor de y máximo. Assim, um novo plano fatorial simples é feito ao longo da direção definida pelo modelo, comparando sempre o valor predito pelo modelo e o valor observado experimentalmente. O processo continua até que o valor previsto e o observado sejam substancialmente diferentes (mais uma vez de acordo com o bom senso do experimentador, segundo Cochran e Cox, 1957). Neste ponto, um novo plano

fatorial completo é estabelecido em torno do ponto anterior que produziu o maior desvio, seguindo o procedimento já descrito para este método. Aqui, duas situações podem ocorrer: a equação linear é ainda adequada para representar a situação, entretanto os coeficientes do polinômio mostram-se muito pequenos; tal fato indica que se está numa região de plano. A outra possível situação é o modelo linear não ser adequado mais para representar o processo. Em ambos os casos, deve-se partir para a construção de um modelo quadrático, porque a curvatura da superfície que representa o estudo torna-se importante. Com o novo modelo, desta vez quadrático, as situações e recomendações para os novos passos são:

- a superfície apresenta um máximo. Se o ponto de máximo está dentro da região coberta pelos experimentos efetuados, basta planejarem-se novos ensaios para confirmar tal máximo. Se o ponto de máximo estiver fora da região explorada experimentalmente, deve-se seguir a direção geral indicada pelo modelo, mas com cautela, estabelecendo um novo modelo quadrático no caso de desvios grandes entre a previsão e a observação experimental.
- a superfície apresenta um mínimo para alguns valores de x_1 e um máximo para outros valores de x_1 . Neste caso, devem-se tentar combinações dos fatores envolvidos no processo, para se estabelecer aquela que proporciona o maior valor da resposta.

- a superfície quadrática não se adapta ao modelo. Aqui, pontos adicionais que gerem um modelo cúbico devem ser experimentados. Esta situação revela que modelos de baixa ordem não são suficientes para representar o estudo. É recomendado que sejam feitos experimentos na região do máximo relativo estabelecido, utilizando passos pequenos para avançar.

Os dois métodos citados anteriormente necessitam que os resultados experimentais sejam conhecidos com rapidez, a fim de que se possam planejar os ensaios seguintes. Nos trabalhos que envolvem muito tempo de experimentação e muito tempo de análise, é sugerido (Cochran e Cox, 1957) que se procure detetar o ponto de ótimo com apenas um ensaio, utilizando-se para tanto, um modelo de segunda ordem rotacionável. Se a faixa de exploração das variáveis é muito grande, pode ser que um modelo de segunda ordem não seja o mais adequado para representar o estudo. Assim, é sugerido (Cochran e Cox, 1957) que seja adaptado um modelo de ordem superior ou que se efetue um segundo experimento para posterior análise.

Existe, também, a possibilidade de se executarem ensaios empregando combinações randômicas das variáveis envolvidas no processo. Neste caso, como o próprio nome revela, são escolhidos valores, de forma randomizada, dentro da faixa de possibilidades fornecida pela literatura, para as variáveis envolvidas no estudo. Após a execução de n ensaios, o conjunto de valores que forneceu o melhor resultado é

considerado o conjunto representativo do ponto ótimo. Este método não apresenta nenhum planejamento estratégico de ensaios. É indicado quando se tem um número grande de variáveis influenciando o sistema e quando o erro experimental é pequeno. A vantagem que este método oferece é a de se ter a oportunidade de compreender a influência das variáveis que mais afetam o processo em estudo, restringindo, desta maneira, a região de exploração dos ensaios experimentais. Para um estudo mais apurado do processo, os autores (Cochran e Cox, 1957) sugerem a aplicação de outros métodos combinados a este.

2.6. COMPORTAMENTO DA CINÉTICA DA REAÇÃO

Dentro do Desenvolvimento de Processos Químicos, o estudo da Cinética da reação envolvida no processo tem importância grande, pois através desta, torna-se possível descrever a evolução do sistema com a variação do tempo. Assim, velocidade de consumo de reagentes e produção do composto desejado, influência da temperatura na velocidade de consumo de reagentes e na produção do composto de interesse, parâmetros termodinâmicos relacionados às grandezas energéticas, que estão envolvidas no processo, são obtidos a partir desse estudo.

Os métodos experimentais envolvidos num estudo cinético relacionam-se com a determinação de certas características da reação que ocorre no sistema. Assim, é necessário definirem-se os parâmetros que realmente influenciam a cinética da reação. Dois são os principais (Ben-Aim e Destrian, 1967; Benson, 1960; Caneda, 1978):

- as concentrações iniciais dos reagentes;
- a temperatura.

A variação de volume do sistema é de grande importância no estudo cinético, pois as concentrações dependem desta. É comum considerar-se que o volume é constante durante todo o ensaio que se realiza e que as variações de concentração mais significativas ocorrem devido ao avanço da reação (Ben-Aim e Destrian, 1967).

Para uma reação endotérmica ou exotérmica, a manutenção da temperatura constante é conseguida por meio de um banho termostatzado (Ben-Aim e Destrian, 1967; Benson, 1960; Caneda, 1978).

Outros parâmetros podem ter influência significativa como a natureza do solvente, que pode interferir tanto na velocidade de reação quanto no mecanismo dessa (Ben-Aim e Destrian, 1967; Caneda, 1978); gases inertes presentes no sistema que afetam a pressão parcial de componentes, no caso de reagentes gasosos; o catalisador; as paredes do reator, o

pH do meio e outros que dependem de cada sistema em particular (Ben-Aim e Destrian, 1967).

Assim, estudos preliminares sobre alguns desses parâmetros são sugeridos (Benson, 1960; Caneda, 1978). Um ponto de partida interessante para caracterizar o sistema reacional do qual se deseja determinar a cinética é tomar ciência dos produtos de reação, ou seja quais são e quantos são. Este conhecimento fornece, além de informações sobre o sistema, suporte suficiente para a determinação dos métodos de análise a serem empregados no levantamento dos dados experimentais necessários. Assim, após estabelecidas as concentrações de reagentes e catalisador, a quantidade de solvente, a temperatura e o tempo de reação, que maximizam o rendimento da reação, procura-se aumentar este último de forma a poder-se verificar a possibilidade de formação de sub-produtos, a existência de reações paralelas que podem levar a conclusões precipitadas. A cromatografia a gás e a espectroscopia de absorção são métodos indicados para analisar produtos de reação (Caneda, 1978).

O conhecimento de quão rápida é a reação é outra informação útil no levantamento de dados cinéticos, pois esta permite dimensionar a amostragem durante o experimento. A utilização dos métodos de otimização, por exemplo, permite que se estime tal fator, já que o autor (Caneda, 1978) sugere que sejam empregados métodos para efetuarem-se medidas aproximadas desta velocidade.

Conhecendo-se o comportamento geral do sistema, parte-se para a determinação da composição deste com a variação do tempo. Se o sistema é simples, ou seja, não existem reações paralelas, o conhecimento da variação da composição, com o passar do tempo, de apenas um componente é suficiente para se conhecer a composição do sistema, desde que seja conhecida a estequiometria do sistema. No caso de reações complexas, o conhecimento dessas quantidades deve estender-se a mais de um componente. Tais quantidades citadas podem ser propriedades químicas, físicas ou a combinação de ambas de tal forma que determinem, unicamente, a composição do sistema que se esteja considerando (Benson, 1960).

Um problema encontrado para se determinar a composição ou um conjunto de propriedades que a determine está relacionado com a amostragem (Benson, 1960; Caneda, 1978) que é a forma mais simples de obtenção de dados para um estudo de cinética. A amostragem consiste em se retirar pequenas quantidades da mistura reagente, tratar a amostra da mistura de tal forma que a reação seja interrompida e analisar o produto final deste tratamento. A interrupção da reação pode ser feita por um resfriamento brusco da amostra recolhida ou por inibição química da reação com o uso de um reagente que atue no sistema, removendo ou neutralizando um dos componentes reativos (Benson, 1960; Caneda, 1978). O problema deste método, como salienta Benson (1960) é o distúrbio causado no meio reagente em virtude da retirada das amostras. Em casos extremos, torna-se necessária a amostragem total, ou seja, todo o sistema reagente passa por uma inibição da

reação para posterior análise. Assim, para o prosseguimento da coleta de dados, um novo sistema deve ser preparado e a amostragem deve acontecer após o ponto anteriormente analisado.

Para a análise das amostras, Caneda (1978) sugere que sejam utilizados métodos físicos como a espectrofotometria, a ressonância magnética nuclear, a dilatometria e a rotação ótica entre outros. Dos métodos químicos, o mesmo autor sugere a volumetria e a gravimetria que são métodos clássicos. Destaca ainda Caneda (1978) que os métodos químicos embora sejam mais trabalhosos, têm a vantagem de serem específicos.

A calorimetria, que permite determinar a quantidade de calor liberada durante uma reação, e a condutimetria, principalmente para soluções eletrolíticas, já que permite acompanhar o andamento da reação por meio de medidas de condutividade elétrica são maneiras sugeridas por Ben-Aim e Destrian (1967) para um estudo de cinética.

A utilização de métodos de análise dos sistemas reacionais, envolvendo medidas de propriedades elétricas também é sugerida por Benson (1960). Assim, cita como métodos a determinação da constante dielétrica, a condutância elétrica, a medida de pH com o uso de eletrodos de hidrogênio ou calomelano, o potencial de óxido-redução e em caso de reações em fase gasosa, a determinação da condutividade térmica. O mesmo autor comenta que tais métodos devem ser

usados após calibração cuidadosa fornecendo, ainda assim, precisão de 1%.

Da mesma forma que sugerida por Caneda (1967), Benson (1960) também indica a utilização de métodos de análise baseados em propriedades óticas. Comenta o autor que tais métodos são muito convenientes quando existir a possibilidade de serem aplicados. As propriedades óticas que podem caracterizar um sistema são: a absorção em um ou mais comprimentos de onda (infravermelho, ultravioleta, visível ou região de microonda), o índice de refração da mistura, a rotação ótica de uma ou mais espécies do sistema, a emissão fluorescente de uma ou mais substâncias do sistema. Cada um desses sistemas requer uma calibração rigorosa para que a propriedade ótica medida possa ser associada à concentração da substância desejada. Com exceção do método de rotação ótica e do índice de refração, a precisão dos demais fica em torno de 1%. Um problema apontado por Benson (1960) sobre estes métodos, especialmente àqueles relacionados com bandas de absorção ou coeficientes de absorção, é o fato de tais valores mudarem com variações de temperatura, pressão ou meio reacional.

Outros métodos ainda apontados por Benson (1960) como úteis no acompanhamento do comportamento cinético de uma reação são: métodos dilatométricos, que aplicam-se a sistemas líquidos onde a variação de volume relaciona-se com a evolução da reação; acompanhamento da viscosidade do sistema, que é aplicável tanto a sistemas líquidos, quanto gasosos

(muito usado no estudo de polimerização); indicadores colorimétricos que são eficientes quando ocorrem mudanças de coloração do meio reagente devido ao progresso da reação; isótopos radioativos ou traçadores que colocados no sistema permitem acompanhar sua evolução. Este último é de pequena precisão e de difícil preparo de amostras.

Há reações que se processam rapidamente de tal forma que, antes de se fazer a primeira amostragem, praticamente a reação já se completou e por deficiência do sistema de agitação, as amostras retiradas não apresentam homogeneidade suficiente. Ainda pode-se ter, para tais reações, problemas com o método de deter o avanço desta, na amostra retirada, que pode não ser o mais adequado. Para contornar esse problema, Benson (1960) sugere que sejam utilizados sistemas estáticos, onde a mistura dos reagentes processe-se de maneira bastante rápida, garantindo, assim, a homogeneidade das amostras retiradas. Uma variante deste método é o sistema de fluxo contínuo sugerido por Benson (1960) e por Caneda (1978). Esses autores propõem que os reagentes sejam alimentados separadamente, por meio de tubulações independentes, a um ponto do sistema em que os reagentes misturem-se e iniciem a reação. Num ponto desse reator tubular, medem-se algumas propriedades de interesse que possam ser correlacionadas com a concentração dos compostos envolvidos na cinética da reação em estudo. Podem, dessa forma, ser úteis medidas relacionadas a propriedades óticas das substâncias como o uso de espectrofotômetros de registro de absorbância ou transmitância em função do tempo de forma

contínua, ou ainda de maneira mais rápida, segundo Caneda (1978), espectrofotômetros conectados a um osciloscópio, cuja tela seja filmada. São sugeridas por Benson (1960) medidas de evolução de calor, ou seja, de temperatura, ou também, de condutividade elétrica. Neste método de fluxo contínuo, um conjunto de concentrações a diversos tempos é conseguido por meio da variação da velocidade de alimentação dos reagentes e também da variação da posição do ponto no qual são feitas as medidas das propriedades utilizadas para se determinar as concentrações das substâncias envolvidas no processo reagente. A desvantagem deste método é o grande consumo de reagentes, já que o fluxo é contínuo.

Para os estudos cinéticos em que o custo e a disponibilidade de reagentes sejam fatores limitantes, Caneda (1978) sugere o emprego de sistemas de fluxo descontínuo. Estes têm sido bastante utilizados em algumas reações enzimáticas. O princípio deste sistema consiste em alimentar os reagentes a uma câmara de reação projetada de tal forma que a mistura daqueles seja praticamente imediata. Um recurso comumente empregado é alimentar os reagentes por meio de pequenos orifícios colocados em oposição de forma que a turbulência causada seja suficiente para a mistura. O fluxo alimentado é, então, rapidamente interrompido, iniciando-se o registro das concentrações a diversos tempos, com um instrumento adequado, tal como um espectrofotômetro. A grande vantagem deste método é o pequeno consumo de reagente aliada à rápida mistura dos reagentes.

Um outro método bastante interessante denomina-se método da relaxação (Benson, 1960; Caneda, 1978). Este método consiste em se atingir o equilíbrio e, logo a seguir, por meio de uma excitação externa ao sistema, deslocar o equilíbrio e medir o tempo necessário para que o sistema retorne ao equilíbrio. O tempo que a reação necessita para percorrer uma certa fração do retorno ao equilíbrio é denominado de tempo de relaxação e está matematicamente relacionado com a velocidade específica da reação. O deslocamento do equilíbrio pode ser feito por meio de uma perturbação como uma variação brusca de pressão ou temperatura, ou ainda aplicar-se ultrassom ao sistema de maneira que a frequência empregada interaja com a situação de estabilidade de alguma espécie do sistema. É importante que o tempo para causar a perturbação no sistema seja bem menor que o tempo de relaxação. A vantagem deste método está no fato de que não há problemas com o tempo de espera para que se consiga um sistema homogêneo para amostragem, uma vez que já se parte de uma situação de equilíbrio.

CAPITULO 3

MATERIAIS E METODOS

Neste capítulo são descritos os materiais utilizados na parte experimental do trabalho, bem como a metodologia adotada no trabalho propriamente dito. Inicialmente são comentadas as substâncias empregadas, listando-se as principais propriedades relacionadas a essas. Passa-se, a seguir, aos comentários relativos aos equipamentos usados no estudo desenvolvido. A parte seguinte é dedicada aos comentários relacionados à metodologia de trabalho adotada nas diversas etapas do desenvolvimento do processo proposto.

3.1. MATERIAIS

3.1.1. SUBSTANCIAS UTILIZADAS

A síntese de *térccio-butil-hidroquinona* ($\text{C}_6\text{H}_3\text{-p-}((\text{OH})_2)\text{C}(\text{CH}_3)_3$) foi executada de acordo com o sugerido por Pospisil et alii (1966). Nessa etapa de síntese e na obtenção do produto foram empregadas substâncias, cujas principais propriedades são apresentadas na tabela 1. Para a síntese, utilizou-se a *hidroquinona* ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$) como composto a ser alquilado, e o *isobutanol* ($\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-CH}_3$) e o *térccio-butanol* ($((\text{CH}_3)_3\text{-C-OH})$) foram os agentes

TABELA 1: SUBSTÂNCIAS EMPREGADAS E SUAS PROPRIEDADES.

