



GIOVANNA KELLEN TAVARES DE ANDRADE

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA CINÉTICA DE CONDENSAÇÃO
ALDÓLICA DO N-BUTIRALDEÍDO EM MEIO ALCALINO**

**LAVRAS – MG
2021**

GIOVANNA KELLEN TAVARES DE ANDRADE

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA CINÉTICA DE CONDENSAÇÃO
ALDÓLICA DO N-BUTIRALDEÍDO EM MEIO ALCALINO**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Química, para a obtenção do título de Bacharel.

Profa. Dra. Orientadora
Zuy Maria Magriotis
Profa. Dra. Coorientadora
Suellen Mendonça Nascimento

**LAVRAS – MG
2021**

GIOVANNA KELLEN TAVARES DE ANDRADE

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA CINÉTICA DE CONDENSAÇÃO ALDÓLICA
DO N-BUTIRALDEÍDO EM MEIO ALCALINO**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Química, para a obtenção do título de Bacharel.

APROVADA em 20 de maio de 2021.

Prof. Dr. João Moreira Neto UFLA

Profa. Dra. Cristiane Alves Pereira UFLA

Profa. Dra. Orientadora
Zuy Maria Magriotis
Profa. Dra. Coorientadora
Suellen Mendonça Nascimento

**LAVRAS – MG
2021**

A meus pais, minha irmã e minha família que sempre acreditaram em mim.

AGRADECIMENTOS

Sim, eu consegui. Agradeço primeiramente a Deus por esta imensa realização de estar me tornando a Engenheira Química que sempre sonhei. Gratidão por toda luz que colocou em meu caminho, sem Ele não teria conseguido chegar até aqui.

Aos meus pais, Geraldo e Silvana, que nunca mediram esforços para ver meu sonho se tornar realidade. Obrigada, meus pais, por acreditarem em mim até mesmo quando eu não acreditava. Obrigada pelas orações, por toda energia positiva e por estarem comigo sempre, vocês são minha fortaleza. Posso afirmar com toda certeza que essa conquista é nossa.

À minha querida irmã, pelo companheirismo de sempre, por acreditar em mim e por me ajudar sempre que precisei. Obrigada, querida Ully.

Ao meu avô Jaime, minha estrela mais radiante do céu, pelo sonho de ter uma neta engenheira e por ter acreditado no meu potencial.

À minha avó, Araci, pelas orações e por ser a melhor avó do mundo, minha segunda mãe.

Às minhas Tias Simone e Sirlany, que acompanharam minha jornada e sempre torceram por mim.

A todos da minha família Andrade e Tavares que estiveram comigo nessa jornada, obrigada.

Aos meus amigos que sempre estiveram comigo em todos os momentos, que sempre me apoiaram. Obrigada Adriany, Giulia, Guilherme Costa e Guilherme Moreira por sempre acreditarem em mim.

Aos meus amigos que construí durante todo esse caminho, Sylvia, Felipe Leonardo, Jéssica, Caio e Letícia. Obrigada pelo companheirismo e por estarem comigo sempre que precisei.

Às minhas orientadoras, Zuy e Suellen, pela orientação e todos os ensinamentos.

Ao Laboratório de Catálise e Biocombustíveis (LCAB) por todo aprendizado desenvolvido e pelas amizades que construí.

A todos os meus professores durante essa jornada e à Universidade Federal de Lavras, que foi minha segunda casa durante esses cinco anos de curso.

Estou extremamente feliz por ter chegado até aqui! Obrigada a todos pelo carinho e apoio de sempre!

RESUMO

O 2-etil-hexanol é um composto muito utilizado na indústria química e possui diversas aplicações como a fabricação de plastificantes, de agente antiespumante, de herbicidas, dentre outros. A produção deste composto pode ser feita a partir da utilização do n-butiraldeído, sendo este obtido a partir de alguns métodos, como a hidroformilação de propeno ou hidrogenação do crotonaldeído. Para a fabricação de 2-etil-hexanol, tem-se como etapa intermediária a reação de condensação aldólica do n-butiraldeído catalisada. Esta reação consiste na utilização do n-butiraldeído como reagente para a produção de 2-etil-2-hexenal, sendo este o produto de interesse, pois é a partir dele que o 2-etil-hexanol é originado. Além do 2-etil-2-hexenal, existe também a formação de dímeros e trímeros aldóis, sendo estes os produtos secundários. Desta forma, o trabalho objetivou o estudo da modelagem e a realização da simulação da cinética de condensação aldólica do n-butiraldeído, em meio alcalino, para a obtenção de 2-etil-2-hexenal. A modelagem e a determinação dos parâmetros cinéticos das reações são importantes para determinar condições que favorecem a produção do produto de interesse (2-etil-2-hexenal). A simulação computacional foi feita no *software Maple*, considerando a modelagem de um reator CSTR. O equacionamento proveniente da modelagem foi feito considerando o sistema sem adotar simplificações, totalizando em cinco parâmetros para serem estimados, e com simplificações, totalizando três parâmetros. Após a estimativa dos parâmetros, as composições do reagente (n-butiraldeído), produto principal (2-etil-2-hexenal) e produtos secundários (dímero e trímero aldol) foram calculadas e foram feitas comparações dos resultados obtidos. O comportamento obtido para o reagente e produto de interesse foram satisfatórios tanto para o modelo sem simplificação, quanto para o simplificado, pois a fração mássica do n-butiraldeído diminuiu ao decorrer do tempo espacial, enquanto a do 2-etil-2-hexenal aumentou. Já para os produtos secundários, principalmente para o trímero, o resultado apresentou um maior desvio.

Palavras-chave: 2-etil-2-hexenal; condensação aldólica; n-butiraldeído; modelagem; simulação.

ABSTRACT

2-ethylhexanol is a widely used compound in the chemical industry and has several applications such as the manufacture of plasticizers, antifoaming agents, herbicides, among others. This compound can be produced from the use of n-butyraldehyde, which is obtained from various methods, such as the hydroformylation of propene or the hydrogenation of crotonaldehyde. For the manufacture of 2-ethylhexanol, the intermediate step is the catalyzed aldolic condensation reaction of n-butyraldehyde. This reaction consists of using n-butyraldehyde as a reagent for the production of 2-ethyl-2-hexenal, which is the product of interest, since 2-ethylhexanol is produced from it. Besides 2-ethyl-2-hexenal, there is also the formation of aldol dimers and trimers, which are the secondary products. Thus, this work aimed to study the modeling and simulation of aldol condensation kinetics of n-butyraldehyde, in alkaline medium, to obtain 2-ethyl-2-hexenal. Modeling and determining the kinetic parameters of the reactions is important to determine conditions that favor the production of the product of interest (2-ethyl-2-hexenal). The computer simulation was performed in Maple software, considering the modeling of a CSTR reactor. The equations used for the modeling were done considering the system without simplifications, totaling five parameters to be estimated, and with simplifications, totaling three parameters. After estimating the parameters, the compositions of the reactant (n-butyraldehyde), main product (2-ethyl-2-hexenal) and side products (aldol dimer and trimer) were calculated and comparisons of the obtained results were made. The behavior obtained for the reactant and product of interest were satisfactory for both the unsimplified and the simplified model, since the mass fraction of n-butyraldehyde decreased over space time, while that of 2-ethyl-2-hexenal increased. For the side products, especially for the trimer, the result showed a larger deviation.

Keywords: 2-ethyl-2-hexenal; aldol condensation; n-butyraldehyde; modelling; simulation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reator CSTR.....	27
Figura 2 - Fração mássica em função do tempo espacial para concentração de soda 1%.....	40
Figura 3 - Fração mássica em função do tempo espacial para concentração de soda 2%.....	41
Figura 4 - Fração mássica em função do tempo espacial para concentração de soda 3%.....	41
Figura 5 - Frações mássicas dos produtos secundários em função do tempo espacial para concentração de soda 1%.....	42
Figura 6 - Frações mássicas dos produtos secundários em função do tempo espacial para concentração de soda 2%.....	42
Figura 7 - Frações mássicas dos produtos secundários em função do tempo espacial para concentração de soda 3%.....	43
Figura 8 - Fração mássica em função do tempo espacial para concentração de soda 1% para equações simplificadas minimizadas separadamente.....	45
Figura 9 - Fração mássica em função do tempo espacial para concentração de soda 2% utilizando equações simplificadas minimizadas separadamente.....	45
Figura 10 - Fração mássica em função do tempo espacial para concentração de soda 3% utilizando equações simplificadas minimizadas separadamente.....	46
Figura 11 - Frações mássicas dos produtos secundários em função do tempo espacial para concentração de soda 1% utilizando equações simplificadas minimizadas separadamente. ...	46
Figura 12 - Frações mássicas dos produtos secundários em função do tempo espacial para concentração de soda 2% utilizando equações simplificadas minimizadas separadamente. ...	47
Figura 13 - Frações mássicas dos produtos secundários em função do tempo espacial para concentração de soda 3% utilizando equações simplificadas minimizadas separadamente. ...	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Condições experimentais e resultados obtidos.	36
Tabela 2 - Valores das composições iniciais e finais.	36
Tabela 3 - Valores dos parâmetros obtidos.	38
Tabela 4 - Valores dos parâmetros com a simplificação.	39
Tabela 5 – Comparação entre os valores dos desvios obtidos sem a simplificação e com a simplificação com a minimização simultânea.	39
Tabela 6 - Valores dos parâmetros com a simplificação.	44
Tabela 7 - Comparação entre os valores dos desvios obtidos com as equações simplificadas minimizadas simultaneamente e separadamente.	44

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Água
a_i	Área da interface pelo volume da fase aquosa
H_j	Coefficiente de partição do componente j
$K_{j,aq}$	Coefficiente de transferência de massa de j na fase aquosa
$K_{j,org}$	Coefficiente de transferência de massa de j na fase orgânica
C_A	Concentração da água
C_{SD}	Concentração da soda
$C_{j,org}$	Concentração de j na fase orgânica
$C_{j,i}$	Concentração de j na interface
C_{j0}	Concentração do componente j inicial
$C_{j,aq}$	Concentração do componente j na fase aquosa
$C_{j,aq,i}$	Concentração do componente j na fase aquosa na interface
$C_{j,org,i}$	Concentração do componente j na fase orgânica na interface
C_{DA}	Concentração do dímero aldol
C_{ED}	Concentração do enolato dimérico
C_{IAD}	Concentração do íon alcóxido dimérico
C_{IAT}	Concentração do íon alcóxido trimérico
C_{EN}	Concentração do íon enolato
C_{NB}	Concentração do n-butiraldeído
k_1	Constante cinética intrínseca direta da etapa número 1 do mecanismo
k_2	Constante cinética intrínseca direta da etapa número 2 do mecanismo
k_3	Constante cinética intrínseca direta da etapa número 3 do mecanismo
k_4	Constante cinética intrínseca direta da etapa número 4 do mecanismo
k_5	Constante cinética intrínseca direta da etapa número 5 do mecanismo
k_6	Constante cinética intrínseca direta da etapa número 2* do mecanismo

k_7	Constante cinética intrínseca direta da etapa número 3* do mecanismo
k_{-1}	Constante cinética intrínseca inversa da etapa número 1 do mecanismo
k_{-2}	Constante cinética intrínseca inversa da etapa número 2 do mecanismo
k_{-3}	Constante cinética intrínseca inversa da etapa número 3 do mecanismo
k_{-4}	Constante cinética intrínseca inversa da etapa número 4 do mecanismo
k_{-5}	Constante cinética intrínseca inversa da etapa número 5 do mecanismo
k_{-6}	Constante cinética intrínseca inversa da etapa número 2* do mecanismo
k_{-7}	Constante cinética intrínseca inversa da etapa número 3* do mecanismo
$\rho_{aq,0}$	Densidade da fase aquosa inicial
$\rho_{org,0}$	Densidade da fase orgânica inicial
ρ_j	Densidade do componente j
DA	Dímero aldol
ED	Enolato dimérico
EH	2-etil-2-hexenal
x_{oj}	Fração mássica do componente j na entrada
x_j	Fração mássica do componente j na saída
Y_{oj}	Fração molar do componente j na entrada
Y_j	Fração molar do componente j na saída
IAD	Íon alcóxido dimérico
IAT	Íon alcóxido trimérico
EN	Íon enolato
MM_{org}	Massa molecular da fase orgânica
$(MM_{org})_o$	Massa molecular da fase orgânica na entrada
MM_j	Massa molecular do componente j
NB	N-butiraldeído
SD	Soda

r_A	Taxa de reação da água
r_{SD}	Taxa de reação da soda
r_{DA}	Taxa de reação do dímero aldol
r_{ED}	Taxa de reação do enolato dimérico
r_{EH}	Taxa de reação do 2-etil-2-hexenal
r_{IAD}	Taxa de reação do íon alcóxido dimérico
r_{IAT}	Taxa de reação do íon alcóxido trimérico
r_{EN}	Taxa de reação do íon enolato
r_{NB}	Taxa de reação do n-butiraldeído
r_{TA}	Taxa de reação do trímero aldol
TA	Trímero aldol
$(\dot{m}_{org})_o$	Vazão mássica da fase orgânica na entrada
\dot{m}_{org}	Vazão mássica da fase orgânica na saída
F_o	Vazão molar da fase orgânica na entrada
F	Vazão molar da fase orgânica na saída
$F_{j,o}$	Vazão molar do componente j na corrente de entrada
F_j	Vazão molar do componente j na corrente de saída
$\dot{v}_{aq,o}$	Vazão volumétrica da fase aquosa inicial
$\dot{v}_{org,o}$	Vazão volumétrica da fase orgânica inicial
G_j	Velocidade de geração do composto j
V_{aq}	Volume da fase aquosa no reator
V_R	Volume reacional

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	14
2.1	Objetivos Específicos	14
3	REFERENCIAL TEÓRICO	15
3.1	Síntese de 2-etil-hexanol a partir do n-butiraldeído	15
3.2	Condensação Aldólica	16
3.3	Mecanismo da reação	18
3.4	Cinética da reação	21
3.5	Reação Heterogênea	24
3.6	Modelagem	27
4	MATERIAL E MÉTODOS	35
4.1	Condições Experimentais	35
4.2	Simulação Computacional	37
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
6	CONCLUSÃO	48
7	REFERÊNCIAS	48
8	APÊNDICE – COMANDOS SOFTWARE MAPLE	50

1 INTRODUÇÃO

O n-butiraldeído, ou n-butanal, pela nomenclatura IUPAC, é um composto orgânico que em temperatura ambiente possui estado físico líquido e é incolor. É um composto que apresenta alta miscibilidade com vários solventes orgânicos. Além disso, apresenta características de inflamabilidade e um odor desagradável. Esse composto é facilmente oxidado em contato com o oxigênio, logo deve ser armazenado sob gases inertes. Dentre suas diversas aplicações, por ser um intermediário importante na indústria química, pode-se citar a fabricação de plastificantes, de produtos farmacêuticos, de resinas sintéticas, de produtos fitossanitários, de antioxidantes, dentre outros (BASF, 2020).

O n-butiraldeído é muito importante para a obtenção de 2-etil-hexanol, sendo este uma substância muito utilizada como álcool plastificante, agente antiespumante, solvente e para obtenção de produtos químicos intermediários. A partir de 1940 até por volta de 1980, a maior produção de 2-etil-hexanol e de butanóis era a partir do n-butiraldeído advindo do processo de hidroformilação de propeno (TUDOR; ASHLEY, 2017).

Para a produção de 2-etil-hexanol, tem-se como etapa intermediária a reação de condensação aldólica do n-butiraldeído. Essa reação pode ser catalisada por um ácido, uma base, ou até mesmo por um catalisador bifuncional. A síntese de vários líquidos iônicos funcionalizados com ácido sulfônico é um exemplo de catalisador ácido. Em contrapartida, os álcalis cáusticos aquosos são exemplos de catalisadores básicos e são os mais utilizados nas indústrias, devido ao baixo custo e à obtenção de altos rendimentos. Dentre esses álcalis cáusticos, pode-se citar o hidróxido de sódio, que é muito utilizado (ZHANG et al., 2014).

O 2-etil-hexanol é obtido a partir do 2-etil-2-hexenal, sendo que este é produzido a partir da condensação aldólica do n-butiraldeído em meio alcalino. Durante a formação de 2-etil-2-hexenal por meio dessa reação, são observadas várias outras reações e a formação de subprodutos. A modelagem e a determinação dos parâmetros cinéticos das reações são importantes para determinar condições que favorecem a produção do produto de interesse (2-etil-2-hexenal). Noronha (1991) realizou a modelagem desse sistema, porém o modelo encontrado ainda necessitava de um aprimoramento.

Diante do exposto, este trabalho objetivou o estudo da modelagem e a realização da simulação da cinética da reação de condensação aldólica do n-butiraldeído, em meio alcalino, para a formação de 2-etil-2-hexenal, que, a partir deste, é possível obter o produto de interesse (2-etil-hexanol).

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo o estudo da modelagem e a realização da simulação da cinética da reação de condensação aldólica do n-butiraldeído, em meio alcalino, para a formação de 2-etil-2-hexenal.

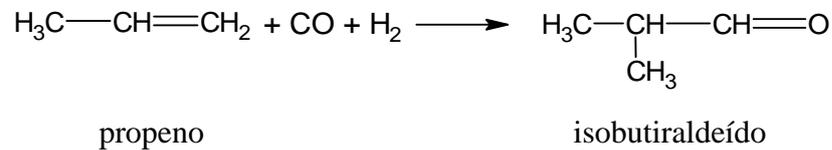
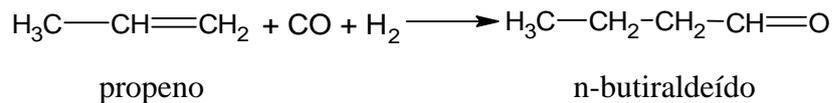
2.1 Objetivos Específicos

- Determinação dos parâmetros cinéticos das equações por meio da análise de dados experimentais de Noronha (1991).
- Comparação entre os dados experimentais e os resultados obtidos na modelagem;

3 REFERENCIAL TEÓRICO

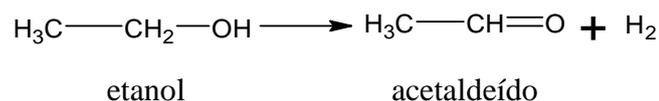
3.1 Síntese de 2-etil-hexanol a partir do n-butiraldeído

Uma das formas de obtenção n-butiraldeído é feita a partir da hidroformilação de propeno, também denominado como “processo oxo” na presença de um catalisador de cobalto (NORONHA, 1991).

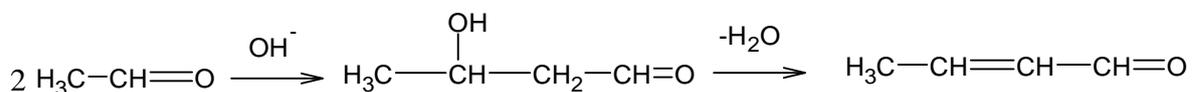


No entanto, a utilização do catalisador de cobalto resultava em baixas conversões e baixa seletividade do propeno para os produtos desejados. Em contrapartida, o processo “*Low Pressure Oxo*” foi desenvolvido e caracterizado pela adoção de um catalisador à base de ródio a baixa pressão ao invés do uso do cobalto a alta pressão. Esse processo ofereceu grandes vantagens econômicas nas plantas industriais, pois houve um aprimoramento da eficiência da matéria-prima e redução de gastos energéticos. Esse novo sistema de catalisador foi utilizado para a hidroformilação de propeno para produção do n-butiraldeído. O catalisador de ródio apresenta uma boa estabilidade e alta atividade, não sendo necessária a utilização de altas pressões que podem prejudicar a integridade do catalisador (TUDOR; ASHLEY, 2017).

Outro processo para a produção de n-butiraldeído consiste na reação de hidrogenação do crotonaldeído. Para isso, devem acontecer duas reações anteriores, a primeira reação consiste na desidrogenação do etanol, formando o acetaldeído e liberando hidrogênio (NORONHA, 1991):



Enquanto a segunda reação consiste na condensação aldólica do acetaldeído, formando um intermediário 3-hidróxibutanal e, a partir dele, tem-se o crotonaldeído (NORONHA, 1991):

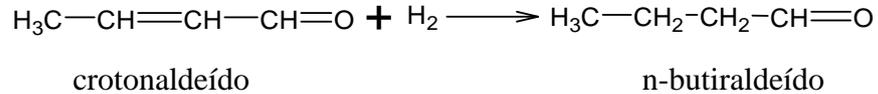


acetaldeído

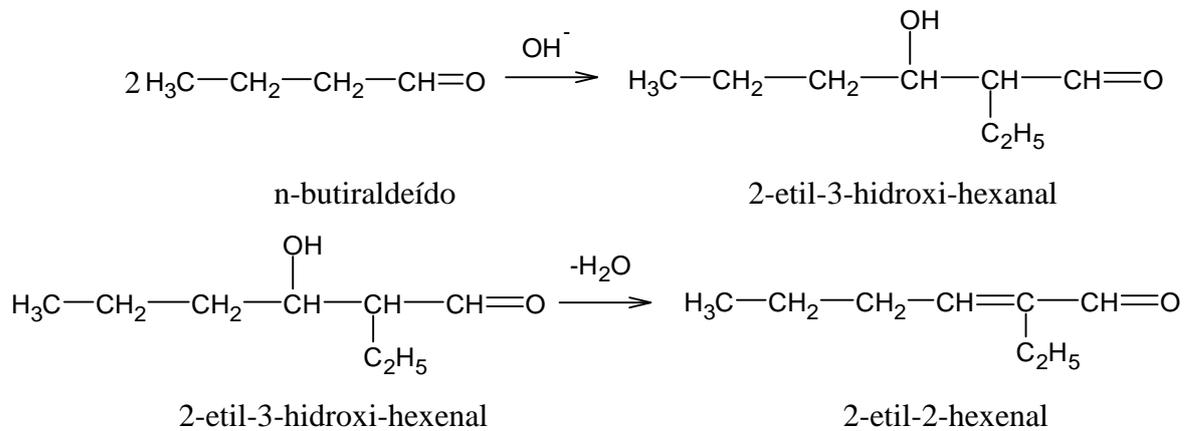
3-hidroxiбутанал

crotonaldeído

Por fim, acontece a formação de n-butiraldeído a partir da hidrogenação do crotonaldeído (NORONHA, 1991):

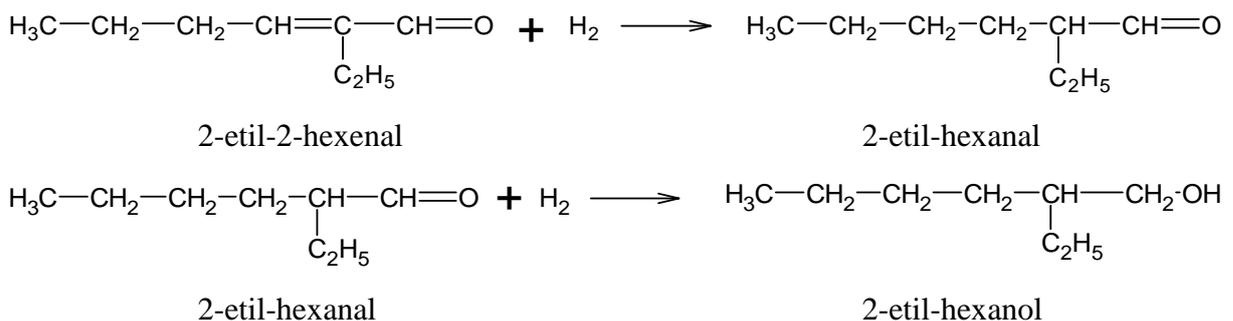


Para a produção do 2-etil-hexanol, tem-se como etapa intermediária a condensação aldólica do n-butiraldeído. A partir dessa reação são originados o 2-etil-3-hidroxi-hexanal (β aldol) e o 2-etil-2-hexenal (α,β insaturado) (NORONHA, 1991):



O produto de interesse é o 2-etil-2-hexenal, pois é a partir dele que o 2-etil-hexanol é originado.