SUBSTÂNCIA	FORMULA MOLECULAR	MASSA MOLECULAR (g)	DENSIDADE (g/cm ³)	PONTO DE FUSÃO (°C)	PONTO DE EBULIÇÃO (°C)
Hidroquinona	C ₆ H ₆ O ₂	110,11	1,332(1)	170,3	285(7)
Isobutanol	C ₄ H ₁₀ O	74,12	0,805(2)	-108	107-108(8)
Térzio-butanol	(CH ₃) ₃ COH	74,12	0,799(3)	25,5	82,9(8)
Eter Etilico	(C ₂ H ₅) ₂ O	74,12	0,708(4)	-116,3	34,6(8)
Acido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	98,08	1,834(5)	10,5	340(8)
Benzeno	C ₆ H ₆	78,11	0,879(6)	5,5	80,1(8)

(1) relativa à água a 15°C.

(2) a 17°C, relativa à água a 5°C.

(3) a 26°C, relativa à água a 4°C.

(4) a 25°C, relativa à água a 4°C.

(5) a 18°C, relativa à água a 4°C.

(6) a 20°C, relativa à água a 4°C.

(7) a 730 mmHg.

(8) a 760 mmHg.

alquilantes testados. O catalisador empregado foi o ácido sulfúrico (H_2SO_4) 98%. Os solventes testados foram a água (H_2O) e o éter etílico ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$). No processo de extração das substâncias orgânicas usaram-se água destilada e éter etílico. Para a separação da tércio-butil-hidroquinona das demais substâncias orgânicas, empregou-se benzeno (C_6H_6).

3.1.2. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

A figura 1 apresenta um esquema do sistema reacional utilizado na síntese da tércio-butil-hidroquinona.

Para o estudo da reação proposta, usaram-se os seguintes equipamentos:

- um balão de vidro (1) "pyrex" com três bocas e capacidade para 250 ml que se constitui no reator do sistema;
- um condensador (2) do tipo com serpentina. O fluido de resfriamento, que no caso foi água gelada, circula no interior da serpentina. O condensador acopla-se diretamente ao balão de reação;

- um alimentador de vidro (3) "pyrex" para adição do catalisador ao sistema reagente. O alimentador acopla-se diretamente ao balão de três bocas;
- um termômetro de mercúrio (4) com faixa de -10 a 300°C para acompanhar a variação de temperatura da massa reagente no interior do reator;
- um recipiente de vidro (5) para o banho de aquecimento do reator. O fluido de aquecimento empregado foi o Therminol-55;
- uma resistência (6) (220 V e 500 w) imersa no banho de aquecimento;
- um termômetro de contato (7) do tipo Jumo para controlar a temperatura do banho de aquecimento;
- um agitador magnético (8) para promover a agitação tanto da massa reagente quanto do fluido de aquecimento. A agitação é feita por meio de barras magnéticas revestidas com politetrafluoretileno;

Equipamento adicional, necessário às operações de análise, extração e cristalização é apresentado a seguir.

- um funil de decantação para o processo de extração das substâncias orgânicas do produto final de reação;
- um "dean-stark" com torneira utilizado no processo de evaporação a vácuo para recolher o condensado, restando no balão um sistema bifásico composto por uma solução, em pequena quantidade, com o produto de interesse e o precipitado contendo *térccio-butil-hidroquinona*;
- um frasco do tipo kitassato para recolher o condensado da evaporação no processo de obtenção do produto puro. Este frasco está conectado ao "dean-stark" por meio de uma mangueira de silicone;
- um cromatógrafo a gás modelo CG-37 com detetor de ionização de chama, acoplado a um integrador CG-500 que permite efetuar os cálculos necessários pertinentes ao método de quantificação adotado. A coluna cromatográfica empregada é do tipo empacotada, de metal, com 3 m de comprimento, tendo como fase

estacionária uma poli-dimetil-silicona na forma de goma e com estrutura como segue: $(CH_3)_3-Si-O-(Si-(CH_3)_2-O)_n-Si-(CH_3)_3$. Este material é comercialmente conhecido como SE-30; possui uma polaridade relativa de 5,1%. A coluna utilizada nas análises possui 5% dessa fase estacionária dispersa sobre Uniport HP (o material suporte) com granulometria entre 60 e 80 mesh. Esta coluna é empregada para se fazer a análise dos reagentes e produtos orgânicos pesados. A análise dos leves é feita em coluna de metal, tendo como fase estacionária Porapak Q. Possui um comprimento de 1,8 m. seu diâmetro interno é de 3,2 mm e a temperatura máxima de operação é 250 °C.

- uma balança analítica modelo Mettler com capacidade máxima para 160,000 g e precisão de 0,001 g;
- vidraria de laboratório, em geral: béqueres, erlenmeyers, provetas, pipetas, funis.

3.2. METODOS

3.2.1. VARIÁVEIS E PROGRAMAÇÃO DAS REAÇÕES

No processo estudado, foram consideradas as seguintes variáveis:

- temperatura;
- proporção molar entre álcool e hidroquinona;
- concentração de catalisador.

A literatura (Pospisil et alii, 1966) propõe que a temperatura seja de 60°C, a proporção molar seja de 1:1 a 1:3 e que se utilizem 2500 ml de ácido sulfúrico (catalisador) 65%. Para a exploração dessas condições de reação empregou-se um planejamento de experimentos. Por meio dessa forma de se abordar o problema, torna-se necessário definir uma faixa, em torno das condições de reação estabelecidas na literatura, para a exploração das variáveis definidas como importantes. Feito dessa forma pode-se verificar a influência dessas variáveis no rendimento da reação, bem como analisar a combinação delas que leva ao ponto ótimo. Para essas variáveis, definiram-se as seguintes faixas de exploração:

- temperatura: 50 a 70°C;
- proporção molar entre álcool e hidroquinona:
2:1 a 4:1;

- concentração de catalisador (ácido sulfúrico):
15 a 35% sobre a massa de material reagente.

O planejamento utilizado na síntese da *térccio-butil-hidroquinona* consistiu em montar-se um plano de ensaios através do qual pudesse ser tirado o maior número de informações com o menor número de ensaios possível. Para tanto recorreu-se a um procedimento estatístico que permite a sistematização do processo reacional, bem como a sua otimização, a fim de serem evitados erros que não sejam os de origem experimental.

A otimização da reação foi feita segundo o método do passo ascendente com auxílio da construção da superfície de resposta (Cochran e Cox, 1957; Box et alii, 1978). Este método consiste num conjunto de técnicas que permite estabelecer uma relação de caráter empírico entre as variáveis estudadas, possibilitando o direcionamento dos experimentos para a maximização dos resultados. Assim, obtém-se uma expressão do tipo:

$$y = F(x_{1u} , x_{2u} , x_{3u} , \dots , x_{ku}) + e_u \quad (1)$$

onde:

- y é a resposta que se deseja otimizar;
- x_{iu} são os fatores estudados e que exercem influência na resposta y ;

- e_u corresponde ao erro experimental observado em u experimentos.

A relação entre y e x_{1u} é da forma:

$$y = B_0 + B_1x_{1u} + B_2x_{2u} + \dots + B_kx_{ku} + e_u \quad (2)$$

Os coeficientes B_1 , obtidos por meio de regressão polinomial, expressam a influência dos fatores x_{1u} na resposta y . É possível, ainda, obterem-se os coeficientes relativos às interações entre os fatores considerados: B_{1j} , B_{1jk} , B_{1jkl} , e assim por diante. Os coeficientes da equação 2 são calculados a partir da seguinte expressão:

$$B_1 = (X_1^T X_1)^{-1} (X_1^T Y) \quad (3)$$

em que X_1 indica a matriz das variáveis x_1 ; Y indica a matriz da resposta y obtida em cada experimento realizado; o índice superior T indica matriz transposta e (-1) , matriz inversa.

As equações para a determinação dos coeficientes B_1 tornam-se mais simples quando se utiliza uma base ortogonal, ou seja, as variáveis são mutuamente ortogonais. Para tal, aplica-se uma transformação linear na faixa de exploração definida para as variáveis, de forma a que os novos limites das faixas sejam $(+1)$ e (-1) . Assim, tem-se:

onde:

$$X = (((a + b)/2) - x)/(a - b)/2 \quad (4)$$

A exploração dos pontos definidos por esse mecanismo de estudo é realizada de modo randomizado, ou seja, sem que seja seguida uma sequência entre os experimentos. Este procedimento permite que não se tenham erros sistemáticos devido a ajustes de condições experimentais. Assim, pode-se ter uma estimativa confiável do erro experimental associado ao estudo realizado.

Definindo-se:

X₁..... temperatura de reação;

X₂..... concentração de catalisador;

X₃..... proporção molar entre o álcool utilizado e a hidroquinona,

como sendo as variáveis da base ortogonal, e T, C₀, P_{mA/m} como os valores que tais variáveis adquirem em toda a faixa de valores possíveis, a transformação linear para cada variável é:

$$X_1 = (T - 60)/10 \quad (5)$$

$$X_2 = (C_o - 25)/10 \quad (6)$$

$$X_3 = P^{m_{A/H}} - 3 \quad (7)$$

Assim, os ensaios realizados consideraram todas as possibilidades de combinação entre o nível alto (+1) e o nível baixo (-1) das variáveis envolvidas. A tabela 2 apresenta os pontos de exploração do processo estudado. As tabelas 3, 4 e 5 mostram as quantidades envolvidas nos ensaios efetuados.

TABELA 2: PLANO DE ENSAIOS PARA A OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO.

PONTO Nº	TEMPERATURA (°C)	CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR (% EM MASSA)	PROPORÇÃO MOLAR ALCOOL/HIDROQUINONA
1	50	15	2:1
2	50	15	4:1
3	50	35	2:1
4	50	35	4:1
5	70	15	2:1
6	70	15	4:1
7	70	35	2:1
8	70	35	4:1
9	60	25	3:1

TABELA 3: QUANTIDADES DE REAGENTES EMPREGADAS NAS REAÇÕES COM
PROPORÇÃO MOLAR DE 1(HIDROQUINONA):2(ALCOOL).

Proporção molar: 1 Hidroquinona: 2 Alcool
(Isobutílico ou Tércio-butílico).
Massa de Hidroquinona: 10,0g.
Massa de álcool: 13,46g

CATALISADOR: ACIDO SULFURICO	
% MASSA	MASSA (g)
15	3,519
25	5,865
35	8,211

TABELA 4: QUANTIDADES DE REAGENTES EMPREGADAS NAS REAÇÕES COM
PROPORÇÃO MOLAR DE 1(HIDROQUINONA):3(ALCOOL).

Proporção molar: 1 Hidroquinona: 3 Alcool
(Isobutílico ou Tércio-butílico).
Massa de Hidroquinona: 10,0g.
Massa de álcool: 20,195g

CATALISADOR: ACIDO SULFURICO	
% MASSA	MASSA (g)
15	4,530
25	7,549
35	10,569

TABELA 5: QUANTIDADES DE REAGENTES EMPREGADAS NAS REAÇÕES COM PROPORÇÃO MOLAR DE 1(HIDROQUINONA):4(ALCOOL).

=====

Proporção molar: 1 Hidroquinona: 3 Alcool
(Isobutílico ou Tércio-butílico).

Massa de Hidroquinona: 10,0g.

Massa de álcool: 26,930g

CATALISADOR: ACIDO SULFURICO,	
% MASSA	MASSA (g)
15	5,540
25	9,233
35	12,926

Os pontos da tabela 2 foram randomizados para evitarem-se erros sistemáticos que pudessem ser propagados, interferindo, desse modo, no erro experimental. Este foi determinado através da repetição do ponto do meio por 4 vezes. Tal ponto é representado no modelo pelo nível (0).

Para acelerar a parte de cálculos na obtenção do modelo matemático, foi empregado o programa STATGRAPHICS na versão 2.6 que é um programa destinado à análise estatística de valores numéricos.

3.2.2. METODOLOGIA DA REAÇÃO

Cada reação inicia-se com a pesagem, em pesa-filtro, da hidroquinona, do álcool a ser empregado e do ácido sulfúrico, e a medida do volume de solvente utilizado, feita em proveta graduada. No reator são colocados, inicialmente, a hidroquinona e o solvente. O reator é levado ao banho térmico, sendo a mistura agitada, através de agitador magnético, e aquecida a 30°C para melhorar a solubilidade da hidroquinona. Após a completa solubilização, o álcool é alimentado ao sistema, sob agitação, por meio do alimentador. Terminada esta fase, introduz-se, no alimentador, o ácido sulfúrico. Este é adicionado ao sistema reagente, ainda a 30°C, de forma bastante lenta, porque o ácido sulfúrico possui uma alta entalpia de solubilização nesse meio, promovendo, assim, elevações temporárias de temperatura. Com a adição lenta, verificam-se variações de até 5°C acima da temperatura desejada no sistema reacional. A elevação da temperatura do banho de aquecimento, para se estabelecer no reator a temperatura na qual se quer executar o ensaio inicia-se com o término da adição do ácido. Ao atingir-se a temperatura de reação, que é um processo relativamente rápido (cerca de 10 minutos), inicia-se a contagem do tempo do processo (30 minutos ou 15 minutos). Durante este, acompanha-se a temperatura no interior do reator e o nível da massa líquida reagente. A utilização do éter etílico como solvente requer que ele seja reposto ao sistema, já que, sendo sua

volatilidade alta, ocorrem perdas para o meio ambiente, mesmo com a presença do condensador resfriado com água gelada.

3.2.3. METODOLOGIA DA EXTRAÇÃO

Esgotado o tempo de reação, o reator é imerso num banho de gelo fundente para que sejam cessadas as reações no sistema. Atingida a temperatura ambiente, colocam-se 20 ml de éter etílico no reator, mantendo-se agitação por 30 minutos para retirar cristais que porventura tenham aderido às paredes do reator. A seguir, transfere-se o conteúdo do reator para um funil de separação. Ao produto, adicionam-se 40 ml de água destilada gelada para proceder-se à extração da fase orgânica. Com esta adição e posterior agitação manual do funil, verifica-se a formação de duas fases no interior daquele. A fase superior constitui-se de éter etílico, predominantemente, e pelos produtos orgânicos da reação (hidroquinona, *t*-butil-hidroquinona, subprodutos e pequena quantidade do álcool empregado). A fase inferior, a inorgânica, é constituída de água, predominantemente, e ácido sulfúrico, contendo, ainda, o restante do álcool, que preferencialmente fica nesta fase. A fase inorgânica é, então, retirada por escoamento lento no funil de separação. A fase orgânica permanece no funil para ser lavada com água destilada gelada, a fim de ser retirada alguma acidez remanescente. Este extrato é recolhido em frasco de coloração âmbar (para evitar a oxidação da hidroquinona em presença de

luz), tarado e etiquetado, para posterior análise. A fase inorgânica é colocada no funil de separação e acrescentam-se 30 ml de éter etílico e 30 ml de água destilada gelada para uma segunda extração. Observa-se, novamente, a formação das duas fases: deixa-se escoar a fase inorgânica, que é recolhida em frasco de cor âmbar tarado e etiquetado. A fase orgânica permanece no funil para lavagem com água destilada gelada para eliminação de acidez. Aquela é, então, recolhida em frasco de cor âmbar tarado e etiquetado.

As amostras recolhidas após cada reação são, então, analisadas para quantificação das substâncias de interesse.