A etapa final consiste em duas hidrogenações, a primeira nos carbonos α e β , e a segunda no grupo CHO (NORONHA, 1991):

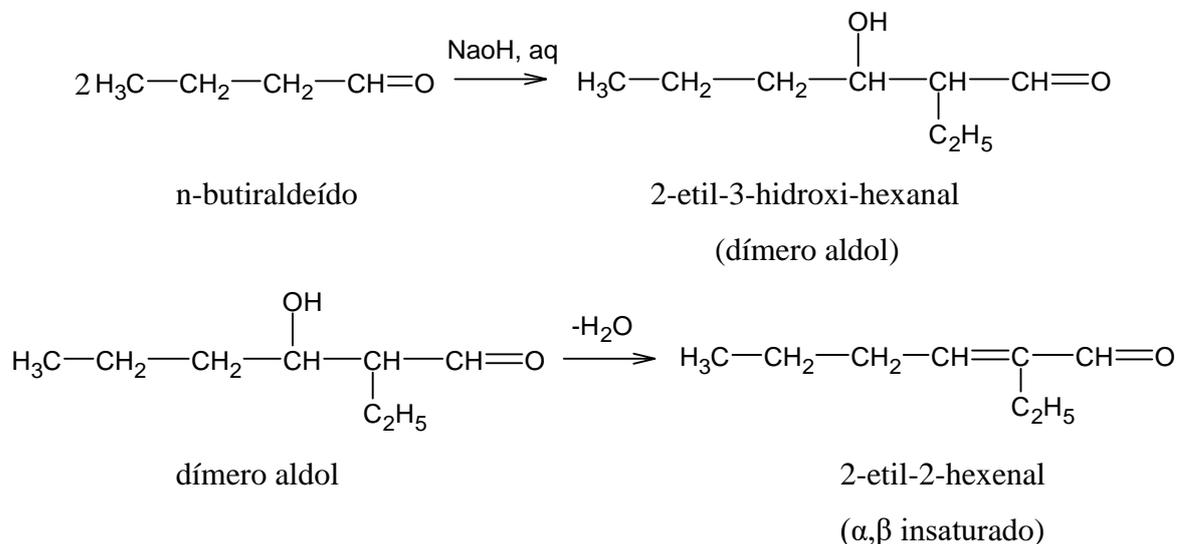


3.2 Condensação Aldólica

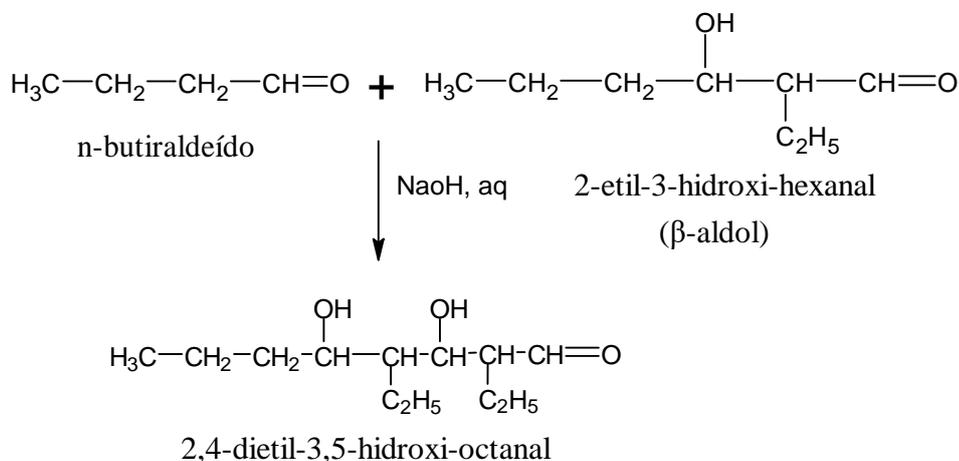
A condensação aldólica possui este nome devido ao aldol (3-hidroxiбутанал) sintetizado a partir de um acetaldeído pela primeira vez por Wurtz (1872). A condensação aldólica envolve reações que produzem β -hidroxialdeídos ou β -hidroxicetonas, a partir da auto condensação, da condensação mista de aldeídos e cetonas ou até mesmo aquelas que

formam aldeídos ou cetonas α,β insaturados por desidratação de aldeídos ou cetonas α,β intermediários (NIELSEN; HOULIHAN, 1968).

De acordo com Noronha (1991), considerando a reação de condensação aldólica do n-butiraldeído catalisada por hidróxido de sódio diluído, tem-se:



A formação de um trímero aldol, a partir de uma reação de trimerização, também pode ocorrer durante a reação de condensação aldólica (NORONHA, 1991):



As reações que acontecem em condições mais rigorosas (temperaturas elevadas, concentrações de base mais fortes, tempo longo de reação), levam à formação de aldeídos α,β insaturados, visto que os aldóis se desidratam rapidamente. Já aquelas reações que acontecem em condições mais suaves (temperaturas baixas, concentrações de base mais fracas) levam à formação de apenas aldóis, entretanto, mesmo em condições favoráveis tem-se a diminuição da produção de aldóis com o aumento da cadeia carbônica (CLAYDEN et al., 2000; NORONHA, 1991).

Para que uma reação de condensação aldólica ocorra com sucesso, a escolha do catalisador ideal e de sua concentração é essencial. Os catalisadores podem ser de natureza ácida ou básica ou até mesmo bifuncional. Os álcalis cáusticos aquosos são exemplos de catalisadores básicos e são os mais utilizados nas indústrias, devido ao baixo custo e à obtenção de altos rendimentos. Em contrapartida, os catalisadores de natureza ácida não são tão vantajosos na reação de condensação aldólica devido à ocorrência de reações paralelas, o que dificulta a separação dos produtos (ZHANG et al., 2014).

Na reação de condensação aldólica, os catalisadores básicos mais utilizados são os hidróxidos tanto de metais alcalinos, quanto de alcalinos terrosos, em diluição. Devido a uma maior eficiência, o hidróxido de sódio diluído é, geralmente, o mais utilizado nesse tipo de reação. Em contrapartida, a utilização de bases mais fortes, como alcóxidos tanto de metais alcalinos, quanto de alcalinos terrosos, não são tão efetivas em reações com aldeídos muito reativos (NORONHA, 1991).

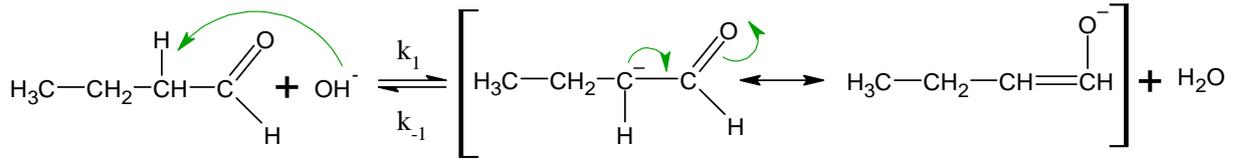
Outro fator muito importante a ser avaliado, é a temperatura da reação. Menores temperaturas favorecem a obtenção de aldóis com maior concentração, mas também a formação do trímero aldol. Em contrapartida, temperaturas mais altas favorecem a formação de compostos carbonílicos α,β insaturados. Noronha (1991) em seu trabalho utilizou temperaturas em torno de 60°C, o que foi eficiente para a formação do 2-etil-2-hexenal (NORONHA, 1991).

3.3 Mecanismo da reação

De acordo com Carey e Sundberg (2007), o mecanismo de uma reação de condensação aldólica catalisada por uma base envolve algumas etapas, como a formação de equilíbrio do íon enolato, seguido da adição nucleofílica, que consiste na adição do enolato ao grupo carbonílico do aldeído e, por fim, a etapa de eliminação.

O mecanismo proposto por Noronha (1991) para a reação de condensação aldólica do n-butiraldeído em meio alcalino é mostrado a seguir:

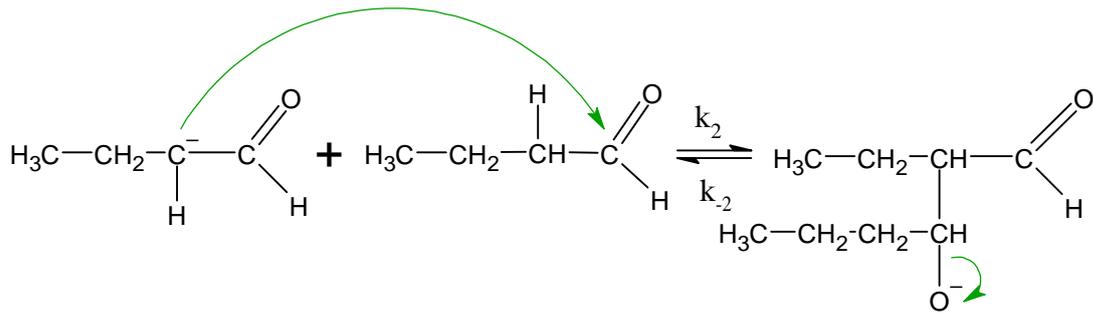
1ª Etapa: Formação do Enolato



n-butiraldeído

enolato (estruturas ressonantes)

2ª Etapa: Adição Nucleofílica

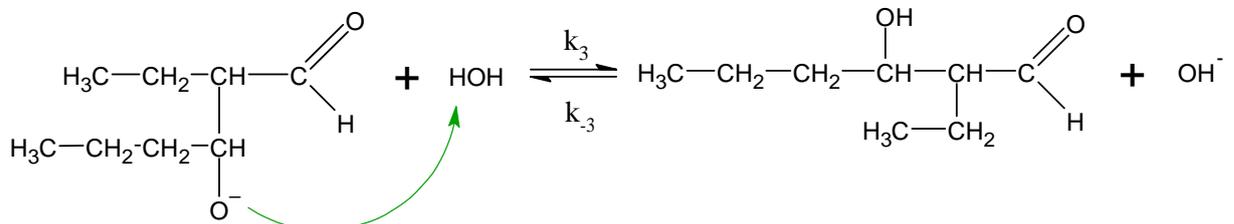


enolato

n-butiraldeído

íon alcóxido dimérico

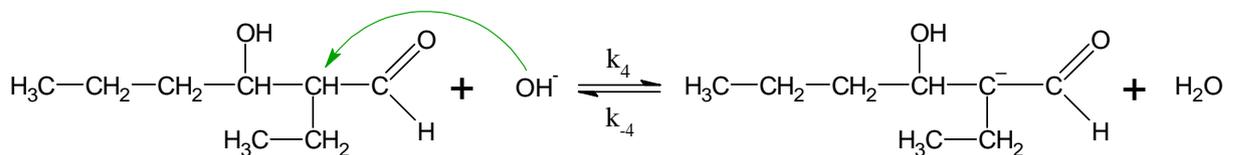
3ª Etapa: Protonação do íon alcóxido dimérico



íon alcóxido dimérico

dímero aldol

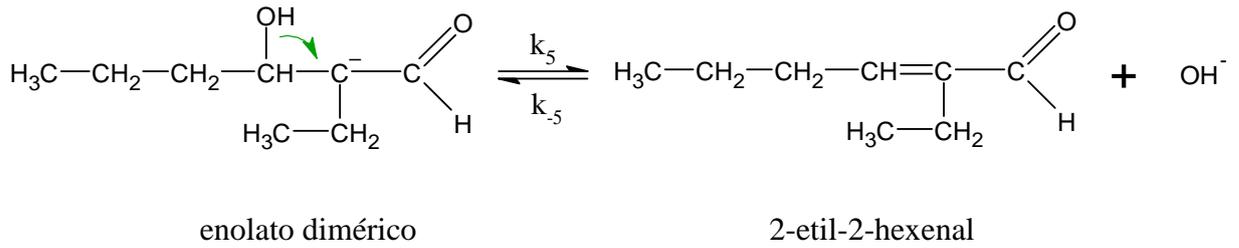
4ª Etapa: Formação do enolato dimérico



dímero aldol

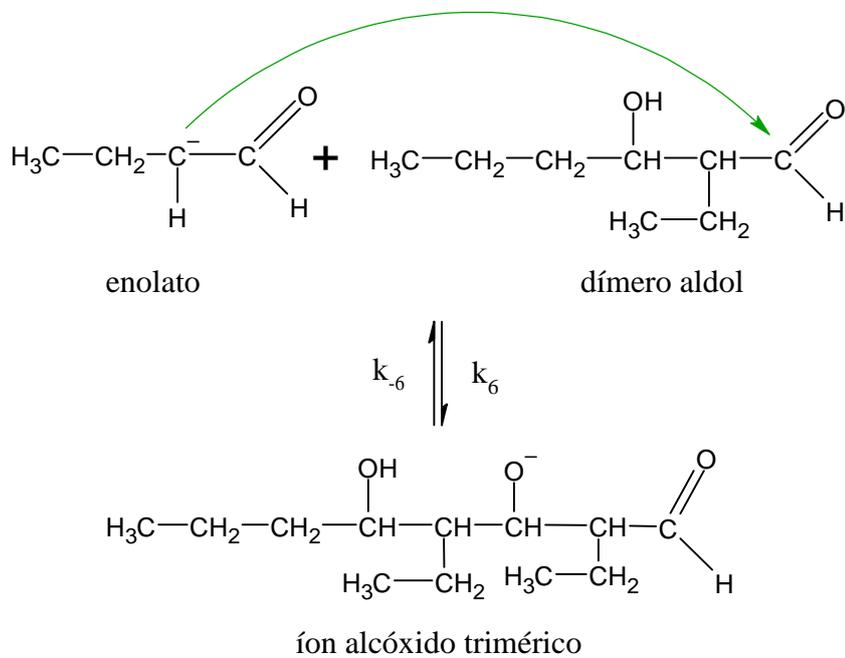
enolato dimérico

5ª Etapa: Eliminação

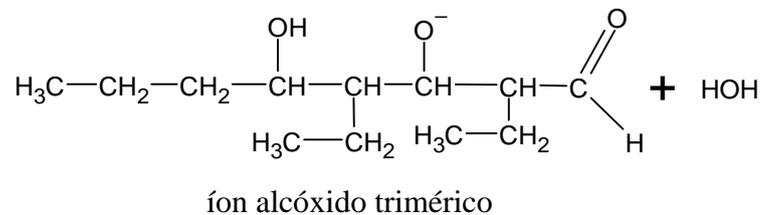


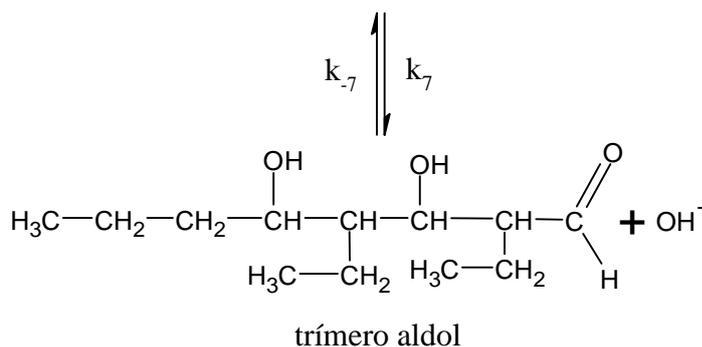
Além disso, Noronha (1991) também descreveu o mecanismo da formação do trímero aldol, que pode ocorrer quando o íon enolato reage com o dímero aldol.

2^a* Etapa: Adição Nucleofílica no Dímero Aldol



3^a* Etapa: Protonação do Íon Alcóxido Trimérico





Descrevendo o mecanismo apresentado, na primeira etapa, o íon hidróxido (base) captura um hidrogênio do carbono α da molécula de n-butiraldeído, pois esse carbono apresenta uma baixa densidade de elétrons devido ao deslocamento destes em direção ao grupo carbonila. Essa reação forma o íon enolato, o qual foi apresentado suas estruturas ressonantes.

A segunda etapa consiste na formação do íon alcóxido dimérico, a partir do ataque do enolato (nucleófilo) ao carbono carbonílico. Após isso, na terceira etapa acontece a protonação do íon alcóxido dimérico, resultando no dímero aldol e na regeneração do íon hidróxido. Perante aquecimento e em meio básico, o dímero aldol formado desidrata, o que é demonstrado na quarta e quinta etapa. Na quarta etapa ocorre a formação do enolato dimérico a partir do ataque do íon hidróxido ao carbono α da molécula de dímero aldol. E, por fim, na quinta etapa ocorre a eliminação, onde o enolato dimérico libera a hidroxila ligada ao carbono vizinho do carbono α , formando o 2-etil-2-hexanol. A desidratação é facilitada devido à presença de duplas ligações carbono-carbono e carbono-oxigênio, que fornecem estabilidade para a estrutura, e à acidez dos hidrogênios α restantes.

Além disso, a formação de um trímero aldol também pode ocorrer, a qual é mostrada nas etapas 2* e 3*. Primeiramente ocorre uma adição nucleofílica no dímero aldol, formando o íon alcóxido trimérico, que na sequência é protonado.

3.4 Cinética da reação

Noronha (1991) realizou o estudo da modelagem cinética da reação de condensação aldólica do n-butiraldeído considerando a reação de formação do trímero aldol. As taxas de formação em relação aos componentes, considerando a etapa de adição nucleofílica (2ª etapa) até a etapa de eliminação (5ª etapa) do mecanismo anterior como irreversíveis, são apresentadas nas Equações (3.1) a (3.10):

$$r_{NB} = -k_1 C_{NB} C_{SD} + k_{-1} C_{EN} C_A - k_2 C_{NB} C_{EN} \quad (3.1)$$

$$r_{SD} = -k_1 C_{NB} C_{SD} + k_{-1} C_{EN} C_A + k_3 C_A C_{IAD} - k_4 C_{DA} C_{SD} + k_5 C_{ED} + k_7 C_A C_{IAT} \quad (3.2)$$

$$r_{EN} = k_1 C_{NB} C_{SD} - k_{-1} C_{EN} C_A - k_2 C_{NB} C_{EN} - k_6 C_{EN} C_{DA} \quad (3.3)$$

$$r_A = k_1 C_{NB} C_{SD} - k_{-1} C_{EN} C_A - k_3 C_A C_{IAD} + k_4 C_{DA} C_{SD} - k_7 C_A C_{IAT} \quad (3.4)$$

$$r_{IAD} = k_2 C_{NB} C_{EN} - k_3 C_A C_{IAD} \quad (3.5)$$

$$r_{DA} = k_3 C_A C_{IAD} - k_4 C_{DA} C_{SD} - k_6 C_{EN} C_{DA} \quad (3.6)$$

$$r_{EH} = k_5 C_{ED} \quad (3.7)$$

$$r_{ED} = k_4 C_{DA} C_{SD} - k_5 C_{ED} \quad (3.8)$$

$$r_{IAT} = k_6 C_{EN} C_{DA} - k_7 C_A C_{IAT} \quad (3.9)$$

$$r_{TA} = k_7 C_A C_{IAT} \quad (3.10)$$

Em que NB corresponde ao n-butiraldeído; SD a soda; EN ao íon enolato; A a água; IAD ao íon alcóxido dimérico; DA ao dímero aldol; ED ao enolato dimérico; EH ao 2-etil-2-hexenal; IAT ao íon alcóxido trimérico e TA ao trímero aldol.

De acordo com Noronha (1991), algumas possíveis simplificações das equações podem ser adotadas considerando o estado como pseudo-estacionário. Com isso, é possível admitir que, nas etapas 2 e 2*, todo íon enolato produzido é consumido, partindo da consideração de que a concentração desse íon é muito pequena, assim, sua taxa de formação (r_{EN}) é aproximadamente zero. Logo, a equação (3.3) assume a seguinte forma:

$$0 = k_1 C_{NB} C_{SD} - k_{-1} C_{EN} C_A - k_2 C_{NB} C_{EN} - k_6 C_{EN} C_{DA} \quad (3.11)$$

Isolando a concentração do íon enolato (C_{EN}):

$$C_{EN} = \frac{k_1 C_{NB} C_{SD}}{k_{-1} C_A + k_2 C_{NB} + k_6 C_{DA}} \quad (3.12)$$

Outras simplificações podem ser feitas admitindo-se que a concentração do íon enolato dimérico (C_{ED}), do íon alcóxido dimérico (C_{IAD}) e do íon alcóxido trimérico (C_{IAT}) são muito pequenas, ou seja, suas taxas de formação (r_{ED}, r_{IAD}, r_{IAT}) são aproximadamente zero. As Equações (3.8), (3.5) e (3.9) tornam-se, respectivamente, as Equações (3.14), (3.16) e (3.18):

$$0 = k_4 C_{DA} C_{SD} - k_5 C_{ED} \quad (3.13)$$

$$C_{ED} = \frac{k_4}{k_5} C_{DA} C_{SD} \quad (3.14)$$

$$0 = k_2 C_{NB} C_{EN} - k_3 C_A C_{IAD} \quad (3.15)$$

$$k_3 C_A C_{IAD} = k_2 C_{NB} C_{EN} \quad (3.16)$$

$$0 = k_6 C_{EN} C_{DA} - k_7 C_A C_{IAT} \quad (3.17)$$

$$k_7 C_A C_{IAT} = k_6 C_{EN} C_{DA} \quad (3.18)$$

A fim de encontrar a expressão da taxa em relação ao n-butiraldeído (r_{NB}), a Equação (3.12) pode ser substituída na Equação (3.1) e obtém-se:

$$r_{NB} = \frac{-2k_1 k_2 C_{SD} C_{NB}^2 - k_1 k_6 C_{SD} C_{NB} C_{DA}}{k_{-1} C_A + k_2 C_{NB} + k_6 C_{DA}} \quad (3.19)$$

Para encontrar a expressão da taxa em relação ao 2-etil-2-hexenal (r_{EH}), substitui-se a Equação (3.14) na (3.7):

$$r_{EH} = k_4 C_{DA} C_{SD} \quad (3.20)$$

Por fim, as expressões das taxas em relação ao dímero e ao trímero aldol podem ser obtidas substituindo, respectivamente, as equações (3.16) e (3.12) na equação (3.6), e as equações (3.12) e (3.18) na equação (3.10):

$$r_{DA} = \frac{k_1 k_2 C_{NB}^2 C_{SD} - k_1 k_6 C_{SD} C_{NB} C_{DA}}{k_{-1} C_A + k_2 C_{NB} + k_6 C_{DA}} - k_4 C_{SD} C_{DA} \quad (3.21)$$

$$r_{TA} = \frac{k_1 k_6 C_{DA} C_{SD} C_{NB}}{k_{-1} C_A + k_2 C_{NB} + k_6 C_{DA}} \quad (3.22)$$

3.5 Reação Heterogênea

O catalisador é uma substância que modifica a velocidade de uma reação química e, ao final do processo, é regenerado. Com o seu uso, o produto final é obtido por meio de uma rota alternativa com uma menor barreira energética. A utilização de catalisadores pode aumentar o rendimento e a seletividade das reações químicas, por isso é tão importante para a indústria e para o seu desenvolvimento (FOGLER, 2009).

Geralmente, os catalisadores são utilizados para acelerar uma reação, mas eles também podem ser utilizados em reações específicas para retardar a formação de algum produto característico. É importante salientar que um catalisador não altera o equilíbrio da reação, ele somente altera a velocidade da mesma (FOGLER, 2009).

A escolha de um catalisador depende fortemente da engenharia do processo, de questões relacionadas aos fenômenos de transferência de calor e massa, da difusão, do tipo de reator ou tempo de residência. Além disso, a viabilidade técnica e econômica também são fatores decisivos para a melhor escolha de qual catalisador utilizar em um processo (SCHMAL, 2011).

Os catalisadores podem ser classificados em catalisadores homogêneos ou heterogêneos. Quando eles estão presentes na mesma fase dos reagentes, são classificados como homogêneos. Por outro lado, quando são dispostos em fases distintas dos reagentes, são classificados como heterogêneos. A utilização de catalisadores heterogêneos em determinados processos torna-se mais viável devido à facilidade de separação e reutilização. Além disso, eles apresentam maiores vantagens em relação aos homogêneos, pois geram menos resíduos ao final do processo e não apresentam potencial corrosivo (ZHANG et al., 2010).

A reação de condensação aldólica do n-butiraldeído em hidróxido de sódio aquoso trata-se de uma reação heterogênea, pois envolve mais de uma fase para que ocorra. A solubilidade do n-butiraldeído na solução de hidróxido de sódio é baixa, aproximadamente 4% a uma temperatura de 293 K (OTHMER, 1983).

A reação envolve duas fases: orgânica e aquosa. A orgânica é composta por n-butiraldeído, 2-etil-2-hexenal, dímero aldol e trímero aldol. Já a aquosa é composta por água e hidróxido de sódio dissolvido. A reação ocorre na fase aquosa, onde o catalisador está dissolvido. Com isso, é possível descrever os estágios envolvidos neste processo. O primeiro estágio trata-se da transferência de massa dos reagentes presentes na fase orgânica até a interface; O segundo trata-se da transferência desses reagentes que estão na interface para o interior da fase aquosa; O terceiro estágio é onde ocorre a reação química, no interior da fase aquosa; No quarto ocorre a transferência de massa dos produtos da reação, partindo do interior da fase aquosa até a interface; Por fim, o quinto estágio, onde ocorre a transferência de massa dos produtos que estão na interface para o interior da fase orgânica (NORONHA, 1991).

Para a determinação dos parâmetros cinéticos, o estágio em que ocorre a reação química (terceiro estágio) deve ser a etapa controladora. Além disso, somente o terceiro estágio possui natureza química, sendo os restantes de natureza física. A taxa global da reação foi elaborada considerando pertinentes apenas os três primeiros estágios (NORONHA, 1991).

A partir do momento em que existem regiões de diferentes concentrações de uma determinada espécie química, haverá fluxo de matéria (ou de mols ou de massa) (CREMASCO, 2002). Uma das teorias existentes sobre o fenômeno de transferência de massa é a teoria dos dois filmes de Lewis e Whitman (1924). Nesta teoria, as concentrações dos dois fluidos estão em equilíbrio na interface e cada filme apresenta uma resistência à transferência de massa, isto é, toda a resistência está contida nos filmes e não na interface (SEADER et al., 2011).

De acordo com a teoria, as concentrações na interface estão em equilíbrio. A Equação (3.23) expressa a relação de um sistema que consiste em dois líquidos (NORONHA, 1991).

$$C_{j,aq,i} = H_j C_{j,org,i} \quad (3.23)$$

Em que $C_{j,aq,i}$ é a concentração do componente j na fase aquosa na interface; $H_j =$ é o coeficiente de partição do componente j e $C_{j,org,i}$ é a concentração do componente j na fase orgânica na interface.