3.2.4. METODOLOGIA DA ANÁLISE

A análise dos produtos de reação é feita segundo a técnica da cromatografia a gás. Esta permite que seja feita tanto a análise qualitativa quanto a quantitativa. Utiliza-se, para tanto, um cromatógrafo a gás com detetor de ionização de chama. A coluna empregada nas análises dos compostos pesados tem como fase estacionária uma poli-dimetil-silicona $((CH_3)_3Si-O-(Si-(CH_3)_2-O)_n-Si-(CH_3)_3)$, na forma de goma, comercialmente conhecido como SE-30. A polaridade relativa deste material é 5,1%, ou seja, há pequena afinidade deste material com compostos que sejam polares, como é o caso das substâncias fenólicas. Este fato é de interesse, pois tem-se, dessa forma, uma análise rápida. A coluna utilizada é empacotada e possui 5% da fase

estacionária, já comentada, dispersa sobre Uniport HP (o material suporte) com granulometria entre 60 e 80 mesh. Para a análise dos compostos leves utiliza-se uma coluna da série de Porapak que são materiais poliméricos obtidos através da copolimerização de estireno, divinilbenzeno e etilvinilbenzeno. A estrutura e a porosidade desses polímeros vinculam-se ao processo de preparação. No caso, utilizou-se uma coluna do tipo Porapak Q. O gás de arraste empregado é nitrogênio e os gases para a combustão são hidrogênio e ar sintético.

A análise qualitativa é feita considerando-se o tempo de eluição, através da coluna, dos diversos compostos presentes numa amostra. Para tanto, é necessário o conhecimento prévio desses tempos de retenção para as substâncias de interesse nas condições de análise. Estas foram estabelecidas do seguinte modo:

- Vaporizador: local onde processa-se a vaporização da amostra injetada - temperatura de 290°C;
- Detetor: local onde as diversas substâncias são identificadas - temperatura de 310°C;
- Coluna cromatográfica: local de eluição dos componentes da amostra - temperatura de 180°C.

As vazões dos gases utilizados e as respectivas pressões de entrada no cromatógrafo são:

- Nitrogênio: 40 ml/min e 60 psi;
- Hidrogênio: 38 ml/min e 40 psi;
- Ar sintético: 380 ml/min e 40 psi.

Efetuada a análise qualitativa e registrando-se a presença do composto desejado, parte-se para a análise quantitativa.

A análise quantitativa é feita pela técnica da padronização interna. Esta necessita da definição de uma substância que seja o padrão interno propriamente dito. Tal substância deve produzir um pico puro e completamente separado daquelas que deverão ser quantificadas. A escolha do padrão interno é importante, pois dele dependerá a precisão da análise.

Para a quantificação, tanto da hidroquinona quanto da tércio-butil-hidroquinona, utilizou-se a bifenila ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-O-C}_6\text{H}_5$), que elui entre os compostos de interesse, produz um pico resolvido por completo, não é adsorvida pela fase estacionária, pelo suporte desta, pelas paredes da coluna e nem pelo sistema de detecção. Para a quantificação dos leves, ou seja, do álcool, o padrão empregado é o álcool isobutílico ou tércio-butílico.

O procedimento analítico para os compostos pesados consiste em, inicialmente, preparar-se uma amostra padrão, contendo hidroquinona, tércio-butil-hidroquinona, bifenila, todos com massas conhecidas, e éter etílico, como solvente. Esta amostra padrão tem por finalidade a determinação dos fatores de resposta, que relacionam o termo (área do pico/massa da substância) da substância de interesse com o mesmo termo relativo à substância usada como padrão. Isto faz-se necessário, porque o termo mencionado apresenta valores diferentes para diferentes compostos. Tendo-se os fatores de resposta que relacionem bifenila com hidroquinona e bifenila com tércio-butil-hidroquinona, torna-se possível a análise dos produtos de reação. Esta é efetuada segundo os passos descritos a seguir:

- pesa-se, em balança analítica, uma quantidade de padrão (bifenila) num erlenmeyer previamente tarado;
- toma-se, do produto de reação, aproximadamente, uma alíquota de 1 ml no mesmo erlenmeyer;
- determina-se a massa da alíquota;
- injeta-se no cromatógrafo um volume de 1 microlitro dessa alíquota.

A quantificação do álcool segue o mesmo procedimento de preparação de amostras descrito anteriormente. O padrão empregado foi o álcool isobutílico para a quantificação do álcool tércio-butílico, já que o álcool que demonstrou melhores rendimentos na reação foi o tércio-butílico, como mostrado adiante.

Como resultado da análise, tem-se o cromatograma da alíquota, a massa das substância de interesse presentes naquela, ou pode-se, também, obter como resultado a concentração dos constituintes da alíquota, que representa o produto de reação que se deseja quantificar. Para a obtenção de resultados satisfatórios, em termos de quantificação, é necessário que as áreas dos picos do padrão e da substância que se deseja quantificar sejam aproximadamente iguais para minimizar a influência deste termo. Caso, após a análise, verifique-se uma discrepância grande entre as áreas, o procedimento de quantificação deve ser repetido, efetuando-se a preparação de uma nova solução padrão.

3.2.5. METODOLOGIA DA SEPARAÇÃO

A obtenção da tércio-butil-hidroquinona livre dos outros produtos de reação é feita através de uma operação de cristalização em benzeno. Tendo-se procedido à extração das substâncias orgânicas, conforme descrito no item 3.2.3, o extrato é tratado com benzeno. Adiciona-se, àquele, 450 ml de

benzeno para cada mol de hidroquinona utilizado na reação. Esta mistura é colocada sob agitação (agitação magnética) e sob aquecimento, chegando à ebulição numa temperatura de 48°C. A temperatura da mistura sobe gradualmente até atingir aproximadamente 64 °C, quando observa-se a precipitação de um sólido cristalino branco - a hidroquinona. A *térccio-butil-hidroquinona* permanece na solução benzênica. Por simples filtração em funil de vidro e papel de filtro, retém-se a hidroquinona, que ainda é lavada com benzeno a frio, obtendo-se, em solução, *térccio-butil-hidroquinona*. Tanto o sólido quanto a solução são analisados através de cromatografia a gás (técnica já descrita no item 3.2.4), para verificação da eficiência do processo. A *térccio-butil-hidroquinona* é, então, separada do benzeno por evaporação deste último. Este processo é realizado num sistema constituído por um balão de três bocas, ao qual se conecta um "dean-stark" com torneira e um condensador do tipo com serpentina. A saída do "dean-stark" é ligada a um frasco kitassato por meio de uma mangueira de silicone. A pressão desse sistema é diminuída para 175 mm Hg, suficiente para que a fase líquida resultante da filtração entre em ebulição a 38 - 40 °C. A mistura de benzeno com éter etílico é assim retirada do sistema, fazendo com que ocorra precipitação da *térccio-butil-hidroquinona*. Esta é retirada, à medida que a precipitação vai ocorrendo no sistema, por simples filtração da mistura concentrada. O processo é feito em batelada e a alimentação ocorre após cada filtração.

3.2.6. LEVANTAMENTO DO COMPORTAMENTO CINÉTICO DA REAÇÃO

O levantamento do comportamento cinético da reação tem por objetivo estudar o progresso da reação como função do tempo. Com um estudo desses, determinam-se:

- a ordem da reação;
- a expressão que relaciona a variação de concentrações com o decorrer do tempo;
- a dependência da constante de velocidade com a temperatura;
- a energia de ativação da reação.

Para este estudo, é necessário que o reator empregado tenha tamanho e forma definidas, construído com material inerte para que não haja interferência deste nos processos reacionais. O reator deve ser mantido em temperatura constante durante o ensaio e os reagentes devem ser adicionados e rapidamente homogenizados.

Escolheu-se, para este estudo, o método do fluxo descontínuo, com amostragens a intervalos de tempos pré-fixados e posterior análise por cromatografia a gás.

As temperaturas escolhidas para ensaio foram: 30, 40, 50 e 60 °C. As quantidades de catalisador e de reagentes foram fixadas nas condições do ponto ótimo:

- concentração de catalisador: 35% em massa, sobre a massa dos reagentes;
- relação molar álcool *t*ércio-butílico e hidroquinona: 3:1;
- tempo de reação: 15 minutos.

gerando, desta maneira, o seguinte sistema:

- massa de hidroquinona: 40 g;
- massa de *t*ércio-butanol: 80,778 g;
- massa de ácido sulfúrico: 42,272 g;
- volume de éter etílico: 80 ml.

A metodologia geral seguida consistiu em inicialmente misturarem-se a hidroquinona, o *t*ércio-butanol e o éter etílico mantendo tal sistema sob agitação e na temperatura de reação programada. Após dissolução da hidroquinona, verificada por inspeção visual, adiciona-se o ácido sulfúrico. Esta adição deve ter uma velocidade controlada de tal maneira a não alterar significativamente a temperatura no reator e deve terminar antes de findar três minutos contados a partir do início da adição do ácido. Esta restrição está ligada ao intervalo de tempo de retirada de amostras que foi programado para cada três minutos.

As amostras, que têm, em média, um volume de 5 ml, são retiradas com pipetas graduadas de 10 ml e colocadas em erlenmeyers de 150 ml previamente tarados e numerados, tendo

recebido, já, 10 ml de água destilada. Os erlenmeyers ficam em banho de gelo para evitar que, ao receberem as amostras, a reação prossiga. Como se estipulou um tempo de reação de 15 minutos, retiram-se 5 amostras, respectivamente nos instantes 3, 6, 9, 12 e 15 minutos contados a partir do início da adição do ácido sulfúrico.

Ao final da reação, cada amostra é tratada com 10 ml de éter etílico, medidos em bureta e adicionados sob agitação, para promover a extração dos orgânicos. O sistema bifásico resultante do tratamento é colocado em funil de separação, recebe uma nova agitação manual, ficando em repouso para a separação das fases orgânica e inorgânica. Medem-se os volumes das duas fases e a massa final obtida de cada fase. As amostras assim tratadas são acondicionadas em frascos âmbar previamente tarados e etiquetados e guardadas em geladeira para posterior análise por cromatografia a gás. A análise por cromatografia segue o procedimento descrito no item 3.2.4.

Conhecendo-se as massas de *t*-butil-hidroquinona em cada amostra e o volume de amostra retirado do sistema, determina-se a concentração de *t*-butil-hidroquinona no instante da retirada:

$$C_{TBHQ} = m_{TBHQ} / (m_{mTBHQ})V \quad (8)$$

onde:

- C_{TBHQ} representa a concentração de *t*ércio-butil-hidroquinona na amostra considerada;
- m_{TBHQ} representa a massa de *t*ércio-butil-hidroquinona presente na amostra;
- m_{mTBHQ} representa a massa molecular da *t*ércio-butil-hidroquinona;
- V representa o volume da amostra retirada do sistema reacional.

Com os valores das concentrações, constroem-se os seguintes gráficos:

- C_{TBHQ} em função do tempo;
- logaritmo neperiano ou decimal de C_{TBHQ} em função do tempo;
- recíproco de C_{TBHQ} em função do tempo.

Com estes gráficos e considerando o sistema simples, torna-se possível prever a ordem da reação envolvida no estudo. O gráfico que fornecer uma função linear da concentração de *t*ércio-butil-hidroquinona, ou de uma das transformações aplicadas à concentração como o logaritmo Neperiano ou o recíproco da concentração, em função do tempo, caracteriza uma das seguintes ordens:

- ordem zero para linearidade entre concentração em função do tempo;

- primeira ordem para linearidade entre logaritmo neperiano ou decimal da concentração em função do tempo;
- segunda ordem para linearidade entre o recíproco da concentração em função do tempo.

Assim, para cada temperatura, são feitos os gráficos da variação da concentração, ou de uma transformação desta, em função do tempo para os instantes iniciais da reação, evitando, desta maneira, a interferência de reações indesejadas. A declividade das retas obtidas corresponde ao valor da constante de velocidade naquela temperatura. Tem-se, portanto, um conjunto de valores dessa constante para o conjunto de temperaturas nas quais foram feitos os ensaios de cinética.

A constante de velocidade de uma reação química é expressa pela seguinte equação:

$$k = k_0 \exp(-E/RT_A) \quad (9)$$

onde:

k é a constante de velocidade da reação;

k_0 é o fator de frequência;

E representa a energia de ativação envolvida na reação;

R é a constante universal dos gases;

T_A representa a temperatura absoluta.

Observando-se a equação 9, verifica-se que um gráfico dos valores do logaritmo neperiano da constante de velocidade em função do recíproco da temperatura fornece as seguintes informações:

- o fator de frequência, k_0 , que é o coeficiente linear da reta obtida;
- a energia de ativação, E , obtida da com a declividade da reta que expressa-se por E/R .

Uma variante deste procedimento é construir o gráfico do produto entre a temperatura absoluta, em que se realizaram as reações, e o logaritmo neperiano da constante de velocidade em função da temperatura absoluta. Neste caso, os parâmetros obtidos são:

- o fator de frequência como sendo o logaritmo neperiano da declividade da reta obtida;
- a energia de ativação da reação que é obtida da expressão: do coeficiente linear da reta = $-E/R$.

CAPITULO 4

RESULTADOS E DISCUSSOES

Neste capítulo, são apresentados os resultados obtidos com relação à otimização do processo reacional, aos característicos da cinética da reação envolvida no processo e ao balanço material referente à produção de *t*-butil-hidroquinona.

O estudo do processo reacional iniciou-se com ensaios preliminares, envolvendo, como agente alquilante, o álcool isobutílico. Com este procedimento foi possível o estabelecimento de rotinas de preparação do sistema reagente, da forma de conduzir a extração dos compostos orgânicos e da maneira de preparar as amostras para a análise dos produtos de interesse. O passo seguinte foi aplicar os conhecimentos adquiridos com esta fase do trabalho no sistema em que o agente alquilante foi o álcool *t*-butilico. Os demais compostos empregados nas duas fases de estudo das reações foram os mesmos.

Os estudos sobre o comportamento cinético da reação também foram feitos com o emprego do *t*-butanol como agente alquilante.

4.1. ETAPA PRELIMINAR EMPREGANDO ISOBUTANOL

A reação global do processo de síntese da tércio-butil-hidroquinona com o isobutanol, que foi o primeiro agente alquilante utilizado, é:

Para as reações preliminares, tinha-se a opção de emprego de dois solventes:

- água;
- éter etílico.

Procurou-se, assim, testar estes dois solventes. Verificou-se, para uma mesma reação feita nas mesmas condições experimentais, que o sistema que utilizou o éter etílico apresentou as seguintes vantagens:

- menor número de subprodutos no produto final de reação;
- maior rendimento em termos de tércio-butil-hidroquinona produzida.

Em meio aquoso, o ácido sulfúrico sofre maior dissociação, fazendo com que o pH do meio reacional fique mais baixo, propiciando uma formação de maior quantidade de subprodutos, diminuindo, assim, a seletividade da reação e, ocasionando, portanto, um menor rendimento para a produção de *t*érccio-butyl-hidroquinona.

Desta forma, optou-se pela utilização do éter etílico como solvente. Entretanto, este apresenta a desvantagem de possuir um baixo ponto de ebulição ($34,6^{\circ}\text{C}$). Como consequência, foi necessário um aumento da temperatura do banho térmico que ficou em torno de $90-100^{\circ}\text{C}$, para que se conseguisse, no interior do reator, as temperaturas da faixa a ser explorada que eram $50-70^{\circ}\text{C}$. A alta temperatura do banho permitiu que uma quantidade maior de éter etílico evaporasse rapidamente, saindo do sistema reagente pelo condensador, que ficou aberto à atmosfera. Assim, a diminuição da concentração deste no meio reacional, causou o aumento da temperatura no interior do reator.

Observou-se nas reações que a adição do ácido sulfúrico à massa reagente tornava o meio reacional de cor rosa.