Noronha (1991) descreveu em seu trabalho as equações de taxa por unidade de volume de fase aquosa para a condensação aldólica do n-butiraldeído, considerando os estágios descritos anteriormente. O primeiro estágio é descrito por:

$$r_j = K_{j,org} a_i (C_{j,org} - C_{j,org,i}) \quad (3.24)$$

Em que r_j é a taxa de formação de j pelo volume da fase aquosa; $K_{j,org}$ é o coeficiente de transferência de massa de j na fase orgânica; a_i é a área da interface pelo volume da fase aquosa e $C_{j,org}$ é a concentração de j na fase orgânica.

O segundo é descrito por:

$$r_j = K_{j,aq} a_i (C_{j,aq,i} - C_{j,aq}) \quad (3.25)$$

Em que $K_{j,aq}$ é o coeficiente de transferência de massa de j na fase aquosa e $C_{j,aq}$ é a concentração de j na fase aquosa.

Por fim, o terceiro estágio pode ser descrito a partir de equações já estabelecidas anteriormente, sendo estas as Equações (3.19), (3.20), (3.21) e (3.22).

Noronha (1991) adotou algumas simplificações a partir do estudo da reação. A utilização de velocidades de agitação elevadas permite considerar que a resistência à transferência de massa seja desprezível, assim as concentrações da interface e do seio do fluido são iguais: $C_{j,org,i} = C_{j,org}$ e $C_{j,aq,i} = C_{j,aq}$. Com isso, a Equação (3.23) pode ser descrita, e é expressa por:

$$C_{j,aq} = H_j C_{j,org} \quad (3.26)$$

Substituindo a Equação (3.26) nas Equações (3.19), (3.20), (3.21) e (3.22), respectivamente, tem-se:

$$r_{NB} = \frac{-2k_1 k_2 H_{NB}^2 C_{NB}^2 C_{SD} - k_1 k_6 H_{NB} C_{NB,org} C_{SD} H_{DA} C_{DA,org}}{k_{-1} C_A + k_2 H_{NB} C_{NB,org} + k_6 H_{DA} C_{DA,org}} \quad (3.27)$$

$$r_{EH} = k_4 H_{DA} C_{DA,org} C_{SD} \quad (3.28)$$

$$r_{DA} = \frac{k_1 k_2 H_{NB}^2 C_{NB}^2 C_{SD} - k_1 k_6 H_{NB} C_{NB,org} C_{SD} H_{DA} C_{DA,org}}{k_{-1} C_A + k_2 H_{NB} C_{NB,org} + k_6 H_{DA} C_{DA,org}} - k_4 H_{DA} C_{DA,org} C_{SD} \quad (3.29)$$

$$r_{TA} = \frac{k_1 k_6 H_{DA} C_{DA,org} C_{SD} H_{NB} C_{NB,org}}{k_{-1} C_A + k_2 H_{NB} C_{NB,org} + k_6 H_{DA} C_{DA,org}} \quad (3.30)$$

3.6 Modelagem

Para a realização da modelagem do sistema foi considerado um reator tanque agitado contínuo (*continuous stirred tank reactor* – CSTR). É um reator muito utilizado em reações em fase líquida e assume-se a proposição de mistura perfeita, sendo que em todo o volume do reator, a temperatura e concentração são uniformes, ou seja, seus valores não mudam de um ponto para outro no interior do tanque. A Figura 1 ilustra a esquemática de um reator CSTR.

Figura 1 - Reator CSTR



Fonte: Fogler (2014).

De acordo com Noronha (1991), os balanços de massa foram desenvolvidos considerando uma modelagem heterogênea, para duas fases distintas, sendo uma aquosa e a outra orgânica.

O reator estudado possui duas correntes de entrada e uma de saída. A primeira corrente de entrada consiste nos componentes da fase orgânica: as concentrações iniciais dos componentes orgânicos, que são o n-butiraldeído, o dímero aldol, o 2-etil-2-hexenal e o trímero aldol $(C_{NB}, C_{DA}, C_{EH}, C_{TA})_o$, a vazão volumétrica da fase orgânica inicial $(\dot{v}_{org})_o$, as vazões molares iniciais dos componentes orgânicos $(F_{NB}, F_{EH}, F_{DA}, F_{TA})_o$, e a densidade da fase orgânica na corrente de entrada $(\rho_{org})_o$. Já a segunda corrente de entrada consiste nos componentes da fase aquosa: as concentrações iniciais da soda e da água $(C_{SD}, C_A)_o$, a vazão volumétrica inicial da fase aquosa $(\dot{v}_{aq})_o$, as vazões molares iniciais dos componentes aquosos $(F_{SD}, F_A)_o$, e a densidade da fase aquosa inicial $(\rho_{aq})_o$. Após a mistura das correntes no interior do reator, tem-se a corrente de saída, que é composta pelas concentrações finais de todos os componentes $(C_{NB}, C_{DA}, C_{EH}, C_{TA}, C_{SD}, C_A)$, pela vazão volumétrica total $(\dot{v} = \dot{v}_{org} + \dot{v}_{aq})$, por todas as vazões molares finais $(F_{NB}, F_{DA}, F_{EH}, F_{TA}, F_{SD}, F_A)$ e pelas densidades finais (ρ_{org}, ρ_{aq}) .

A equação geral do balanço molar é composta por:

$$F_{jo} - F_j + G_j = \frac{dN_j}{dt} \quad (3.31)$$

Em que F_{jo} é a vazão molar de j na corrente de entrada; F_j é a vazão molar de j na corrente de saída; G_j é a velocidade de geração do composto j e $\frac{dN_j}{dt}$ é o acúmulo de j no sistema.

Para o sistema estudado, considerando que a concentração e temperatura são uniformes em todo o tanque, G_j é definido como o produto entre a taxa de reação de j (r_j) e o volume da fase aquosa no reator (V_{aq}). Além disso, não há acúmulo de j no sistema, portanto $\frac{dN_j}{dt} = 0$.

$$F_{jo} - F_j + r_j V_{aq} = 0 \quad (3.32)$$

Rearranjando a Equação (3.32) tem-se:

$$F_j = F_{jo} + r_j V_{aq} \quad (3.33)$$

Para a obtenção dos balanços de massa, foi considerada desprezível a presença de compostos orgânicos na fase aquosa e vice-versa. Esta consideração é válida devido às baixas solubilidades dos mesmos (NORONHA, 1991).

O balanço de massa para o n-butiraldeído é dado por:

$$FY_{NB} = F_o Y_{NB0} + r_{NB} V_{aq} \quad (3.34)$$

Substituindo r_{NB} pela Equação (3.27), tem-se:

$$FY_{NB} = F_o Y_{NB0} + \left(\frac{-2k_1 k_2 H_{NB}^2 C_{NB,org}^2 C_{SD} - k_1 k_6 H_{NB} C_{NB,org} C_{SD} H_{DA} C_{DA,org}}{k_{-1} C_A + k_2 H_{NB} C_{NB,org} + k_6 H_{DA} C_{DA,org}} \right) V_{aq} \quad (3.35)$$

Balanço de massa para o dímero aldol:

$$FY_{DA} = F_o Y_{DA0} + r_{DA} V_{aq} \quad (3.36)$$

Substituindo r_{DA} pela Equação (3.29), tem-se:

$$FY_{DA} = F_o Y_{DA0} + \left(\frac{k_1 k_2 H_{NB}^2 C_{NB,org}^2 C_{SD} - k_1 k_6 H_{NB} C_{NB,org} C_{SD} H_{DA} C_{DA,org}}{k_{-1} C_A + k_2 H_{NB} C_{NB,org} + k_6 H_{DA} C_{DA,org}} - k_4 H_{DA} C_{SD} C_{DA,org} \right) V_{aq} \quad (3.37)$$

Balanço de massa para o trímero aldol:

$$FY_{TA} = F_o Y_{TA0} + r_{TA} V_{aq} \quad (3.38)$$

Substituindo r_{TA} pela Equação (3.30), tem-se:

$$FY_{TA} = F_o Y_{TA0} + \left(\frac{k_1 k_6 C_{DA,org} C_{SD} H_{DA} H_{NB} C_{NB,org}}{k_{-1} C_A + k_2 H_{NB} C_{NB,org} + k_6 H_{DA} C_{DA,org}} \right) V_{aq} \quad (3.39)$$

Balanço de massa para o 2-etil-2-hexenal:

$$FY_{EH} = F_o Y_{EHo} + r_{EH} V_{aq} \quad (3.40)$$

Substituindo r_{EH} pela Equação (3.28), tem-se:

$$FY_{EH} = F_o Y_{EHo} + (k_4 H_{DA} C_{DA,org} C_{SD}) V_{aq} \quad (3.41)$$

Em que F_o é a vazão molar da fase orgânica na corrente de entrada; F é a vazão molar da fase orgânica na corrente de saída; Y_{jo} é a fração molar do componente j na corrente de entrada e Y é a fração molar do componente j na corrente de saída.

Para o cálculo da vazão molar da fase orgânica na corrente de entrada do tanque (F_o), utiliza-se a Equação (3.42):

$$F_o = \frac{(\dot{m}_{org})_o}{(MM_{org})_o} = \frac{(\dot{v}_{org})_o (\rho_{org})_o}{(MM_{org})_o} \quad (3.42)$$

Em que $(\dot{m}_{org})_o$ é a vazão mássica da fase orgânica na entrada e $(MM_{org})_o$ é a massa molecular da fase orgânica na entrada.

A densidade da fase orgânica na entrada $(\rho_{org})_o$ e a massa molecular da fase orgânica na entrada $(MM_{org})_o$ são definidas pelas Equações (3.43) e (3.44), respectivamente.

$$(\rho_{org})_o = \sum x_{oj} \rho_j \quad (3.43)$$

Em que x_{oj} é a fração mássica do composto j na entrada e ρ_j é a densidade do composto j .

$$(MM_{org})_o = \sum Y_{oj} MM_j \quad (3.44)$$

Em que Y_{oj} é a fração do composto j na entrada e MM_j é a massa molecular do composto j .

A vazão molar da fase orgânica na saída do reator (F) é definida por:

$$F = \frac{\dot{m}_{org}}{MM_{org}} \quad (3.45)$$

Em que \dot{m}_{org} é a vazão molar da fase orgânica na corrente de saída e MM_{org} é a massa molecular da fase orgânica na saída.

Para calcular \dot{m}_{org} , é necessário definir a vazão mássica total (\dot{m}):

$$\dot{m} = (\dot{v}_{org})_o (\rho_{org})_o + (\dot{v}_{aq})_o (\rho_{aq})_o \quad (3.46)$$

Assim, (\dot{m}_{org}) pode ser calculada por:

$$\dot{m}_{org} = \frac{m_{org}}{m_{total}} [(\dot{v}_{org})_o (\rho_{org})_o + (\dot{v}_{aq})_o (\rho_{aq})_o] \quad (3.47)$$

Em que m_{org} é a massa final da fase orgânica e m_{total} é a massa final total.

Definindo $\frac{m_{org}}{m_{total}} = \alpha$, e a partir da substituição na Equação (3.47), tem-se:

$$\dot{m}_{org} = \alpha [(\dot{v}_{org})_o (\rho_{org})_o + (\dot{v}_{aq})_o (\rho_{aq})_o] \quad (3.48)$$

Substituindo a Equação (3.48) na Equação (3.45), tem-se:

$$F = \frac{\alpha [(\dot{v}_{org})_o (\rho_{org})_o + (\dot{v}_{aq})_o (\rho_{aq})_o]}{MM_{org}} \quad (3.49)$$

A massa molecular final da fase orgânica (MM_{org}) pode ser calculada por:

$$MM_{org} = \sum Y_j MM_j \quad (3.50)$$

Em que Y_j é a fração molar do composto j na saída e MM_j é a massa molecular do composto j .

Além disso, Y_j é definido por:

$$Y_j = \frac{\frac{x_j}{MM_j}}{\sum \frac{x_j}{MM_j}} \quad (3.51)$$

Substituindo a Equação (3.51) na Equação (3.50) e posteriormente substituindo na Equação (3.49), realizando algumas manipulações matemáticas, tem-se:

$$FY_j = \alpha [(\dot{v}_{org})_o (\rho_{org})_o + (\dot{v}_{aq})_o (\rho_{aq})_o] \frac{x_j}{MM_j} \quad (3.52)$$

Além do cálculo das vazões molares iniciais e finais, também é possível calcular o volume da fase aquosa no reator (V_{aq}) e as concentrações dos compostos da fase orgânica e da fase aquosa.

O volume da fase aquosa no reator (V_{aq}) pode ser definido por:

$$V_{aq} = \frac{V_{aqf} V_R}{V_{total}} \quad (3.53)$$

Em que V_{aqf} é o volume da fase aquosa da alíquota final; V_R é o volume da mistura reacional e V_{total} é o volume total da alíquota final.

As concentrações dos compostos da fase orgânica podem ser calculadas por:

$$C_{j,org} = \frac{m_j}{MM_j V_{org}} \quad (3.54)$$

Em que $C_{j,org}$ é a concentração do composto j na fase orgânica; m_j é a massa do composto j e V_{org} é o volume da fase orgânica.

A partir da realização de manipulações matemáticas como a multiplicação e divisão da Equação (3.54) pela massa da fase orgânica (m_{org}), e considerando que $\frac{m_j}{m_{org}} = x_j$ e $\frac{m_{org}}{V_{org}} = \rho_{org}$, tem-se:

$$C_{j,org} = \frac{x_j \rho_{org}}{MM_j} \quad (3.55)$$

Assim, a partir da Equação (3.55), as concentrações do n-butiraldeído, dímero aldol, trímero aldol e 2-etil-2-hexenal podem ser calculadas pelas Equações (3.56), (3.57), (3.58) e (3.59), respectivamente.

$$C_{NB,org} = \frac{x_{NB}\rho_{org}}{MM_{NB}} \quad (3.56)$$

$$C_{DA,org} = \frac{x_{DA}\rho_{org}}{MM_{DA}} \quad (3.57)$$

$$C_{TA,org} = \frac{x_{TA}\rho_{org}}{MM_{TA}} \quad (3.58)$$

$$C_{EH,org} = \frac{x_{EH}\rho_{org}}{MM_{EH}} \quad (3.59)$$

As concentrações da água e do hidróxido de sódio na fase aquosa também podem ser calculadas de forma análoga, a partir da Equação (3.55). As Equações (3.60) e (3.61) representam as concentrações da água e do hidróxido de sódio, respectivamente.

$$C_A = \frac{x_A\rho_{aq}}{MM_A} \quad (3.60)$$

$$C_{SD} = \frac{x_{SD}\rho_{aq}}{MM_{SD}} \quad (3.61)$$

Para simplificar as equações, Noronha (1991) denominou as seguintes variáveis: $P_1 = k_1H_{NB}$; $P_2 = k_2H_{NB}$; $P_3 = k_6H_{DA}$; $P_4 = k_{-1}$ e $P_5 = k_4H_{DA}$. Além disso, denominou também que: $Z = \alpha [(\dot{v}_{org})_o (\rho_{org})_o + (\dot{v}_{aq})_o (\rho_{aq})_o]$.

Assim, as Equações (3.35), (3.41), (3.37) e (3.39) tornam-se, respectivamente:

$$\frac{Zx_{NB}}{MM_{NB}} = F_o Y_{NB0} - \left(\frac{2P_1 P_2 \frac{\rho_{org}^2 x_{NB}^2 \rho_{aq} x_{SD}}{MM_{NB} MM_{SD}} + P_1 P_3 \frac{\rho_{org} x_{NB} \rho_{aq} x_{SD} \rho_{org} x_{DA}}{MM_{NB} MM_{SD} MM_{DA}}}{P_4 \frac{\rho_{aq} x_A}{MM_A} + P_2 \frac{\rho_{org} x_{NB}}{MM_{NB}} + P_3 \frac{\rho_{org} x_{DA}}{MM_{NB}}} \right) V_{aq} \quad (3.62)$$

$$\frac{Zx_{EH}}{MM_{EH}} = F_o Y_{EH0} + \left(P_5 \frac{\rho_{org} x_{DA} \rho_{aq} x_{SD}}{MM_{DA} MM_{SD}} \right) V_{aq} \quad (3.63)$$

$$\frac{Zx_{DA}}{MM_{DA}} = F_o Y_{DA0} + \left(\frac{P_1 P_2 \frac{\rho_{org}^2 x_{NB}^2 \rho_{aq} x_{SD}}{MM_{NB} MM_{SD}} - P_1 P_3 \frac{\rho_{org} x_{NB} \rho_{aq} x_{SD} \rho_{org} x_{DA}}{MM_{NB} MM_{SD} MM_{DA}}}{P_4 \frac{\rho_{aq} x_A}{MM_A} + P_2 \frac{\rho_{org} x_{NB}}{MM_{NB}} + P_3 \frac{\rho_{org} x_{DA}}{MM_{DA}}} - P_5 \frac{\rho_{org} x_{DA} \rho_{aq} x_{SD}}{MM_{DA} MM_{SD}} \right) V_{aq} \quad (3.64)$$

$$\frac{Zx_{TA}}{MM_{TA}} = F_o Y_{TA0} + \left(\frac{P_1 P_3 \frac{\rho_{org} x_{NB} \rho_{aq} x_{SD} \rho_{org} x_{DA}}{MM_{NB} MM_{SD} MM_{DA}}}{P_4 \frac{\rho_{aq} x_A}{MM_A} + P_2 \frac{\rho_{org} x_{NB}}{MM_{NB}} + P_3 \frac{\rho_{org} x_{DA}}{MM_{DA}}} \right) V_{aq} \quad (3.65)$$

Com as Equações (3.62), (3.63), (3.64) e (3.65) é possível estimar os parâmetros, bem como as frações mássicas. Noronha (1991) em seu trabalho constatou que $k_2 H_{NB} C_{NB,org} \gg k_{-1} C_A$ e $k_6 H_{DA} C_{DA,org}$. Com isso, foi possível simplificar as leis de velocidade obtidas. Logo, as Equações (3.27), (3.28), (3.29) e (3.30) tornam-se, respectivamente:

$$r_{NB} = -2k_1 H_{NB} C_{NB,org} C_{SD} \quad (3.66)$$

$$r_{EH} = k_4 H_{DA} C_{DA,org} C_{SD} \quad (3.67)$$

$$r_{DA} = k_1 H_{NB} C_{NB,org} C_{SD} - \frac{k_1 H_{NB} k_6 H_{DA}}{k_2 H_{NB}} C_{DA,org} C_{SD} - k_4 H_{DA} C_{DA,org} C_{SD} \quad (3.68)$$

$$r_{TA} = \frac{k_1 H_{NB} k_6 H_{DA}}{k_2 H_{NB}} C_{DA,org} C_{SD} \quad (3.69)$$

Substituindo as Equações (3.66), (3.67), (3.68) e (3.69) nas Equações (3.34), (3.40), (3.36) e (3.38), que são as equações de balanço, e denominando $P_{S1} = k_1 H_{NB}$; $P_{S5} = k_4 H_{DA}$ e $P_{S3} = \frac{k_1 H_{NB} k_6 H_{DA}}{k_2 H_{NB}}$, tem-se:

$$\frac{Zx_{NB}}{MM_{NB}} = F_o Y_{NB0} - \left(2P_{S1} \frac{\rho_{org} x_{NB}}{MM_{NB}} \frac{\rho_{aq} x_{SD}}{MM_{SD}} \right) V_{aq} \quad (3.70)$$

$$\frac{Zx_{EH}}{MM_{EH}} = F_o Y_{EH0} + \left(P_{S5} \frac{\rho_{org} x_{DA}}{MM_{DA}} \frac{\rho_{aq} x_{SD}}{MM_{SD}} \right) V_{aq} \quad (3.71)$$

$$\begin{aligned} \frac{Zx_{DA}}{MM_{DA}} &= F_o Y_{DA0} \\ &+ \left(P_{S1} \frac{\rho_{org} x_{NB}}{MM_{NB}} \frac{\rho_{aq} x_{SD}}{MM_{SD}} - P_{S3} \frac{\rho_{org} x_{DA}}{MM_{DA}} \frac{\rho_{aq} x_{SD}}{MM_{SD}} \right. \\ &\left. - P_{S5} \frac{\rho_{org} x_{DA}}{MM_{DA}} \frac{\rho_{aq} x_{SD}}{MM_{SD}} \right) V_{aq} \end{aligned} \quad (3.72)$$

$$\frac{Zx_{TA}}{MM_{TA}} = F_o Y_{TA0} + \left(P_{S3} \frac{\rho_{org} x_{DA}}{MM_{DA}} \frac{\rho_{aq} x_{SD}}{MM_{SD}} \right) V_{aq} \quad (3.73)$$

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Condições Experimentais

Para a estimação dos parâmetros a partir da simulação do sistema, Noronha (1991) estudou a reação em um reator contínuo de mistura sob atmosfera inerte de gás nitrogênio. Foram utilizados dois reatores de vidro Pyrex, ambos cilíndricos.

O aquecimento do reator foi feito a partir de um banho térmico em óleo de silicone. A temperatura reacional foi em torno de 60 °C e, de acordo com Machado (1988), para altas vazões, o estado estacionário era atingido em quinze minutos após o início. Assim, Noronha

(1991) estabeleceu as coletas de alíquotas a cada trinta minutos. Após a coleta as amostras eram resfriadas e centrifugadas para a separação da fase orgânica da aquosa. As concentrações de hidróxido de sódio na solução aquosa variavam entre 0,25 a 0,75 molares e o tempo espacial (τ) entre 1,77 a 25,22 minutos.

As Tabelas 1 e 2 mostram as condições experimentais estabelecidas e os resultados obtidos por Noronha (1991) em seu trabalho.

Tabela 1 - Condições experimentais e resultados obtidos.

Exp	\dot{V}_{org} (mL/min)	\dot{V}_{aq} (mL/min)	V_R (mL)	τ (min)	Alíquota final			
					m_{org} (g)	m_{aq} (g)	V_{org} (mL)	V_{aq} (mL)
1	14,3	14,50	51	1,77	11,97	17,32	13,2	17,6
2	14,3	14,35	51	1,78	13,05	16,17	14,6	16,4
3	14,3	14,32	51	1,78	11,58	18,40	13,0	18,4
4	11,19	11,16	140	6,26	13,18	15,32	14,6	15,6
5	11,18	11,26	140	6,24	11,60	16,20	13,2	16,4
6	11,18	11,26	140	6,24	12,90	15,66	14,8	15,8
7	7,65	7,600	140	9,18	11,79	16,29	13,8	16,4
8	5,61	5,670	140	12,42	13,23	15,92	14,8	16,2
9	5,64	5,550	140	12,51	24,30	28,00	28,6	28,4
10	5,63	5,470	140	12,61	15,60	23,50	18,2	23,4
11	2,77	2,790	140	25,18	12,00	15,90	14,0	16,2
12	2,74	2,770	140	25,22	9,320	19,73	11,2	19,2
13	2,75	2,780	140	25,32	9,700	17,80	11,6	17,8

Fonte: Noronha (1991).

Tabela 2 - Valores das composições iniciais e finais.

Exp	INICIAL					FINAL			
	Cs (%)	x_{NB}	x_{EH}	x_{DA}	x_{TA}	x_{NB}	x_{EH}	x_{DA}	x_{TA}
1	1,00	0,9811	0,0012	0,0059	0,0118	0,6424	0,2625	0,0231	0,0719
2	2,00	0,9736	0,0014	0,0077	0,0173	0,5009	0,4082	0,0224	0,0685
3	3,03	0,9767	0,0015	0,0099	0,0119	0,4927	0,4700	0,0076	0,0297
4	0,98	0,9581	0,0022	0,0045	0,0352	0,2991	0,5117	0,0403	0,1490
5	1,98	0,9682	0,0017	0,0068	0,0233	0,2016	0,6803	0,0243	0,0938
6	2,96	0,9869	0,0018	0,0059	0,0054	0,1655	0,7477	0,0174	0,0694
7	1,94	0,9766	0,0017	0,0069	0,0153	0,1420	0,7833	0,0233	0,0514
8	0,98	0,9747	0,0011	0,005	0,0193	0,2656	0,5775	0,0498	0,1071
9	2,00	0,9818	0,0016	0,0057	0,0109	0,1023	0,8060	0,0228	0,0679
10	3,02	0,9773	0,0015	0,0057	0,0155	0,081	0,8419	0,0113	0,0657
11	0,99	0,9779	0,0014	0,0057	0,0149	0,1314	0,7845	0,0227	0,0615
12	2,00	0,9862	0,0011	0,0051	0,0075	0,0591	0,9072	0,0092	0,0245
13	3,02	0,9720	0,0015	0,0057	0,0208	0,0428	0,9413	0,0015	0,0143

Fonte: Noronha (1991).

4.2 Simulação Computacional

Utilizando a modelagem cinética desenvolvida por Noronha (1991), o próximo passo foi estimar os parâmetros, sendo os cinco (P_1, P_2, P_3, P_4, P_5) a partir da utilização das equações sem a simplificação e os três (P_{S1}, P_{S5} e P_{S3}) a partir da utilização das equações simplificadas. Além disso, foram utilizados os dados experimentais da autora.