O íon *t*érccio-butila ($(\text{CH}_3)_3\text{-C}^+$) forma-se a partir do álcool isobutílico, em presença de ácido sulfúrico. Pela ação do ácido sulfúrico, também, este íon agrega-se ao anel benzênico. Este íon tem maior estabilidade a baixas

temperaturas, produzindo o gás isobutileno em temperaturas elevadas (80-100°C).

As reações transcorreram com refluxo do éter etílico, que entra em ebulição ao ser atingida a temperatura em que tal ocorre. Observou-se, também, a acentuação da coloração rosada do meio reagente com o passar do tempo. A temperatura, no interior do reator, elevou-se progressivamente, à medida que mais éter etílico passava para a fase de vapor, saindo do meio reacional. O fato de ter-se, como um dos produtos de reação, a água, e de já se ter éter etílico no meio (o solvente da reação) fez com que pudesse ser observada uma mistura bifásica ao final da reação.

Com o término da reação, o produto final passou por um processo de extração. Este consistiu em duas etapas. A primeira etapa correspondeu à adição de éter etílico e água destilada gelada ao produto de reação. Sendo o éter etílico pouco miscível com a água, observou-se, de imediato, a formação de duas fases. Os compostos orgânicos envolvidos na reação possuem pequena solubilidade em água e o fato de esta estar gelada fez com que a solubilidade fosse ainda mais reduzida. Dessa forma, os compostos orgânicos, com exceção do álcool isobutílico, foram solubilizados preferencialmente no éter etílico, ficando na fase aquosa os inorgânicos e grande parte do álcool isobutílico, cuja miscibilidade é maior nesse meio. A segunda etapa deste processo consistiu numa nova

extração pela qual passou essa última fase. Essa extração seguiu os mesmos moldes da primeira etapa já comentada.

A fase inorgânica final, que corresponde à fase que restou após a segunda etapa de extração, continha, preferencialmente, a solução aquosa de ácido sulfúrico (pH entre 1 e 2) e grande parte do álcool isobutílico. Esta fase foi neutralizada com hidróxido de bário sólido ($\text{Ba}(\text{OH})_2$), com agitação contínua da solução, obtendo-se, assim, um sulfato insolúvel em água: o sulfato de bário (BaSO_4), formado pela reação entre o ácido sulfúrico e o hidróxido de bário. A neutralização foi acompanhada através de pHmetro e a adição de hidróxido de bário foi cessada ao atingir-se $\text{pH}=7$. A mistura obtida foi aquecida, já que a solubilidade do sulfato de bário em água diminui com o aumento da temperatura, ocorrendo a formação de um precipitado de coloração branca. Filtrou-se a mistura e procedeu-se à análise da solução. Verificou-se que nesta não havia traços nem de hidroquinona e nem de *t*-butil-hidroquinona. Assim, a operação de extração em duas etapas foi suficiente para a separação das substâncias de interesse.

O primeiro extrato conteve, em média, 93% da massa total de hidroquinona extraída e 97% da massa de *t*-butil-hidroquinona produzida durante a reação.

Para a quantificação das reações discutidas, adotou-se, como parâmetro, o rendimento definido como segue:

$$\text{RENDIMENTO(\%)} = (\text{N}_{\text{TBHQ}}/\text{N}_{\text{HQ}}) \times 100 \quad (8)$$

onde:

- N_{TBHQ} = número de moles de *t*-butil-hidroquinona produzido;
- N_{HQ} = número de moles de hidroquinona utilizado na reação.

Assim, foram obtidos os resultados mostrados na tabela 6.

TABELA 6: RENDIMENTOS OBTIDOS COM ISOBUTANOL COMO AGENTE ALQUILANTE.

PONTO Nº	T (°C)	C _c (% mássica)	P _{mA/H}	RENDIMENTO(%)
1	50	15	2:1	0
2	50	15	4:1	0
3	50	35	2:1	1,93
4	50	35	4:1	6,02
5	70	15	2:1	0,21
6	70	15	4:1	2,90
7	70	35	2:1	1,44
8	70	35	4:1	1,11
9	60	25	3:1	2,94

T = Temperatura do meio reacional;
 C_c = Concentração de catalisador;
 P_{mA/H} = Proporção molar entre álcool e hidroquinona.

Os resultados apresentados na tabela 6 levam aos seguintes comentários, que são possíveis de serem feitos em

virtude do procedimento escolhido para efetuarem-se os ensaios:

- os pontos 1 e 2 representam as condições mais brandas com relação à temperatura e à concentração de ácido sulfúrico (50°C e 15% de ácido sulfúrico), para as quais a relação molar álcool/hidroquinona foi igual a 2:1 e 4:1, respectivamente. Nessas condições, esses pontos apresentaram rendimento nulo, ou seja, não há produção de *térccio-butil-hidroquinona*. A temperatura e a concentração de ácido sulfúrico não foram suficientes para a alquilação da hidroquinona. O aumento da relação molar entre o álcool e a hidroquinona não exerceu influência alguma sobre o rendimento da reação.
- o ponto que apresentou o maior rendimento foi o ponto 4. Neste tem-se o valor extremo da faixa de exploração da quantidade de ácido sulfúrico, ou seja, 35%. A temperatura é de 50°C. Com este ponto verifica-se que a concentração de ácido é importante, se comparado ao ponto 2 que apresenta a mesma proporção molar entre álcool e hidroquinona e menor quantidade de ácido. Além disso tem-se a confirmação da maior estabilidade do íon

tércio-butila em temperaturas mais brandas ao se comparar os rendimentos obtidos com a temperatura de 70°C.

- a comparação entre os pontos 3 e 4 (50°C, 35% de ácido e relação molar de 2:1 e 4:1, respectivamente) mostra que o aumento da relação molar entre o álcool e a hidroquinona favoreceu a produção de tércio-butil-hidroquinona. O aumento da quantidade de álcool permite que se tenha maior disponibilidade do íon tércio-butila no meio reagente, favorecendo, desse modo, a reação de alquilação.
- a alta temperatura (70°C), a baixa relação molar entre álcool e hidroquinona (2:1) e a baixa concentração de ácido (15%) são bastante desfavoráveis para o processo como ficou evidenciado pelo ponto 5. Ocorre nessa situação uma pequena disponibilidade de álcool para a formação do íon tércio-butila. Ao lado deste fato, tem-se uma estabilidade menor do íon tércio-butila, que pela temperatura mais alta converte-se no isobutileno. O aumento da relação molar (4:1) resultou numa melhora significativa para a produção de tércio-butil-hidroquinona, como exibido pelo ponto 6. Nessa

condição, ocorreu um aumento da disponibilidade de álcool, aumentando, dessa forma, a quantidade do íon já citado, favorecendo a reação.

- os pontos 7 e 8 apresentam pequena diferença em termos de rendimento. Ambos têm como condições experimentais 70°C e 35% de ácido, diferindo, apenas, na proporção molar entre o álcool e a hidroquinona, que é de 2:1 e 4:1, respectivamente. Neste caso, o aumento desta relação causou uma pequena queda no valor do rendimento. As condições de extremo das faixas de temperatura e concentração de catalisador levam à maior instabilidade do íon *térccio-butila*, e a presença da maior quantidade de álcool no ponto 8 propicia a formação de maior quantidade de isobutileno.
- o ponto do meio -o ponto 9- apresentou um rendimento próximo ao do ponto 6, mostrando um pequeno aumento. Tem-se, neste caso, uma concentração maior de ácido (25%) e uma temperatura mais branda (60°C), ambos fatores que se revelaram importantes na produção do composto desejado.

Com os dados da tabela 6, torna-se possível a construção de um modelo matemático, segundo Box et alii (1978) e Cochran e Cox (1957), que represente o processo de síntese de tércio-butil-hidroquinona em termos de rendimento obtido e a influência das variáveis consideradas no processo, assim como o efeito combinado entre elas. Tal é possível em decorrência do planejamento de experimentos feito. O modelo gerado foi:

$$Y = 1,839 - 0,286X_1 + 0,924X_2 + 0,806X_3 - 1,064X_1X_2 + 0,134X_2X_3 - 0,889X_1X_2X_3 \quad (9)$$

onde:

Y representa o rendimento como expresso pela equação 8;

X₁ representa os níveis de temperatura;

X₂ representa os níveis de concentração de catalisador;

X₃ representa os níveis da proporção molar entre isobutanol e hidroquinona.

A relação entre as variáveis codificadas, X₁, e suas correspondentes não codificadas é feita com auxílio das equações 5, 6 e 7 já discutidas no capítulo 3:

$$X_1 = (T - 60)/10 \quad (5)$$

$$X_2 = (C_c - 25)/10 \quad (6)$$

$$X_3 = P^{m_A/H} - 3 \quad (7)$$

O coeficiente de correlação para o modelo apresentado é $r = 0,954$.

A equação 9 permitiu que se tirassem as seguintes conclusões:

- um aumento na temperatura, que é representada pela variável X_1 , tem como consequência a diminuição do rendimento da reação, se comparada com as demais variáveis (X_2, X_3). Tal fato é explicado pela pequena estabilidade do íon *t*-butila a temperaturas menos brandas, ou seja, entre 50 e 70°C e quanto mais próximo de 50°C melhor o rendimento;
- um aumento na concentração de ácido sulfúrico (o catalisador da reação) provoca um aumento considerável no rendimento da reação. O coeficiente para este efeito (0,924) é o maior se comparado aos outros, que mostram o efeito individual de cada variável no rendimento;
- um aumento na relação molar entre isobutanol e hidroquinona acarreta, também, um aumento significativo do rendimento em comparação com o aumento produzido pelo aumento da concentração de catalisador. A relação entre o coeficiente que expressa o efeito dessa

relação e o coeficiente que expressa o efeito da concentração de catalisador é 0,9:1. Esta relação mostra que a contribuição desses efeitos isoladamente é da mesma ordem de grandeza;

- o aumento combinado de temperatura e concentração de ácido (X_1 e X_2) tende a diminuir o rendimento da reação. Este fato é explicado por haver maior tendência de formação de isobutileno a partir de isobutanol, diminuindo a produção do íon *tercio-butila* para alquilação da hidroquinona;
- o aumento combinado de concentração de ácido sulfúrico (X_2) e relação molar entre isobutanol e hidroquinona (X_3) tende a diminuir, também, o rendimento, mas em menor intensidade quando comparado ao efeito de diminuição causado pelo aumento de temperatura e concentração de catalisador. Aqui, mais uma vez, fica evidenciado o efeito de diminuição do rendimento quando a temperatura é considerada como fator de análise;
- o aumento combinado dos três efeitos (X_1 , X_2 e X_3) tende a diminuir, também, o rendimento da reação, ou seja, o aumento de relação molar

entre isobutanol e hidroquinona, combinado aos outros dois fatores, não foi suficiente para anular o efeito negativo representado pela temperatura como já verificado nos casos anteriores.

Assim, na continuidade desta linha de produção deveria ser feita uma análise estatística para a busca da tendência do crescimento do rendimento do processo com a variação das condições de reação. Todavia, os valores baixos de rendimento exibidos pela tabela 6 para a produção de *t*-butil-hidroquinona a partir de isobutanol foi um orientador no sentido de buscar uma outra rota de síntese de *t*-butil-hidroquinona. Como o íon carbônio formado a partir do isobutanol é o *t*-butilato, procurou-se explorar a rota que levasse à produção do mesmo íon, mas por meio de outro álcool alifático. Testou-se, então, o álcool *t*-butílico.

4.2. PROCESSO EMPREGANDO TERCIO-BUTANOL

4.2.1. OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO REACIONAL

A reação que representa o processo é:

Nesta reação, o álcool tércio-butilico, um típico álcool alifático terciário, é convertido no ion carbônio por meio do ácido sulfúrico, como mostrado a seguir:

Este ion carbônio, assim formado apresenta grande estabilidade; entretanto, a temperaturas próximas de seu ponto de ebulição, ocorre a liberação de um próton para dar origem ao isobutileno.

As reações efetuadas com esse álcool tiveram características semelhantes às aquelas feitas com o isobutanol. O solvente utilizado foi, mais uma vez, o éter etílico, que trouxe como consequência uma necessidade de aumentar a temperatura do banho térmico, para serem atingidas as temperaturas desejadas nos ensaios previstos. Tal era conseguido pela saída do éter etílico do sistema pelo condensador aberto à atmosfera. Entretanto, não foi possível a execução de ensaios acima de 60°C, porque o sistema reacional forma um ponto de azeótropo entre 58°C e 60°C, ficando a temperatura da massa reacional restrita a esse máximo, à pressão atmosférica.

Durante as reações, verificou-se a intensificação da coloração rosada, já observada nas reações com isobutanol. Houve refluxo da massa reagente líquida até que tivesse sido atingido o ponto de azeótropo da mistura reacional, quando ocorreu o refluxo da mistura sujeita ao ponto de azeótropo. Da mesma forma que nas reações com o isobutanol, ao final da reação já se observavam duas fases no reator, porque um dos produtos da reação é água. Para o agente alquilante utilizado, foram feitas reações com 30 minutos e com 15 minutos a fim de se verificar a influência do tempo no rendimento da reação.

A reação foi finalizada por meio da imersão do reator num banho de gelo, diminuindo a tendência de formação dos produtos de reação. O volume de produto foi aumentado com a

adição de éter etílico, ficando esta massa sob agitação por 30 minutos. Após esta etapa, o produto de reação foi transferido para um funil de separação, onde recebeu água destilada gelada, havendo a formação de duas fases, devida à baixa solubilidade entre o éter etílico e a água.

Após a separação das fases orgânica e inorgânica, a orgânica foi analisada e a inorgânica foi neutralizada com hidróxido de bário para verificar se esta continha substâncias da fase orgânica: constatou-se a não existência de substâncias da fase orgânica na fase inorgânica neutralizada.

Aplicando-se o plano de ensaios definido nas reações preliminares, obtiveram-se os resultados mostrados nas tabelas 7 e 8 apresentadas a seguir.

A tabela 7 mostra os rendimentos obtidos fixando-se o tempo em 30 minutos de ensaio. A tabela 8 apresenta os rendimentos para um tempo de reação de 15 minutos.

TABELA 7: RENDIMENTOS OBTIDOS COM TERCIO-BUTANOL COMO AGENTE ALQUILANTE E TEMPO DE REAÇÃO DE 30 MINUTOS.

PONTO Nº	T (°C)	C _o (% mássica)	P ^m _{A/H}	RENDIMENTO(%)
1	50	15	2:1	9,89
2	50	15	4:1	6,01
3	50	35	2:1	22,68
4	50	35	4:1	14,04
5	60	15	2:1	17,46
6	60	15	3:1	8,31
7	60	15	4:1	4,44
8	60	25	2:1	21,06
9	60	25	3:1	21,60
10	60	25	3:1	27,37
11	60	25	4:1	16,14
12	60	35	2:1	23,68
13	60	35	3:1	25,57
14	60	35	4:1	22,94
<p>T = Temperatura do meio reacional; C_o = Concentração de catalisador; P^m_{A/H} = Proporção molar entre álcool e hidroquinona.</p>				

TABELA 8: RENDIMENTOS OBTIDOS COM TERCIO-BUTANOL COMO AGENTE ALQUILANTE E TEMPO DE REAÇÃO DE 15 MINUTOS.

PONTO Nº	T (°C)	C _o (% mássica)	P _{mA/H}	RENDIMENTO(%)
1	60	15	2:1	4,08
2	60	15	3:1	18,72
3	60	15	4:1	7,72
4	60	25	2:1	21,56
5	60	25	3:1	23,74
6	60	25	4:1	13,52
7	60	35	2:1	25,92
8	60	35	3:1	31,87
9	60	35	4:1	10,39

T = Temperatura do meio reacional;
 C_o = Concentração de catalisador;
 P_{mA/H} = Proporção molar entre álcool e hidroquinona.