Em um primeiro momento, para a determinação dos parâmetros P_1, P_2, P_3, P_4, P_5 , utilizando os dados das Tabelas 1 e 2, realizou-se uma regressão numérica não linear usando a função *NonlinearFit* do *software Maple*, pertencente ao pacote *Statistics*.

A função *NonlinearFit* é utilizada para o cálculo de regressões não lineares. Ao desenvolver o programa no *software Maple*, utilizou-se três equações das quatro de taxas de reação desenvolvidas, entretanto essa função utilizada somente minimiza uma equação por vez, por isso tornou-se necessário estabelecer que a soma dos quadrados das equações fosse igual à zero, para conseguir minimizar as três equações simultaneamente. Realizou-se a regressão de uma equação que é o resultado da soma dos quadrados das Equações (3.62), (3.63) e (3.65).

Já para a estimativa dos parâmetros P_{S1}, P_{S5} e P_{S3} , foi utilizada a estratégia semelhante à usada para a determinação dos outros parâmetros. No entanto, nesse caso utilizaram-se as equações simplificadas, apresentada pelas Equações (3.70), (3.71) e (3.73). Utilizando essas equações, a regressão não linear foi realizada de duas formas. Na primeira forma, realizou-se a regressão da equação que é o resultado da soma dos quadrados das Equações (3.70), (3.71) e (3.73). No entanto, como essas equações eram independentes, uma vez que cada parâmetro aparecia exclusivamente em cada uma delas, realizou-se também a regressão de cada equação separadamente.

Após a estimativa dos parâmetros, para análise dos resultados, foi desenvolvido o cálculo das frações mássicas ($x_{NB}, x_{EH}, x_{DA}, x_{TA}$), substituindo os parâmetros nas equações de taxa de reação e, para resolução, foi utilizada a função *Fsolve*.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A obtenção dos parâmetros é necessária, para possível estimativa das composições da fase orgânica. A partir da utilização das Equações (3.62), (3.63) e (3.65) e o conjunto de dados obtidos experimentalmente por Noronha (1991), foi possível obter os resultados contidos na Tabela 3.

Tabela 3 - Valores dos parâmetros obtidos.

	P_1	P_2	P_3	P_4	P_5
Valor estimado inicial	520	3500	1000	1000	1200
Valor estimado final	12	-41572	203182	-342	38926

Fonte: Do Autor (2021).

As estimativas iniciais de alguns dos parâmetros foram utilizadas tendo como base algumas estimativas feitas no trabalho de Noronha (1991). Os valores obtidos foram bem discrepantes. Sabendo-se que os parâmetros representam o produto entre uma constante cinética e o coeficiente de partição de um componente j , ou até mesmo somente o valor de uma constante cinética, um valor negativo de um ou mais parâmetros não corresponde ao esperado. Uma possível justificativa para tais resultados é o fato de que o problema pode ter diversas soluções possíveis ao realizar a multiplicação entre os parâmetros contidos nas equações, por exemplo, na Equação (3.62) existe a multiplicação entre P_1 e P_2 , assim como na Equação (3.65) existe a multiplicação entre P_1 e P_3 , dentre outros. Ainda assim, a solução converge para um resultado, porém sem significado físico. Isso mostra a limitação em realizar a regressão deste sistema de equações, pode haver infinitas combinações entre os parâmetros que levem à minimização dos resíduos, sem necessariamente apresentar resultado físico. Observou-se que alterando as estimativas iniciais, o resultado encontrado era sempre diferente do anterior.

A fim de se obter uma melhora na estimação dos parâmetros, que deixasse menos dependentes da estimativa inicial e reduzisse o número de resultados que minimizavam os resíduos, foi adotada uma simplificação, proposta por Noronha (1991), dando origem as Equações (3.70), (3.71), (3.72) e (3.73). Com isso, a partir da utilização destas, foi possível reduzir o número de parâmetros para três e realizar uma nova estimativa. Os resultados obtidos constam na Tabela 4.

Tabela 4 - Valores dos parâmetros com a simplificação.

	P_{S1}	P_{S5}	P_{S3}
Valor estimado inicial	500	10000	343
Valor estimado final	957	33624	3643

Fonte: Do Autor (2021).

Os valores das estimativas iniciais foram utilizados, de forma aproximada, com base no trabalho de Noronha (1991). Diferente da utilização das equações sem a simplificação, todos os parâmetros obtidos foram positivos, o que confere significado físico. Neste caso, é importante ressaltar que os valores finais dependem bem menos da estimativa inicial do que utilizando o sistema de equações sem simplificar. No entanto, ainda assim observou-se que valores muito baixos de estimativa inicial de parâmetros, isto é, menores que 100, levavam a uma diversa possibilidade de resultados possíveis.

Feita a obtenção dos parâmetros necessários, em um segundo instante, foram estimadas as composições da fase orgânica calculados através desses. A Tabela 5 representa os valores obtidos a partir da utilização das equações sem a simplificação e simplificadas resolvidas de forma simultânea, comparando com os obtidos por Noronha (1991).

Tabela 5 – Comparação entre os valores dos desvios obtidos sem a simplificação e com a simplificação com a minimização simultânea.

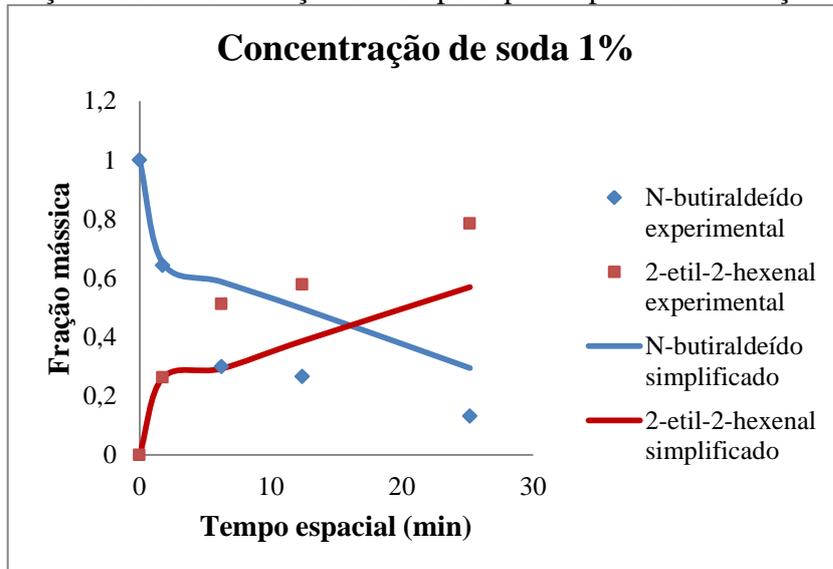
Exp	Cs (%)	Sem simplificar				Simplificando			
		x_{NB}	x_{EH}	x_{DA}	x_{TA}	x_{NB}	x_{EH}	x_{DA}	x_{TA}
1	0,92	0,0224	0,1592	0,1429	0,8262	0,0126	0,0023	0,1385	0,1474
2	1,84	0,1352	0,2832	0,2054	0,7664	0,0681	0,0152	0,1027	0,3737
3	2,8	0,2835	0,3164	1,1053	0,5859	0,2768	0,1030	1,0390	2,6970
4	0,84	0,8178	0,2449	0,0918	0,7765	0,2622	0,4276	0,2035	0,4087
5	1,74	1,0675	0,2093	0,1029	0,7495	1,1548	0,3548	0,1564	0,1322
6	2,74	0,8846	0,1105	0,1092	0,9467	1,0054	0,2727	0,0517	0,5274
7	1,74	1,4007	0,2000	0,2361	0,7140	1,4704	0,3365	0,2661	1,1870
8	0,64	0,7225	0,1427	0,4036	0,8347	0,8671	0,3306	0,4598	0,1541
9	1,6	0,9570	0,0326	0,5000	0,8719	0,9286	0,1825	0,5088	0,9529
10	2,65	1,0951	0,0412	0,3628	0,7580	0,8790	0,1753	0,3717	1,228
11	0,82	1,1780	0,1275	0,3172	0,7756	1,242	0,2743	0,3348	0,9675
12	1,72	1,9255	0,1038	0,4022	0,6490	1,4687	0,2206	0,4022	4,7755
13	2,6	2,0934	0,1091	2,000	0,7133	1,5187	0,2280	2,0667	10,251

Fonte: Do Autor (2021).

Analisando os resultados da Tabela 5, observa-se que a média dos desvios obtida foi entre os valores das composições simulados e experimentais foi de 59% usando as equações sem simplificar e 86% para os parâmetros determinados usando os parâmetros determinados para as equações simplificadas minimizadas simultaneamente.

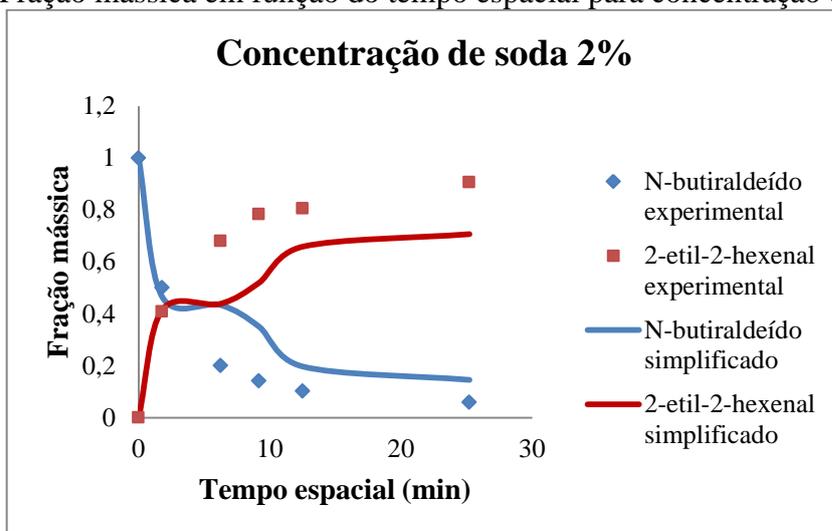
Os desvios utilizando as equações simplificadas minimizadas simultaneamente foram maiores, porém os parâmetros determinados possuíam significado físico, diferente dos obtidos utilizando as equações sem a simplificação. Para uma melhor visualização dos resultados em relação ao reagente (n-butiraldeído) e ao produto principal (2-etil-2-hexenal), foram construídos gráficos da relação entre a fração mássica em função do tempo espacial (τ) para as diferentes concentrações de soda (C_{SD}), de, aproximadamente 1%, 2% e 3% (%p/p) comparando os resultados desse modelo com os dados experimentais. As Figuras 2, 3 e 4 representam o comportamento do n-butiraldeído e do 2-etil-2-hexenal para as concentrações de soda de 1%, 2% e 3%, respectivamente.

Figura 2 - Fração mássica em função do tempo espacial para concentração de soda 1%.



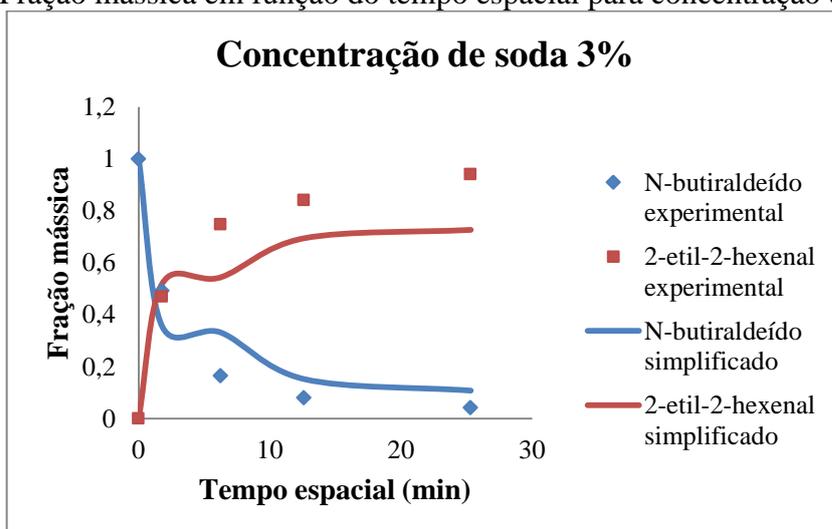
Fonte: Do Autor (2021).

Figura 3 - Fração mássica em função do tempo espacial para concentração de soda 2%.



Fonte: Do Autor (2021).

Figura 4 - Fração mássica em função do tempo espacial para concentração de soda 3%.