Inicialmente, como já comentado, era intenção explorar a faixa de temperaturas entre 50°C e 70°C. Observando-se os pontos da tabela 7 para a temperatura de 50°C (pontos 1, 2, 3 e 4) e comparando com os pontos que tiveram as mesmas condições de concentração de catalisador e relação molar, para a temperatura de 60°C (pontos 5, 7, 12 e 14), verifica-se que os rendimentos para os pontos em que a temperatura foi de 60°C mostram-se superiores àqueles cuja temperatura foi de 50°C, a menos do ponto 2 a 50°C que teve um rendimento levemente superior ao verificado para o ponto 7 a 60°C.

Entretanto, a diferença de rendimento entre esses dois pontos é pequena. Por este fato e por se ter constatado uma limitação com relação à temperatura pela formação do ponto de azeótropo, a temperatura para os demais ensaios foi fixada em 60°C, variando-se, assim, a concentração de catalisador e a relação molar entre *t*-butilol e hidroquinona.

Os pontos 9 e 10 representam a repetição do ponto central do planejamento do experimento a partir da qual é estimado o erro experimental de acordo com Box et alii (1978) e Cochran e Cox (1957). Os pontos 6, 8, 11, e 13 constituem complementações ao planejamento. Com esses pontos, procurou-se explorar as combinações possíveis entre os valores do ponto do meio e as condições dos extremos das faixas de concentração de catalisador e razão molar entre *t*-butilol e hidroquinona.

Com os valores de rendimentos obtidos e as respectivas condições experimentais, contruíram-se os gráficos mostrados nas figuras 2 e 3.

Na figura 2, tem-se o rendimento como função da razão molar entre *t*-butilol e hidroquinona, utilizando-se, como parâmetro, a concentração de catalisador, para a temperatura de 60°C.

FIGURA 2: Rendimento na produção de TBHQ em função da razão molar entre *t*-butilol e hidroquinona, tendo como parâmetro a concentração de catalisador. Tempo de reação: 30 minutos. Temperatura: 60°C.

Observa-se no gráfico da figura 2, que para o extremo inferior da faixa de concentração de catalisador (15%) a tendência do rendimento é diminuir com relação ao aumento da razão molar. O fato de se estar em baixas concentrações de catalisador leva a uma diluição do mesmo ao se aumentar a quantidade de álcool no sistema, dificultando, dessa forma, a ação catalítica. Com 25% para a concentração de catalisador, e variando-se a razão molar, verifica-se que ocorre um ponto de maior rendimento que corresponde ao ponto do meio. Aqui observa-se que existe um ponto ideal no qual não ocorre diluição apreciável do catalisador - o ponto do centro na razão de 3:1 - e onde o rendimento aumenta. Para o ponto de maior razão molar álcool-hidroquinona, novamente verifica-se o fator diluição do catalisador, dificultando a ação deste. Com uma concentração de catalisador de 35% em massa, verifica-se uma situação de quase constância do rendimento, à medida que ocorre um aumento da razão molar álcool/hidroquinona. O efeito de diluição do catalisador é muito pouco pronunciado nesta situação de concentração.

Na figura 3, apresenta-se o rendimento como função da concentração de catalisador, tendo como parâmetro a razão molar.

FIGURA 3: Rendimento na produção de TBHQ em função da concentração de catalisador, tendo como parâmetro a razão molar entre *t*-butil-2-ol e hidroquinona. Tempo de reação: 30 minutos. Temperatura: 60°C.

Nessa outra apresentação dos resultados, observa-se a evolução do rendimento com a variação da concentração de catalisador. Para as diversas condições de razão molar, verifica-se um aumento do rendimento, independentemente do valor dessa razão. Verifica-se, também, que o aumento da concentração de catalisador tem como consequência uma tendência da reação atingir o equilíbrio com relação ao rendimento. Este valor de equilíbrio situa-se na região de 25% de rendimento.

O ponto intermediário da razão molar - 3:1 - apresenta um crescimento maior no rendimento entre 15% e 25% de catalisador, verificando-se pequeno crescimento de 25% a 35%, quando já se está chegando ao valor de equilíbrio para o rendimento. Para essa diluição de catalisador, a concentração deste não é fator preponderante a partir de 25% em massa. O crescimento do rendimento para os outros valores de razão molar não seguem esse comportamento. Observa-se para a razão 2:1 um crescimento praticamente contínuo do rendimento, à medida que se aumenta a concentração de catalisador. Para a relação 4:1, a taxa de aumento torna-se mais pronunciada após a concentração de catalisador de 25%. Entre 15% e 25%, a taxa de crescimento é praticamente a mesma que a verificada nessa faixa para a razão molar 2:1, com a diferença de se terem valores menores de rendimento na razão 4:1 ao comparar-se com 2:1, em virtude da diluição do catalisador.

Os ensaios, cujos resultados encontram-se na tabela 8, tiveram como característica a manutenção da temperatura do meio reagente em 60°C. A razão para tal já se encontra discutida anteriormente. O tempo de reação foi alterado para 15 minutos, a fim de se verificarem as modificações no rendimento com relação à produção de subprodutos. Para tanto, exploraram-se os pontos dos extremos das faixas de concentração de catalisador e razão molar *t*-butilanol/hidroquinona, além de serem exploradas, também, as combinações possíveis associadas ao ponto do meio das faixas comentadas, com seus respectivos extremos. Com os valores de rendimento assim obtidos, contruíram-se os gráficos apresentados nas figuras 4 e 5.

FIGURA 4: Rendimento na produção de TBHQ em função da razão molar entre *t*-butilanol e hidroquinona, tendo como parâmetro a concentração de catalisador. Tempo de reação: 15 minutos. Temperatura: 60°C.

FIGURA 5: Rendimento na produção de TBHQ em função da concentração de catalisador, tendo como parâmetro a razão molar entre *t*-tercio-butanol e hidroquinona. Tempo de reação: 15 minutos. Temperatura: 60°C.

A figura 4 apresenta o rendimento em função da razão molar, tendo-se como parâmetro a concentração de catalisador. Verifica-se em todas as condições de concentração de catalisador, que o maior rendimento é representado pela condição do ponto central, ou seja, para a razão molar 3:1; fixada uma concentração de catalisador, esse ponto de razão molar representa aquele de maior rendimento. Acima desse valor de razão molar, observa-se uma queda brusca do rendimento da reação causada pela maior diluição do catalisador no meio reagente. A queda mais pronunciada ocorre para a concentração de catalisador em 35%. Tal queda está

associada, não só à diluição, como também à maior formação de subprodutos, como o isobutileno, já que se tem maior quantidade de catalisador e de agente alquilante. Observa-se, também na figura 4, que para a razão molar 4:1 o rendimento está tendendo a um equilíbrio, em torno de 10% de rendimento para a produção de *t*-butil-hidroquinona.

A figura 5 mostra o gráfico do rendimento da reação para a produção de *t*-butil-hidroquinona em função da concentração de catalisador. Nesta situação, o parâmetro é a razão molar entre álcool/hidroquinona. Verifica-se que, como comentado anteriormente, o ponto cuja razão molar é 3:1 apresenta maiores rendimentos, à medida que se aumenta a concentração de catalisador, mostrando, mais uma vez, ser esta a melhor condição de razão molar para a reação. A menor razão molar - 2:1 - e a baixa concentração de catalisador são insuficientes para gerar os íons carbônios em quantidade apreciável para que se tenha grande produção de *t*-butil-hidroquinona. Já com 25% de concentração de catalisador, a geração de tais íons torna-se adequada para que se tenha uma alquilação eficiente da hidroquinona. O aumento da concentração de catalisador acaba por gerar subprodutos, os polialquilados, que são produzidos a partir da *t*-butil-hidroquinona gerada. Na relação molar 4:1, a concentração de catalisador pouco interfere no rendimento, que já se comentou ficar em torno de 10%. A grande disponibilidade de álcool faz com que a interação álcool/catalisador seja mais intensa que a interação *t*-butil-hidroquinona/catalisador, a qual

gera subprodutos polialquilados. Dessa maior interação tem-se desprendimento de isobutileno, levando, assim, aos baixos valores dos rendimento obtidos.

A comparação entre as tabelas 7 e 8 mostra que:

- para uma concentração de catalisador de 15% e para um tempo de reação de 15 minutos, o maior rendimento foi encontrado na razão molar de 3:1 (18,72%), seguindo-se o ponto com razão molar de 4:1 (7,72), vindo no final, 2:1 (4,08%). Aumentando-se o tempo para 30 minutos, verificou-se um maior rendimento para a razão molar de 2:1 (17,46%), seguindo-se a razão 3:1 (8,31%) e finalmente 4:1 (4,44%). Na razão molar 2:1, o tempo favoreceu a conversão de hidroquinona em *t*-butil-hidroquinona. Para os outros valores de razão molar, observou-se uma queda no rendimento representada pela formação de subprodutos polialquilados, a partir da *t*-butil-hidroquinona. A maior queda no rendimento foi observada na razão molar 3:1, já que nesta condição, observou-se o maior rendimento em produção de *t*-butil-hidroquinona, havendo, assim, maior disponibilidade do intermediário para a polialquilação. Aqui, nessa concentração de catalisador, a situação de equilíbrio foi logo atingida, no intervalo de 0 a 15 minutos, pelas

condições representadas pelas razões molares de 3:1 e 4:1.

- para a concentração de catalisador de 25% e um tempo de reação de 15 minutos, o rendimento foi maior para uma razão molar de 3:1 (23,74%), seguindo-se o rendimento relativo à razão molar de 2:1 (21,56%), vindo a seguir 4:1 (13,52%). Para um aumento do tempo de reação, verificou-se a manutenção dessa ordem de rendimentos bem como os valores desses. A razão molar 3:1 (23,74%) representou o maior rendimento, seguindo-se 2:1 (21,06%) e, por último, 4:1 (16,14%). Nessa concentração de catalisador, o tempo tem pequena influência nos valores de rendimento, tanto no que diz respeito ao aumento ou decréscimo desse. Houve apenas um pequeno aumento no rendimento para a razão molar de 4:1. Neste caso, para essa concentração de catalisador, a grande disponibilidade de álcool no meio reacional e o aumento do tempo de contato desse álcool com o catalisador favoreceu um crescimento pequeno na produção do composto desejado.
- para a concentração de catalisador de 35% e um tempo de reação de 15 minutos, o maior rendimento foi encontrado para a razão molar de 3:1 (31,85%), seguido pelo rendimento associado à razão molar de

2:1 (25,92%), sendo o menor valor encontrado para a razão molar de 4:1 (10,39%). Esta mesma ordem decrescente nos valores do rendimento foi mantida quando se aumentou o tempo de reação para 30 minutos, verificando-se que para as razões molares 3:1 (25,57%) e 2:1 (23,68%) ocorreu uma diminuição do valor encontrado para o rendimento da reação. Para essas condições, a geração de subprodutos ficou favorecida pelo aumento do tempo de reação e pela presença de maior quantidade de catalisador no meio reagente. Para a razão molar 4:1 (22,94%) observou-se um crescimento do rendimento da reação com o aumento do tempo de reação. Neste caso, o equilíbrio ainda não foi atingido, como já aconteceu com as razões molares de 2:1 e 3:1, quando se verifica um decréscimo de rendimento com o aumento do tempo de reação.

Dessas análises, observou-se que o ponto cujas condições geraram o melhor rendimento foi:

- temperatura de reação de 60°C;
- tempo de reação de 15 minutos;
- concentração de catalisador de 35% em massa sobre a massa de reagentes;
- razão molar entre *tercio*-butanol e hidroquinona de 3:1.

Com a finalidade de se procurar e confirmar o ponto ótimo de uma forma racionalizada, gerou-se um modelo matemático que procura expressar o comportamento do sistema reacional dentro da região de exploração das variáveis consideradas. Os extremos dessas faixas sofreram uma transformação linear, de modo que o extremo inferior assumiu o valor (-1) e o extremo superior, o valor (+1). Os valores reais e seus correspondentes após a transformação linear, bem como os valores de rendimento associados, são apresentados nas tabelas 9 e 10. A tabela 9 mostra a associação para o tempo de reação de 30 minutos e a tabela 10, para 15 minutos.

TABELA 9: RENDIMENTOS OBTIDOS COM TERCIO-BUTANOL COMO AGENTE ALQUILANTE, TEMPO DE REAÇÃO DE 30 MINUTOS, TEMPERATURA DE 60°C E AS RESPECTIVAS CONDIÇÕES DE REAÇÃO COM AS RESPECTIVAS TRANSFORMAÇÕES LINEARES.

VARIÁVEIS ORIGINAIS		
C_o (% mássica)	$P_{m_{A/H}}$	RENDIMENTO(%)
15	2:1	17,46
15	3:1	8,31
15	4:1	4,44
25	2:1	21,06
25	3:1	21,60
25	3:1	27,37
25	4:1	16,14
35	2:1	23,68
35	3:1	25,57
35	4:1	22,94

(Continua)

TABELA 9: RENDIMENTOS OBTIDOS COM TERCIO-BUTANOL COMO AGENTE ALQUILANTE, TEMPO DE REAÇÃO DE 30 MINUTOS, TEMPERATURA DE 60°C E AS RESPECTIVAS CONDIÇÕES DE REAÇÃO COM AS RESPECTIVAS TRANSFORMAÇÕES LINEARES (CONTINUAÇÃO).

VARIÁVEIS CODIFICADAS		
X ₂	X ₃	RENDIMENTO(%)
-1	-1	17,46
-1	0	8,31
-1	+1	4,44
0	-1	21,06
0	0	21,60
0	0	27,37
0	+1	16,14
+1	-1	23,68
+1	0	25,57
+1	+1	22,94
T= Temperatura do meio reacional; C _o = Concentração de catalisador; P ^m _{A/H} = Proporção molar entre álcool e hidroquinona; X ₂ = variável C _o codificada; X ₃ = variável P ^m _{A/H} codificada.		

As variáveis codificadas relacionam-se com as não codificadas por meio das seguintes equações:

$$X_2 = (C_o - 25)/10 \quad (6)$$

$$X_3 = P^{m}_{A/H} - 3 \quad (7)$$

TABELA 10: RENDIMENTOS OBTIDOS COM TERCIO-BUTANOL COMO AGENTE ALQUILANTE, TEMPO DE REAÇÃO DE 15 MINUTOS, TEMPERATURA DE 60°C E AS RESPECTIVAS CONDIÇÕES DE REAÇÃO COM AS RESPECTIVAS TRANSFORMAÇÕES LINEARES.

VARIÁVEIS ORIGINAIS		
C ₀ (% mássica)	P _{mA/H}	RENDIMENTO(%)
15	2:1	4,08
15	3:1	18,72
15	4:1	7,72
25	2:1	21,56
25	3:1	23,74
25	4:1	13,52
35	2:1	25,92
35	3:1	31,87
35	4:1	10,39

(continua)

TABELA 10: RENDIMENTOS OBTIDOS COM TERCIO-BUTANOL COMO AGENTE ALQUILANTE, TEMPO DE REAÇÃO DE 15 MINUTOS, TEMPERATURA DE 60°C E AS RESPECTIVAS CONDIÇÕES DE REAÇÃO COM AS RESPECTIVAS TRANSFORMAÇÕES LINEARES (CONTINUAÇÃO).

VARIÁVEIS CODIFICADAS		
X ₂	X ₃	RENDIMENTO(%)
-1	-1	4,08
-1	0	18,72
-1	+1	7,72
0	-1	21,56
0	0	23,74
0	+1	13,52
+1	-1	25,92
+1	0	31,87
+1	+1	10,39
T= Temperatura do meio reacional; C _c = Concentração de catalisador; P ^m _{A/H} = Proporção molar entre álcool e hidroquinona; X ₁ = variável C _c codificada; X ₂ = variável P ^m _{A/H} codificada.		

As variáveis codificadas relacionam-se com as não codificadas por meio das seguintes equações:

$$X_2 = (C_c - 25)/10 \quad (6)$$

$$X_3 = P^{m}_{A/H} - 3 \quad (7)$$

Com os dados da tabela 9 e empregando-se o programa STATGRAPHICS, gerou-se o seguinte polinômio que representa o comportamento desse sistema:

$$Y = 22,395 + 7,411X_2 - 3,113X_3 - 4,606X_2^2 - 1,704X_3^2 + 3,07X_2X_3. \quad (10)$$

onde:

- Y representa o rendimento da reação;
- X₂ representa os níveis de concentração de catalisador;
- X₃ representa os níveis de razão molar entre tércio-butanol e hidroquinona.

O coeficiente de correlação associado a esse modelo é $r = 0,886$. Os níveis de significância associados aos coeficientes obtidos são:

- 0,000 para o termo independente;
- 0,011 para o coeficiente de X₂;
- 0,135 para o coeficiente de X₃;
- 0,160 para o coeficiente de X₂²;
- 0,559 para o coeficiente de X₃²;
- 0,204 para o coeficiente de X₂X₃.

Pela análise dos coeficientes gerados pelo modelo, verificou-se que a maior influência no aumento do rendimento é representada pelo aumento da concentração de catalisador,

sendo esse termo bastante significativo quando comparado o seu nível de significância com o nível dos demais coeficientes. A razão molar entre *t*-butanol e hidroquinona contribui com um decréscimo no rendimento do processo; assim, a diminuição deste valor constitui-se em vantagem no processo reacional. Em termos práticos, tal diminuição deve ser feita com critério, pois uma quantidade menor de álcool no sistema implica numa quantidade menor de fase líquida, dificultando, desse modo, a dissolução dos sólidos que compõem o sistema reacional. Das contribuições quadráticas, tanto a concentração de catalisador quanto a razão molar propiciam uma diminuição do rendimento na produção de *t*-butil-hidroquinona. A contribuição mais significativa com relação ao termo quadrático é a da concentração de catalisador, que também é o maior valor, em módulo, dessas contribuições. A interação concentração de catalisador e razão molar álcool/hidroquinona traz, como consequência, o aumento do rendimento, não sendo, no entanto, um fator muito significativo, quando comparado às demais contribuições, principalmente à devida à concentração do catalisador.

Com os dados da tabela 10, gerou-se o seguinte polinômio que representa o processo, quando o tempo de reação é de 15 minutos:

$$Y = 27,13 + 6,28X_2 - 4,32X_3 - 4,51X_2^2 - 9,26X_3^2 - 4,80X_2X_3 \quad (11)$$

onde:

- Y representa o rendimento da reação;
- X₂ representa os níveis de concentração de catalisador;
- X₃ representa os níveis de razão molar entre tércio-butanol e hidroquinona.

Para esta situação, o coeficiente de correlação foi de $r = 0,915$. Os níveis de significância associados a cada coeficiente do modelo são dados a seguir:

- 0,000 para o termo independente;
- 0,010 para o coeficiente de X₂;
- 0,040 para o coeficiente de X₃;
- 0,120 para o coeficiente de X₂²;
- 0,012 para o coeficiente de X₃²;
- 0,054 para o coeficiente de X₂X₃.

Mais uma vez, verificou-se que a maior contribuição para o aumento do rendimento está relacionada ao aumento da concentração de catalisador (coeficiente de X₂), ao se comparar com a contribuição da razão molar (coeficiente de X₃). Observou-se, ainda, que a razão molar exerce efeito negativo no rendimento, ou seja, um aumento desta traz como consequência uma diminuição do rendimento. Com relação às contribuições quadráticas, tanto a concentração de catalisador quanto a razão molar exercem efeito negativo no rendimento da reação. A influência do aumento da razão molar

é mais significativa que a concentração de catalisador. O efeito combinado entre concentração de catalisador e razão molar contribuem, também, negativamente no rendimento, sendo uma contribuição significativa estatisticamente.

O fato de este modelo, para o tempo de 15 minutos de reação, apresentar contribuições relacionadas a cada efeito estudado durante a reação - concentração de catalisador e razão molar álcool/hidroquinona - mais significativas estatisticamente que aquelas apresentadas pelo modelo que representa o processo com um tempo de reação de 30 minutos, fez com que se partisse para uma análise estatística mais detalhada desse modelo. Além disso, como já verificado na análise dos gráficos das figuras 2, 3, 4 e 5, o maior rendimento foi obtido com um tempo de reação de 15 minutos.

Para essa análise mais detalhada, fez-se a consideração de tornar o modelo rotacionável. Para tanto, tornou-se necessário estimar, com a equação 11, os valores dos rendimentos que proporcionam a rotação do modelo. A tabela 11 apresenta as combinações entre os pontos necessários para esse fim e o coeficiente estimado.

TABELA 11: RENDIMENTOS ESTIMADOS COM A EQUAÇÃO 11 A PARTIR DOS VALORES DAS VARIÁVEIS TRANSFORMADAS LINEARMENTE QUE TORNAM ESSA EQUAÇÃO ROTACIONÁVEL.

(X ₂)	(X ₃)	RENDIMENTO (%)
0	-√2	14,72
0	√2	2,50
-√2	0	9,24
√2	0	26,98

Com esses novos valores, procedeu-se a uma nova estimativa dos coeficientes que representam essa situação. O erro cometido com essa aproximação não é apreciável, uma vez que se tem os valores experimentais dos rendimentos no ponto médio das faixas de exploração.

O novo modelo obtido é:

$$Y = 25,35 + 6,21X_2 - 3,65X_3 - 3,96X_2^2 - 8,74X_3^2 - 4,80X_2X_3 \quad (12)$$

onde:

Y representa o rendimento da reação;

X₂ representa os níveis de concentração de catalisador;

X₃ representa os níveis de razão molar entre tércio-butanol e hidroquinona.

O coeficiente de correlação obtido para tal modelo foi $r = 0,987$ e os níveis de significância para os coeficientes estimados são:

- 0,0000 para o termo independente;
- 0,0001 para o coeficiente de X_2 ;
- 0,0013 para o coeficiente de X_3 ;
- 0,0021 para o coeficiente de X_2^2 ;
- 0,0000 para o coeficiente de X_3^2 ;
- 0,0019 para o coeficiente de X_2X_3 .

Derivando-se a equação 12 em relação a X_2 e a X_3 , para encontrarem-se os valores que maximizam tal equação, obtêm-se as seguintes equações:

$$6,21 - 7,92X_3 - 4,80X_2 = 0 \quad (13)$$

$$- 3,65 - 17,48X_2 - 4,80X_3 = 0 \quad (14)$$

cujas soluções são:

$$X_2 = 1,093$$

$$X_3 = -0,509$$

Com esses valores, o máximo encontrado para o rendimento é:

$$Y = 29,67\%$$

Verifica-se que os valores de X_2 e X_3 estão bastante próximos daqueles previstos pelas análises feitas nos gráficos das figuras 2, 3, 4 e 5.

Para que se confirmasse a existência de um máximo na região de estudo, determinaram-se as raízes características do sistema formado pelas equações 13 e 14. O determinante que permite tal cálculo é:

$$\begin{vmatrix} -2,40 & (-3,96 - \delta) \\ (-8,74 - \delta) & -2,40 \end{vmatrix} = 0 \quad (15)$$

cujas soluções são:

$$\delta_1 = -2,96$$

e

$$\delta_2 = -9,74$$

Como ambas as soluções são negativas, o valor encontrado para Y com X_2 e X_3 dados pela solução do sistema formado pelas equações 13 e 14 é realmente um valor de máximo. Assim, qualquer variação brusca nos valores de X_2 e X_3 , ou seja na concentração de catalisador e na razão molar entre álcool e hidroquinona, causa uma diminuição do rendimento da reação.

A figura 6 mostra a superfície de resposta e as curvas de níveis obtidas com o polinômio dado pela equação 11.

FIGURA 6: Superfície de resposta e curvas de níveis obtidas a partir do polinômio dado pela equação 11, em que se tem: a) o rendimento da reação em função da razão molar e da concentração de catalisador; b) o rendimento da reação em função da concentração de catalisador, tendo como parâmetro a razão molar.

Com essa figura, é possível observar-se a região de máximo associada ao polinômio que representa o processo em questão.

Com os valores de δ_1 e δ_2 , pode-se colocar a equação 12 na forma canônica, que representa uma translação e uma rotação de eixos coordenados de tal maneira, a fazer com que a origem desse eixo seja o ponto de máximo estabelecido. Tal equação é como segue:

$$Y - 29,67 = -9,74x_2^2 - 2,96x_3^2 \quad (16)$$

onde:

- Y representa o rendimento do processo;
- x_2 representa a concentração de catalisador (X_2) na forma canônica;
- x_3 representa a proporção molar entre álcool e hidroquinona (X_3) na forma canônica.

A figura 7 mostra a superfície de resposta e as curvas de níveis para essa equação. É possível, ainda, estabelecer-se a relação entre as variáveis X_1 e x_1 , que é a correspondente variável X_1 na forma canônica. Para tanto, volta-se à equação 15 e considerando-se os valores de δ_1 e δ_2 , calculam-se os parâmetros m_{ij} que estabelecem essa relação. Considerando-se o primeiro valor de δ , tem-se:

a)

b)

FIGURA 7: Superfície de resposta e curvas de níveis obtidas a partir do polinômio dado pela equação 16, em que se tem: a) o rendimento da reação em função da razão molar e da concentração de catalisador; b) o rendimento da reação em função da concentração de catalisador, tendo como parâmetro a razão molar.

$$\begin{bmatrix} -2,40 & (-3,96 + 2,96) \\ (-8,74 + 2,96) & -2,40 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} m_{11} \\ m_{21} \end{bmatrix} = 0 \quad (17)$$

Além disso, m_{11} e m_{21} devem ser ortogonais e para tanto, devem ser normalizadas, ou seja:

$$m_{11}^2 + m_{21}^2 = 0 \quad (18)$$

A solução do sistema representado pela equação 17 é:

$$m'_{11} = -2,41$$

$$m'_{21} = 1$$

cuja normalização fornece:

$$m_{11} = -0,923$$

$$m_{21} = 0,385$$

Aplicando-se o mesmo raciocínio com o segundo valor de δ obtido da equação 15, obtém-se a seguinte equação:

$$\begin{bmatrix} -2,40 & (-3,96 + 9,74) \\ (-8,74 + 9,74) & -2,40 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} m_{12} \\ m_{22} \end{bmatrix} = 0 \quad (19)$$

Da mesma maneira, m_{12} e m_{22} devem ser normalizadas segundo a equação:

$$m_{12}^2 + m_{22}^2 = 0 \quad (20)$$

Da equação 19 as soluções obtidas são:

$$m'_{12} = 0,417$$

$$m'_{22} = 1$$

que normalizadas fornecem:

$$m_{12} = 0,385$$

$$m_{22} = 0,923$$

Com esses valores de m_{ij} constrói-se a matriz que permite relacionar as variáveis empregadas na forma canônica da equação 15 com seus valores originais encontrados nessa mesma equação. Tal matriz é apresentada a seguir:

$$M = \begin{pmatrix} -0,923 & 0,385 \\ 0,385 & 0,923 \end{pmatrix} \quad (21)$$

A relação entre as variáveis não transformadas e as suas correspondentes na forma canônica é:

$$\begin{pmatrix} x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -0,923 & 0,385 \\ 0,385 & 0,923 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_2 + 1,093 \\ X_3 - 0,509 \end{pmatrix} \quad (22)$$

que produz as seguintes equações de relacionamento:

$$x_2 = -0,923(X_2 + 0,509) + 0,385(X_3 - 1,093) \quad (23)$$

e

$$x_3 = 0,385(X_2 + 0,509) + 0,923(X_3 - 1,093) \quad (24)$$

Essas equações permitem que se determine os valores das variáveis canônicas correspondentes a um nível qualquer estabelecido no plano de ensaios.

4.2.2. COMPORTAMENTO CINÉTICO DA REAÇÃO DE PRODUÇÃO DE TERCIO-BUTIL-HIDROQUINONA:

Para se estabelecer o comportamento cinético da reação, foram executados ensaios em que se procurou variar a temperatura, acompanhando-se as concentrações da tércio-butil-hidroquinona ao longo do tempo de reação. Os ensaios foram feitos nas temperaturas de 30°C, 40°C, 50°C e 60°C.

Para essas temperaturas foram obtidas as concentrações de tércio-butil-hidroquinona, no meio reagente, apresentadas nas tabelas 12, 13, 14 e 15, a seguir.

TABELA 12: CONCENTRAÇÃO DE TERCIO-BUTIL-HIDROQUINONA EM FUNÇÃO DO TEMPO A 30°C.

AMOSTRA Nº	TEMPO (min)	CONCENTRAÇÃO DE TBHQ (M.10 ⁻²)
1	3	2,791 ± 0,06
2	6	4,1 ± 0,3
3	9	5,04 ± 0,02
4	12	3,9 ± 0,3
5	15	2,8 ± 0,4

TABELA 13: CONCENTRAÇÃO DE TERCIO-BUTIL-HIDROQUINONA EM FUNÇÃO DO TEMPO A 40°C.

AMOSTRA Nº	TEMPO (min)	CONCENTRAÇÃO DE TBHQ (M.10 ⁻²)
1	3	3,5 ± 0,3
2	6	4,8 ± 0,3
3	9	5,1 ± 0,1
4	12	3,74 ± 0,05
5	15	4,06 ± 0,02

TABELA 14: CONCENTRAÇÃO DE TERCIO-BUTIL-HIDROQUINONA EM FUNÇÃO DO TEMPO A 50°C.

AMOSTRA Nº	TEMPO (min)	CONCENTRAÇÃO DE TBHQ (M.10 ⁻²)
1	3	3,0 ± 0,1
2	6	3,4 ± 0,3
3	9	4,63 ± 0,05
4	12	4,2 ± 0,4
5	15	5,4 ± 0,7

TABELA 15: CONCENTRAÇÃO DE TERCIO-BUTIL-HIDROQUINONA EM FUNÇÃO DO TEMPO A 60°C.

AMOSTRA Nº	TEMPO (min)	CONCENTRAÇÃO DE TBHQ (M.10 ⁻²)
1	3	7,2 ± 0,4
2	6	9,32 ± 0,07
3	9	10,6 ± 0,8
4	12	14,2 ± 0,5
5	15	27 ± 1

Com os valores de concentração de tércio-butil-hidroquinona assim obtidos, calcularam-se os logaritmos neperianos desses para verificar o comportamento da reação com relação à primeira ordem. Tais valores são mostrados nas tabelas 16, 17, 18 e 19.

TABELA 16: LOGARITMO NEPERIANO DA CONCENTRAÇÃO DE TERCIO-BUTIL-HIDROQUINONA EM FUNÇÃO DO TEMPO A 30°C.

AMOSTRA Nº	TEMPO (min)	LOGARITMO NEPERIANO DA CONCENTRAÇÃO DE TBHQ
1	3	-3,58 ± 0,02
2	6	-3,19 ± 0,07
3	9	-2,988 ± 0,002
4	12	-3,24 ± 0,09
5	15	-3,6 ± 0,1

TABELA 17: LOGARITMO NEPERIANO DA CONCENTRAÇÃO DE TERCIO-BUTIL-HIDROQUINONA EM FUNÇÃO DO TEMPO A 40°C.

AMOSTRA Nº	TEMPO (min)	LOGARITMO NEPERIANO DA CONCENTRAÇÃO DE TBHQ
1	3	-3,36 ± 0,08
2	6	-3,04 ± 0,05
3	9	-2,98 ± 0,04
4	12	-3,29 ± 0,01
5	15	-3,204 ± 0,006

TABELA 18: LOGARITMO NEPERIANO DA CONCENTRAÇÃO DE TERCIO-BUTIL-HIDROQUINONA EM FUNÇÃO DO TEMPO A 50°C.

AMOSTRA Nº	TEMPO (min)	LOGARITMO NEPERIANO DA CONCENTRAÇÃO DE TBHQ
1	3	-3,7 ± 0,2
2	6	-3,39 ± 0,08
3	9	-3,14 ± 0,01
4	12	-3,2 ± 0,1
5	15	-2,9 ± 0,1

TABELA 19: LOGARITMO NEPERIANO DA CONCENTRAÇÃO DE TERCIO-BUTIL-HIDROQUINONA EM FUNÇÃO DO TEMPO A 60°C.

AMOSTRA Nº	TEMPO (min)	LOGARITMO NEPERIANO DA CONCENTRAÇÃO DE TBHQ
1	3	-2,64 ± 0,06
2	6	-2,374 ± 0,008
3	9	-2,25 ± 0,08
4	12	-1,95 ± 0,03
5	15	-1,33 ± 0,04

Para se verificar se a reação segue uma cinética de segunda ordem, foram calculados os recíprocos das concentrações de tércio-butil-hidroquinona, cujos valores acham-se mostrados nas tabelas 20, 21, 22 e 23.

TABELA 20: RECÍPROCO DA CONCENTRAÇÃO DE TERCIO-BUTIL-HIDROQUINONA EM FUNÇÃO DO TEMPO A 30°C.

AMOSTRA Nº	TEMPO (min)	RECÍPROCO DA CONCENTRAÇÃO DE TBHQ
1	3	35,8 ± 0,8
2	6	24 ± 2
3	9	19,84 ± 0,06
4	12	25 ± 2
5	15	37 ± 5

TABELA 21: RECÍPROCO DA CONCENTRAÇÃO DE TERCIO-BUTIL-HIDROQUINONA EM FUNÇÃO DO TEMPO A 40°C.

AMOSTRA Nº	TEMPO (min)	RECÍPROCO DA CONCENTRAÇÃO DE TBHQ
1	3	29 ± 2
2	6	21 ± 1
3	9	19,7 ± 0,8
4	12	26,7 ± 0,4
5	15	24,6 ± 0,2

TABELA 22: RECÍPROCO DA CONCENTRAÇÃO DE TERCIO-BUTIL-HIDROQUINONA EM FUNÇÃO DO TEMPO A 50°C.

AMOSTRA Nº	TEMPO (min)	RECÍPROCO DA CONCENTRAÇÃO DE TBHQ
1	3	34 ± 1
2	6	30 ± 2
3	9	23,1 ± 0,3
4	12	24 ± 2
5	15	18 ± 2

TABELA 23: RECÍPROCO DA CONCENTRAÇÃO DE TERCIO-BUTIL-HIDROQUINONA EM FUNÇÃO DO TEMPO A 60°C.

AMOSTRA Nº	TEMPO (min)	RECÍPROCO DA CONCENTRAÇÃO DE TBHQ
1	3	14,0 ± 0,8
2	6	10,73 ± 0,08
3	9	9,1 ± 0,4
4	12	7,1 ± 0,2
5	15	3,8 ± 0,2

Com os valores fornecidos nas tabelas 12, 13, 14 e 15, foram construídos os gráficos mostrados nas figuras 8, 9, 10 e 11.

FIGURA 8: Gráfico da concentração de TBHQ em função do tempo de reação para a temperatura de 30°C. $C_{TBHQ} = 5,30 \times 10^{-4} + 1,05 \times 10^{-2}t - 5,86 \times 10^{-4}t^2$.

FIGURA 9: Gráfico da concentração de TBHQ em função do tempo de reação para a temperatura de 40°C. $C_{TBHQ} = 4,31 \times 10^{-3} + 9,87 \times 10^{-3}t - 5,23 \times 10^{-4}t^2$.

FIGURA 10: Gráfico da concentração de TBHQ em função do tempo de reação para a temperatura de 50°C.
 $C_{TBHQ} = 4,70 \times 10^{-3} + 6,26 \times 10^{-3}t - 2,14 \times 10^{-4}t^2$.

FIGURA 11: Gráfico da concentração de TBHQ em função do tempo de reação para a temperatura de 60°C.
 $C_{TBHQ} = 2,12 \times 10^{-2} + 5,27 \times 10^{-3}t + 6,33 \times 10^{-4}t^2$.

A análise desses pontos mostra que as concentrações de *t*-butil-hidroquinona cresceram, ao longo do tempo, com o aumento da temperatura de 30°C para 60°C, sendo tal crescimento não linear.

Analizando-se as concentrações nas temperaturas de 30°C, 40°C e 50°C verificou-se que estas cresceram com o passar do tempo, tendendo a um valor máximo e sofrendo posterior no queda. Esta queda pode ser devida à formação de produtos polialquilados a partir da *t*-butil-hidroquinona. A 60°C, o comportamento foi outro: dentro do intervalo de tempo em que a reação se processou, não foi observada diminuição da concentração de *t*-butil-hidroquinona. Houve, sim, um aumento crescente na concentração de *t*-butil-hidroquinona, indicando a necessidade de se ampliar o tempo de reação para verificação do comportamento do sistema nessa condição.

A queda ou tendência à queda no valor da concentração de *t*-butil-hidroquinona foi verificada após cerca de 9 minutos do início da reação. Como pretendeu-se analisar a cinética da reação encarando-se o sistema como simples, o estudo cinético foi conduzido considerando-se as concentrações correspondentes aos instantes iniciais até 9 minutos. As figuras 12, 13, 14 e 15 mostram os gráficos das concentrações de *t*-butil-hidroquinona em função do tempo, até 9 minutos, para as temperaturas de 30, 40, 50 e 60°C, respectivamente.

FIGURA 12: Gráfico da concentração de TBHQ em função do tempo de reação para a temperatura de 30°C, considerando-se os pontos correspondentes aos tempos de 3, 6 e 9 minutos.

FIGURA 13: Gráfico da concentração de TBHQ em função do tempo de reação para a temperatura de 40°C, considerando-se os pontos correspondentes aos tempos de 3, 6 e 9 minutos.

FIGURA 14: Gráfico da concentração de TBHQ em função do tempo de reação para a temperatura de 50°C, considerando-se os pontos correspondentes aos tempos de 3, 6 e 9 minutos.

FIGURA 15: Gráfico da concentração de TBHQ em função do tempo de reação para a temperatura de 60°C, considerando-se os pontos correspondentes aos tempos de 3, 6 e 9 minutos.

A tabela 24 mostra os valores dos coeficientes de correlação linear para a regressão, r , feita com os pontos mostrados nas figuras 12, 13, 14 e 15.

TABELA 24: VALORES DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO PARA A REGRESSÃO LINEAR FEITA COM OS VALORES DA CONCENTRAÇÃO DE TERCIO-BUTIL-HIDROQUINONA NAS TEMPERATURAS ENSAIADAS, PARA OS PONTOS CORRESPONDENTES A 3, 6 E 9 MINUTOS DE REAÇÃO.

TEMPERATURA (°C)	COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO PARA A REGRESSÃO LINEAR
30	0,968
40	0,916
50	0,925
60	0,926

A análise dos resultados das regressões mostra que, estatisticamente, a linearidade entre a concentração de *térccio-butil-hidroquinona* e o tempo é boa, sugerindo uma reação de ordem zero para a produção daquela. Para verificar se a reação de ordem 1 (um) caracteriza melhor o sistema reacional, foram construídos os gráficos das figuras 16, 17, 18 e 19, com os dados das tabelas 12, 13, 14 e 15, novamente considerando-se os instantes 3, 6 e 9 minutos. Em tais gráficos tem-se o comportamento do logaritmo decimal da concentração em função do tempo.

FIGURA 16: Gráfico do logaritmo decimal da concentração de TBHQ em função do tempo de reação para a temperatura de 30°C, considerando-se os pontos correspondentes aos tempos de 3, 6 e 9 minutos.

FIGURA 17: Gráfico do logaritmo decimal da concentração de TBHQ em função do tempo de reação para a temperatura de 40°C, considerando-se os pontos correspondentes aos tempos de 3, 6 e 9 minutos.

FIGURA 18: Gráfico do logaritmo decimal da concentração de TBHQ em função do tempo de reação para a temperatura de 50°C, considerando-se os pontos correspondentes aos tempos de 3, 6 e 9 minutos.

FIGURA 19: Gráfico do logaritmo decimal da concentração de TBHQ em função do tempo de reação para a temperatura de 60°C, considerando-se os pontos correspondentes aos tempos de 3, 6 e 9 minutos.

Com os valores médios dos logaritmos neperianos das concentrações de *térccio-butil-hidroquinona* nos instantes 3, 6 e 9 minutos, como mostrados nas tabelas 16, 17, 18 e 19, efetuou-se a regressão linear para esses pontos, obtendo-se o resultado apresentado na tabela 25.

TABELA 25: VALORES DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO PARA A REGRESSÃO LINEAR FEITA COM OS VALORES DO LOGARITMO NEPERIANO DA CONCENTRAÇÃO DE *TERCIO-BUTIL-HIDROQUINONA* NAS TEMPERATURAS ENSAIADAS, PARA OS PONTOS CORRESPONDENTES A 3, 6 E 9 MINUTOS DE REAÇÃO.

TEMPERATURA (°C)	COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO PARA A REGRESSÃO LINEAR
30	0,984
40	0,934
50	0,998
60	0,978

Verifica-se, com esses valores, que houve uma sensível melhora na correlação, o que é comprovado pelo aspecto dos gráficos mostrados nas figuras 16, 17, 18 e 19. Tal sugere, então que a reação seja de ordem 1 (um) e não zero. Procurando-se explorar ainda se a ordem 2 (dois) representa melhor o sistema, foram construídos os gráficos das figuras 20, 21, 22 e 23 com os dados das tabelas 20, 21, 22 e 23, considerando-se, também, apenas os três primeiros pontos. Com esses mesmos valores foram feitas as regressões lineares para o recíproco da concentração em função do tempo. Os coeficientes de correlação linear são mostrados na tabela 26.

FIGURA 20: Gráfico do recíproco da concentração de TBHQ em função do tempo de reação para a temperatura de 30°C, considerando-se os pontos correspondentes aos tempos de 3, 6 e 9 minutos.

FIGURA 21: Gráfico do recíproco da concentração de TBHQ em função do tempo de reação para a temperatura de 40°C, considerando-se os pontos correspondentes aos tempos de 3, 6 e 9 minutos.

FIGURA 22:

Gráfico do recíproco da concentração de TBHQ em função do tempo de reação para a temperatura de 50°C, considerando-se os pontos correspondentes aos tempos de 3, 6 e 9 minutos.

FIGURA 23:

Gráfico do recíproco da concentração de TBHQ em função do tempo de reação para a temperatura de 60°C, considerando-se os pontos correspondentes aos tempos de 3, 6 e 9 minutos.

TABELA 26: VALORES DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO PARA A REGRESSÃO LINEAR FEITA COM OS VALORES DO RECÍPROCO DA CONCENTRAÇÃO DE TERCIO-BUTIL-HIDROQUINONA NAS TEMPERATURAS ENSAIADAS, PARA OS PONTOS CORRESPONDENTES A 3, 6 E 9 MINUTOS DE REAÇÃO.

TEMPERATURA (°C)	COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO PARA A REGRESSÃO LINEAR
30	-0,970
40	-0,924
50	-0,990
60	-0,967

Os resultados mostram pequena diferença entre os coeficientes para a correlação linear envolvendo o logaritmo neperiano da concentração de tércio-butil-hidroquinona e o tempo, e o recíproco dessa concentração e o tempo.

Para que fosse sugerida a melhor representação para o sistema, foram consideradas as constantes de velocidade de reação, k , dadas pela declividade das retas obtidas. A tabela 27 apresenta os valores de k para os comportamentos lineares do logaritmo neperiano da concentração, $k_{\ln c}$, e do recíproco da concentração, $k_{1/c}$, em função da temperatura.

TABELA 27: VALORES DA CONSTATANTE DE VELOCIDADE DA REAÇÃO, K, PARA PRODUÇÃO DE TERCIO-BUTIL-HIDROQUINONA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA OS COMPORTAMENTOS LINEARES LOGARITMICO E RECIPROCO DA CONCENTRAÇÃO DE TBHQ.

TEMPERATURA (°C)	CONSTANTE DE VELOCIDADE, k	
	k_{1n0}	$k_{1/c}$
30	-0,0985	-2,667
40	-0,0628	-1,506
50	-0,0925	-1,746
60	-0,0646	-0,749

Os gráficos das figuras 24 e 25 apresentam os valores de $(-k_{1n0})$ e $(-k_{1/c})$ na escala logarítmica, respectivamente, em função do inverso da temperatura absoluta da reação. Verifica-se que há maior dispersão dos pontos para os valores de k_{1n0} . Para esse caso, o coeficiente de correlação linear, r , é 0,486 e para os valores de $k_{1/c}$ o coeficiente de correlação linear, r , é 0,892. Assim, sugere-se que a ordem que melhor representa o sistema reacional em estudo é a ordem 2 (dois).

Da regressão linear entre os valores de $\ln(-k_{1/c})$ e dos valores correspondentes ao inverso da temperatura absoluta da reação, como mostrados na tabela 28, foram obtidas as seguintes características da cinética da reação:

FIGURA 24: Gráfico do logaritmo decimal das constantes de velocidade obtidas a partir da relação linear entre o logaritmo da concentração de TBHQ e o tempo de reação

FIGURA 25: Gráfico do logaritmo decimal das constantes de velocidade obtidas a partir da relação linear entre o recíproco da concentração de TBHQ e o tempo de reação

- inclinação da reta = logaritmo neperiano do fator de frequência de choques = $\ln(k_0)$, k_0 em $M^{-1}s^{-1}$ = 11,22;
- declividade da reta = quociente entre a energia de ativação da reação e a constante universal dos gases perfeitos = 3697,6 K;

Portanto a energia de ativação, considerando-se a constante dos gases perfeitos igual a 1,9872 cal/mol.K, é 7347,9 cal/mol.

Assim, a expressão para a constante de velocidade da reação envolvendo as temperaturas entre 30°C e 60°C é:

$$k = -\exp(11,22 - 7347,9/T_A) \quad (24)$$

onde k representa a constante de velocidade e T_A é a temperatura absoluta do sistema.

A expressão para a velocidade de reação sugerida fica, então, como:

$$r_{TBHQ} = k C_{TBHQ}^2 \quad (25)$$

em que r_{TBHQ} representa a velocidade de reação expressa em M/min, k é a constante de velocidade dada pela equação 24 e expressa em $s^{-1}M^{-1}$ e C_{TBHQ} representa a concentração de *térccio-butil-hidroquinona* expressa em M.

4.2.2.1. COMPORTAMENTO DA REAÇÃO DE PRODUÇÃO DE TERCIO-BUTIL-HIDROQUINONA NA TEMPERATURA DE 60°C

Como visto anteriormente, no item 4.2.2, o comportamento cinético da reação a 60°C é diferente do comportamento apresentado nas demais, não tendo sido encontrada na literatura explicação para esta diferença. Parece que a diminuição da velocidade de produção da tércio-butil-hidroquinona com o tempo, para as temperaturas de 30, 40 e 50°C, está associada a dificuldades de geração do íon tércio-butila para esta faixa de temperaturas (impedimento termodinâmico). Para a temperatura de 60°C, todavia, a velocidade de geração do íon tércio-butila faz-se mais intensamente, justificando o aumento com o tempo (vide figura 11) da velocidade de produção da tércio-butil-hidroquinona. Procurou-se aumentar o tempo de reação para verificar até que instante ainda ocorre crescimento da concentração de tércio-butil-hidroquinona no meio reagente. Assim, programou-se um ensaio para o levantamento do comportamento da reação na temperatura citada, alterando-se, apenas, o tempo de reação para 45 minutos. A tabela 28 mostra os resultados obtidos.

TABELA 28: VALORES DA CONCENTRAÇÃO DE TBHQ EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA A TEMPERATURA DE 60°C.

AMOSTRA No	TEMPO (min)	CTBHQ (Mx10 ⁻²)
1	3	4,783
2	6	3,887
3	9	7,393
4	12	8,929
5	15	9,328
6	18	12,901
7	21	17,492
8	24	20,940
9	27	29,446
10	30	31,957
11	35	33,879
12	40	28,311
13	45	27,748

Com os valores da tabela 28, foi construído o gráfico da figura 26, cuja observação revela o mesmo comportamento já verificado no gráfico apresentado na figura 11, com a diferença de mostrar um crescimento no valor da concentração de *t*-butil-hidroquinona até 35 minutos, havendo uma posterior queda, justificada, talvez, pela formação de subprodutos. Com tal constatação, foi adotado como tempo ótimo para a reação, 35 minutos, como empregado a seguir no estabelecimento do balanço de massa do sistema para a elaboração do diagrama de blocos do processo.

FIGURA 26: Gráfico da concentração de TBHQ em função do tempo para a temperatura de reação de 60°C e tempo de reação de 45 minutos.

4.2.3. O BALANÇO DE MASSA DO PROCESSO REACIONAL

O balanço de massa para o processo reacional foi aplicado ao ponto ótimo já discutido no item 4.2.2. O objetivo deste procedimento foi a quantificação das diversas correntes de material envolvidas na produção da *térccio-butil-hidroquinona*. Assim, pode-se estabelecer o diagrama de blocos de produção para tal composto, segundo o processo aqui otimizado.

Na primeira etapa do processo, ou seja, a reação propriamente dita, foram utilizadas as seguintes quantidades:

-massa de hidroquinona:	50,0g;
-massa de <i>térccio</i> -butanol:	101,0g;
-massa de ácido sulfúrico:	54,0g;
-massa de éter etílico:	93,0g.

O tempo de reação estabelecido foi de 35 minutos, a temperatura da reação foi de 60°C e a pressão, a atmosférica. Após a reação, o balão utilizado para este fim foi resfriado em banho de gelo, para parar a reação, seco e pesado. Foi verificada, assim, uma perda de massa de 69,0g. Tal perda está associada, principalmente, à saída de éter etílico pelo condensador acoplado ao balão de reação. Como produto de reação, foi obtida uma quantidade igual a 229,0g. Esta massa passou para a fase de extração, para a obtenção das substâncias orgânicas presentes no meio reacional. Aquela

massa recebeu 288,0g de éter etílico e 150,0g de água destilada gelada. Com este procedimento, foram obtidas duas fases:

- fase inorgânica com massa de 238,5g;
- fase orgânica com massa de 381,5g, contendo 7,33g de *t*-butil-*o*-cresol.

Observa-se, desse modo, uma perda de massa de 47,0g, que corresponde ao éter etílico evaporado durante o processo. A fase orgânica passou, então, para a etapa seguinte de cristalização para a recuperação da hidroquinona não utilizada na reação.

Na etapa de cristalização, os orgânicos receberam 217,5g de benzeno. A massa, assim obtida, foi aquecida e agitada constantemente, para que se retirasse do sistema boa parte do éter etílico, que permite a solubilização total de todos os compostos sólidos orgânicos. A ebulição do sistema iniciou-se a 48°C e ocorreu a precipitação da hidroquinona a 64°C. Esta foi filtrada e lavada com 261,0g de benzeno aquecido à ebulição para facilitar a solubilização de *t*-butil-hidroquinona que porventura tivesse sido arrastada pela hidroquinona. Obteve-se, deste modo, 51,5g de hidroquinona impregnada de benzeno e 325,0g de solução benzênica com *t*-butil-hidroquinona e outros orgânicos. A hidroquinona foi colocada para secar ao ar ambiente. Obteve-se 26,5g de hidroquinona seca, tendo-se, assim, uma retirada de 25,0g de

benzeno. A solução que restou da filtração passou por um processo de evaporação a baixa pressão. Foi empregado o mesmo equipamento da reação, acoplando-se um "dean-stark" com torneira entre o balão de três bocas e o condensador. Pelo "dean-stark" recolheu-se o benzeno vaporizado com o auxílio de um kitassato ligado à sua saída, por meio de um tubo de silicone. O condensador foi ligado a uma bomba de vácuo, estabelecendo-se no sistema uma pressão de 175 mmHg, na qual a ebulição iniciou-se a 40°C. A medida que o benzeno foi sendo retirado do sistema, a *térccio-butil-hidroquinona* ia precipitando. Esta era, assim, retirada do sistema, por filtração, fazendo-se retornar a solução restante ao sistema de evaporação para nova concentração daquela. Terminado o processo, foram obtidas 13,5g de *térccio-butil-hidroquinona* seca ao ar ambiente, tendo-se, desse modo, retirado 284,0g de benzeno por vaporização, durante a concentração e pela secagem do material sólido obtido. Obteve-se, ainda, um resíduo de coloração escura cuja massa foi de 28,0g. Observa-se, assim, um rendimento de 17,9% para a obtenção de *térccio-butil-hidroquinona*. O fato de não se ter um rendimento como o previsto pelos resultados experimentais e pelo modelo matemático desenvolvido é explicado, principalmente, pelas perdas que se tem durante o processo de cristalização e evaporação. Nestes processos, as soluções são aquecidas em atmosfera que contém oxigênio. Assim, tem-se a formação do produto oxidado tanto proveniente da hidroquinona, quanto da *térccio-butil-hidroquinona*.

A figura 27 mostra o diagrama de blocos do processo descrito, procurando mostrar as diversas correntes envolvidas no processo. As correntes descritas com a letra P indicam as perdas verificadas nas diversas etapas.

A *térccio-butil-hidroquinona* foi identificada por cromatografia e por determinação do ponto de fusão. A figura 28 mostra o cromatograma obtido para tal. Para o ponto de fusão do material obtido chegou-se à faixa de 128 a 130°C.

FIGURA 27: Diagrama de blocos para o processo de produção da Tércio-butil-hidroquinona.

FIGURA 28: Cromatograma com a identificação do pico correspondente à tércio-butil-hidroquinona.

CAPITULO 5

CONCLUSOES E SUGESTOES

Tendo em vista os ensaios realizados neste trabalho, para a obtenção da tércio-butil-hidroquinona, cobrindo as seguintes faixas para as condições de operação:

- temperatura entre 50 e 60°C;
- pressão atmosférica;
- razão molar entre hidroquinona e álcool tércio-butílico no intervalo 1:2 e 1:4;
- concentração de catalisador entre 25 e 35% sobre a massa de reagentes,

concluiu-se que:

- 1- A temperatura de reação que conduz ao maior rendimento, em termos do número de moles de tércio-butil-hidroquinona produzido em relação ao número de moles de hidroquinona empregado, é 60°C. Este valor é praticamente imposto pelo sistema, desde que não se altere a pressão do mesmo, já que nessa temperatura tem-se a presença de um azeótropo.

- 2- O maior rendimento, em termos do número de moles de *t*-butil-hidroquinona produzido em relação ao número de moles de hidroquinona empregado, foi alcançado, dentro da faixa explorada, para uma razão molar igual a 1:3 entre hidroquinona e *t*-butanol.
- 3- A influência da razão molar entre hidroquinona e *t*-butanol na variação do rendimento da reação não é tão significativa quanto a influência da concentração do catalisador. Entretanto, o aumento da quantidade de álcool na reação favorece a produção de subprodutos, principalmente os éteres fenólicos derivados do di-hidroxibenzeno e do álcool empregado.
- 4- A quantidade do catalisador utilizado, ácido sulfúrico 98%, que conduziu ao melhor rendimento foi de 35% em massa de ácido sulfúrico, sendo tal porcentagem considerada sobre a massa de reagentes (hidroquinona e *t*-butanol). Verificou-se que um aumento na quantidade de catalisador favorece a reação, como mostrou a tendência do modelo matemático, fato este comprovado através dos ensaios experimentais.

- 5- O tempo de reação, para a obtenção do máximo rendimento, nas condições utilizadas, é de 35 minutos.
- 6- O éter etílico empregado mostrou ser um solvente adequado para o desenvolvimento da reação, pois além de favorecer muito a solubilização da hidroquinona no meio reagente, pôde ser evaporado facilmente do meio reacional, uma vez que possui alta volatilidade.
- 7- Verificou-se que a reação para a produção de *tercio-butil-hidroquinona* é de ordem 2 (dois), considerando-se o sistema como tendo um comportamento cinético simples.
- 8- A separação dos produtos orgânicos dos inorgânicos do meio reacional foi realizada através de extração por éter etílico, processo este que mostrou ser bastante eficiente.
- 9- A hidroquinona presente na fase orgânica foi separada por cristalização em benzeno, seguida por uma filtração. A concentração do filtrado (fase benzênica) por evaporação a baixa pressão (175 mmHg) permitiu a separação da *tercio-butil-hidroquinona*. Sugere-se, para

esta etapa, uma intensificação dos estudos, em uma escala ampliada, procurando-se melhorar o rendimento do produto final. Para isto, sugere-se manter uma atmosfera inerte no interior do balão onde se processa a concentração da solução de benzeno e *térccio-butil-hidroquinona*. O fato de se manter o produto aquecido em solução, mesmo sendo baixa a temperatura (40°C) e em presença de atmosfera contendo oxigênio, propicia a oxidação do mesmo, já que se trata de um antioxidante.

Sugere-se que sejam feitos estudos procurando explorar mais os característicos cinéticos do sistema, já que este foi tratado como sendo um sistema simples.

Sugere-se ainda que sejam feitos, quando da ampliação da escala, os recios:

- da fase inorgânica que ainda contém catalisador e *térccio-butanol*;
- da hidroquinona cristalizada, já que no processo desenvolvido esta é recuperada livre de subprodutos;
- do benzeno evaporado da fase orgânica.

BIBLIOGRAFIA

- AUSTIN, R. E.; WYATT, D. M. A rapid method for analysis of refined vegetable oils for TBHQ by gas chromatography. Journal of the American Oil Chemists' Society, v.57, n.12, p.422-424, December, 1980.
- BELLAS, M.; EARDLEY, S.; MORLEY, R. A. Tert-butylhydroquinone. Kodak Ltda.. Cl.CO7c, Brit. 1359290, 10 Jul 1974. Resumo em Chemical Abstract v.81, 1974.
- BEN-AIM, R.; DESTRIAN, M. Introduction à la cinétique chimique, Dunois, Paris, 1967.
- BENSON, W. B. The Foundations of Chemical Kinetics, McGraw-Hill Book Company, New York, Toronto, London, 1960.
- BINDER, H.; SAUER, H. Mono- or di-tertbutylphenoles. Ruetgerswerke A. -G., Ger. 1,159,061, Dec 27, 1963. Resumo em Chemical Abstract, v.60, 1964.
- BOGOLYUBSKII, V. A. 2-Isopropyl- and 2,5-Diisopropylhiquinones. Traduzido do Zhurnal Obshchei Khimii, v.32, n.3, p.869-873, March, 1962.
- BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. Statistics for Experiments. An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building. John Wiley & Sons, 1978.
- CANEDA, R. V. Cinética Química, Ducilo S. A., Buenos Aires Argentina, 1978. Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, Departamento de Asuntos Científicos, Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos, Washington, D. C., 1978.
- CIOLA, R. Fundamentos da Cromatografia a Gás. Editora Edgard Blucher Ltda., São Paulo, 1981.
- COCHRAN, W. G.; COX, G. M. Experimental Designs, 2nd ed., John Wiley & Sons, 1957.
- DOEDEN, W. G.; BOWERS, R. H.; INGALA, A. C. Determination of BHA, BHT and TBHQ in edible fats and oils. Journal of the American Oil Chemists' Society, v.56, n.1, p.12-14, January, 1979.
- EASTMAN for the food, pharmaceutical, and agricultural industries. TENOX[®] TBHQ antioxidant for oils, fats, and fat containing foods. Publicação nº ZG - 201E, April, 1977.
- ECKE, G. G.; KOLKA, A. J. Ortho alkylated phenols. Ethyl Corp.. U. S. 3,057,832, Jan 29, 1963. Resumo em Chemical Abstract, v.59, 1963.

- HERVERT, G. L. Alkylation of hydroxy-substituted aromatic compounds. Cl. 260-624C, C07c, U.S. 3.929.912, Universal Oil Products Co. Dec 30, 1975. Resumo em Chemical Abstract, v.84, 1976.
- ISAGULYANTS; V. I.; TISHKOVA, V. N.; BOLOTOVA, G. I.; KIRICHENKO, L. P. Synthesis of alkyl derivatives of dihydroxybenzenes. Traduzido do Mosk. Inst. Neftekhim. i Gaz. Prom., n.51, p.122-125, 1964.
- KALAV, C. Catalytic propylation and butylation of pyrocatechol and hydroquinone with propylene and isobutylene. Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff A. Cl.C07c, -G. Ger. Offen. 2.039.123, 10 Feb 1972. Resumo em Chemical Abstract, v.76, 1972.
- MIN, D. B.; TICKNOR, D.; SCHWEIZER, D. Analysis of antioxidants in oil. Journal of the American Oil Chemists' Society, v.59, n.9, p.378-380, September, 1982.
- PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. Chemical Engineering Handbook, 5ª edição, McGraw-Hill Kogakusha, 1973.
- PETRANEK, J.; RYBA, O.; DOSKOCILOVA, D. Photochemische reaktionen der tert-alkyl-p-benzochinone in alkoholischenmedium. Collect. Czech. Chem. Commun., v.32, n.6, p.2140-2154, 1967.
- POSPISIL, J.; PETRANEK, J.; TAMIR, L. Antioxydantien und stabilisatoren X. Bemerkung zur darstellung einiger hydrochinon-alkylderivative. Collect. Czech. Chem. Commun., v.31, n.1, p.98-105, 1966.
- POSPISIL, J.; TAIMR, L. Alkylierung von hydrochinon mit isobutylen und diisobutylen. Collect. Czech. Chem. Commun., v.29, n.2, p.381-389, 1964.
- SHERWIN, E. R. Antioxidants for vegetable oils. Journal of the American Oil Chemists' Society, v.53, p.430-436, June, 1976.
- STROH, R.; SEYDEL, R. Alkylation of Phenol. Farbenfabriken Bayer A. -G., U. S. 3,051,762, Aug 28, 1962. Resumo em Chemical Abstract, v.58, 1962.
- STROH, R.; SEYDEL, R.; HAHN, W. Neuere methoden der praeparative organischen chemie II. 10. Alkylierung von phenolen mit olefinen. Angew. Chem., v.69, p.699-706, 1957.
- THORPE, E. Enciclopédia de Química Industrial, Barcelona, Editorial Labor, S. A., 1929.

TOYODA, M.; OGAWA, S.; TONOGAI, Y.; ITO, Y.; IWAIDA, M. Gas-liquid chromatographic determination of tertiary-butylhydroquinone (TBHQ) in dried fish, frozen shrimp, vegetables oils, butter, and margarine. J. Assoc. Off. Anal. Chem., v.63, n.5, p.1135-1137, 1980.

VENTURA FERRERO, J. M. Alkylation of aromatic compounds by olefins. Cl. CO7c, Span. 835794, 01 Apr 1973. Resumo em Chemical Abstract, v.80, 1974.

WYATT, D. M. Simultaneous analysis of BHA, TBHQ, BHT and Propyl Gallate by gas chromatography as extracted from refined vegetable oil. Journal of the American Oil Chemists' Society, v.58, n.10, p.917-920, October, 1981.