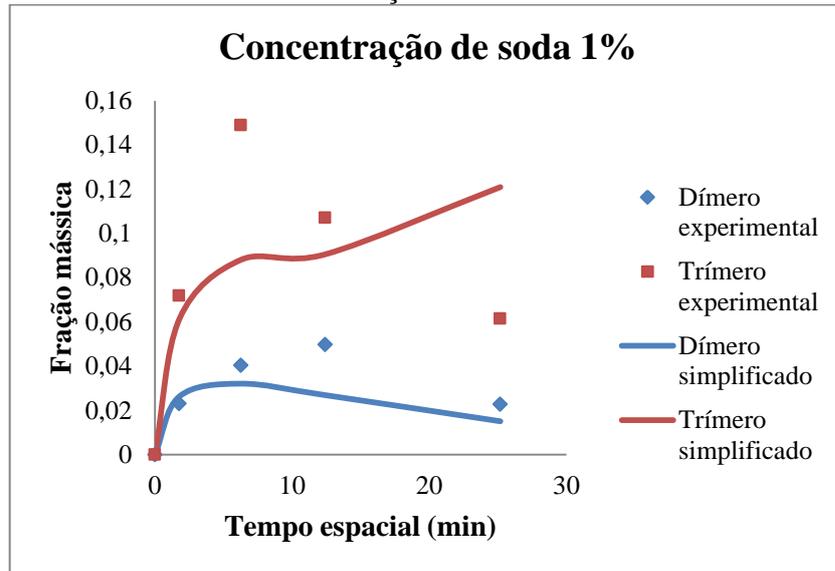


Fonte: Do Autor (2021).

De acordo com os gráficos desenvolvidos, foi possível observar que o comportamento da curva foi satisfatório para ambos compostos, pois com o aumento do tempo espacial a fração mássica do reagente (n-butiraldeído) diminui, enquanto do produto principal (2-etil-2-hexenal) aumenta.

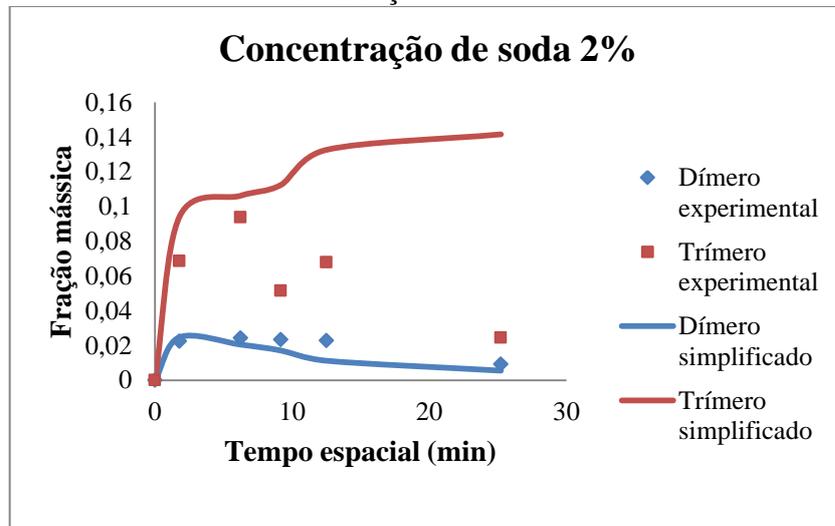
Além do reagente e produto principal, na reação estudada também há a formação de produtos secundários, sendo estes os dímeros e trímeros aldóis. A fim de analisar o comportamento destes na reação, também foram feitos gráficos da fração mássica em função do tempo espacial para diferentes concentrações de soda. As Figuras 5,6 e 7 demonstram este comportamento para estes compostos.

Figura 5 - Frações mássicas dos produtos secundários em função do tempo espacial para concentração de soda 1%.



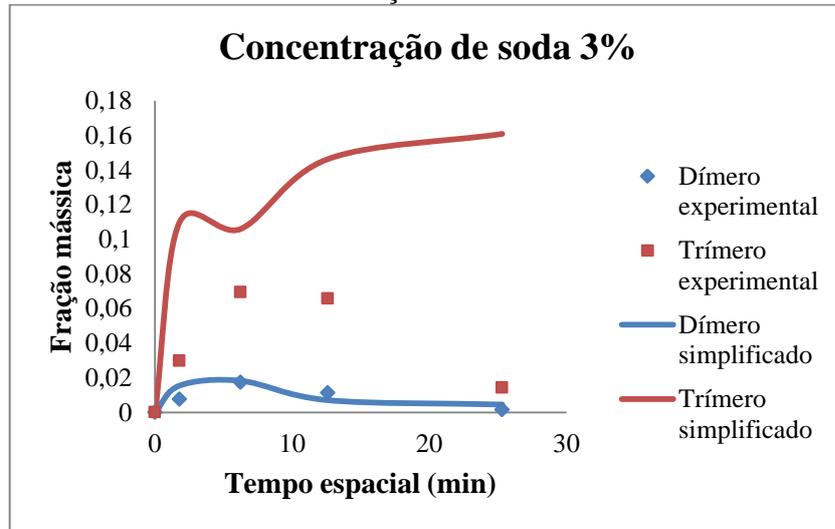
Fonte: Do Autor (2021).

Figura 6 - Frações mássicas dos produtos secundários em função do tempo espacial para concentração de soda 2%.



Fonte: Do Autor (2021).

Figura 7 - Frações mássicas dos produtos secundários em função do tempo espacial para concentração de soda 3%.



Fonte: Do Autor (2021).

Em relação ao comportamento do dímero aldol, ele foi satisfatório comparado ao obtido experimentalmente por Noronha (1991). No geral, a fração mássica do dímero diminui com o aumento da concentração de soda. Além disso, essa fração passa por um valor máximo e, com o aumento da concentração de soda, o valor máximo também diminui.

De acordo com o previsto por Noronha (1991), dentre as composições estimadas dos quatro compostos, a que apresenta maior discrepância foi a do trímero aldol, pois com a utilização do modelo simplificado, a reversibilidade das duas últimas etapas do mecanismo que descrevem sua formação, não foi considerada. Além disso, não foi feita a consideração de que outros compostos poderiam ter sido formados, como tetrâmetro aldol, o que também pode contribuir para uma diferença nos resultados.

De acordo com Noronha (1991), para que os valores das frações mássicas do dímero e trímero fossem melhor estimados, uma possível solução seria diminuir o valor da concentração de soda e trabalhar em condições de temperatura favoráveis.

Além disso, após adotar a simplificação, foram utilizados dois métodos de resolução no *software Maple*. O sistema de equações foi resolvido de forma conjunta em um primeiro momento, minimizando as equações de forma simultânea. Já em um segundo momento, foi possível resolvê-las de forma separada e, com isso, os valores de P_{S1} e P_{S5} passaram a não depender da estimativa inicial. Somente o valor de P_{S3} dependia da estimativa inicial. A Tabela 6 representa os valores dos parâmetros obtidos a partir da resolução separada das equações simplificadas.

Tabela 6 - Valores dos parâmetros com a simplificação.

	P_{S1}	P_{S5}	P_{S3}
Valor estimado inicial	500	10000	343
Valor estimado final	943	33229	343

Fonte: Do Autor (2021).

Observa-se que os valores de P_{S1} e P_{S5} foram próximos dos obtidos anteriormente.

A fim de uma possível comparação entre os resultados utilizando a simplificação, foram estimadas as frações mássicas dos quatro componentes estudados. A Tabela 7 representa os desvios entre os valores experimentais obtidos por Noronha (1991) e os obtidos a partir da utilização das equações simplificadas minimizadas simultaneamente e separadamente.

Tabela 7 - Comparação entre os valores dos desvios obtidos com as equações simplificadas minimizadas simultaneamente e separadamente.

Exp	Cs (%)	Simplificando - Minimização separada				Simplificando - Minimização simultânea			
		x_{NB}	x_{EH}	x_{DA}	x_{TA}	x_{NB}	x_{EH}	x_{DA}	x_{TA}
1	0,92	0,0185	0,1326	0,3117	0,7483	0,0126	0,0023	0,1385	0,1474
2	1,84	0,0609	0,1641	0,2813	0,6248	0,0681	0,0152	0,1027	0,3737
3	2,80	0,2695	0,2715	1,3816	0,1785	0,2768	0,1030	1,0390	2,6970
4	0,84	0,9723	0,3492	0,0844	0,7302	0,2622	0,4276	0,2035	0,4087
5	1,74	1,1736	0,2590	0,0165	0,6397	1,1548	0,3548	0,1564	0,1322
6	2,74	1,0254	0,1614	0,2299	0,7637	1,0054	0,2727	0,0517	0,5274
7	1,74	1,4944	0,2354	0,1502	0,4728	1,4704	0,3365	0,2661	1,1870
8	0,64	0,8803	0,2336	0,3755	0,7488	0,8671	0,3306	0,4598	0,1541
9	1,6	0,9521	0,0531	0,4254	0,6465	0,9286	0,1825	0,5088	0,9529
10	2,65	0,9037	0,0432	0,2566	0,5145	0,8790	0,1753	0,3717	1,2280
11	0,82	1,2656	0,1618	0,2247	0,5593	1,2420	0,2743	0,3348	0,9675
12	1,72	1,5025	0,0953	0,3043	0,0204	1,4687	0,2206	0,4022	4,7755
13	2,60	1,5537	0,1032	2,6000	1,8741	1,5187	0,2280	2,0667	10,2510

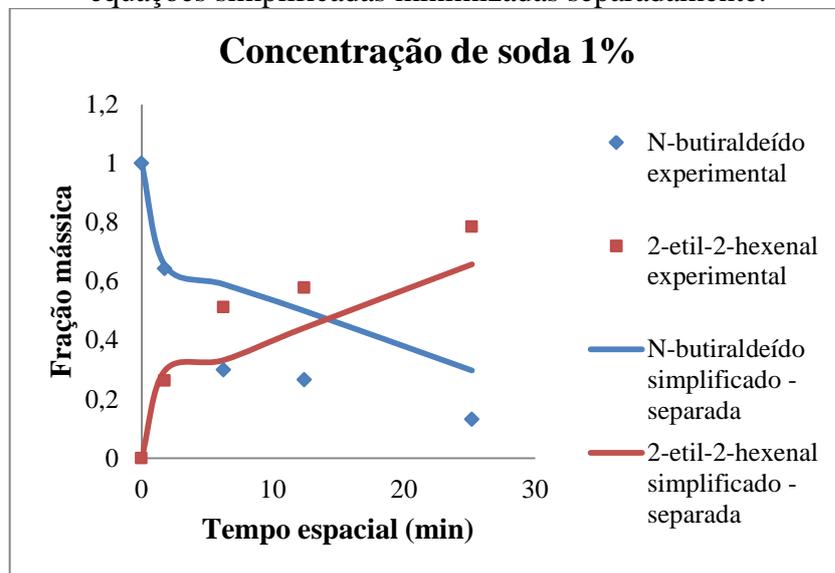
Fonte: Do Autor (2021).

Analisando os valores da Tabela 7, observa-se que a média dos desvios obtida entre os valores das composições simulados e experimentais foi de 86% para as equações minimizadas simultaneamente e 57% para as equações minimizadas separadamente. O valor do desvio para

a minimização feita de forma separada foi menor devido a uma maior facilidade no ajuste, sendo assim, tornou-se mais fácil resolver as equações de forma separada do que as três simultaneamente.

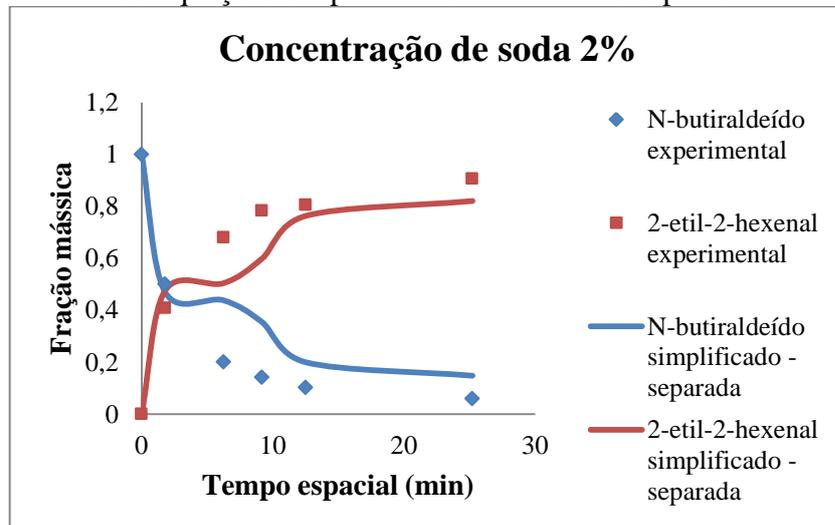
Para uma melhor visualização, também foram construídos gráficos do comportamento do reagente e do produto principal. As Figuras 8, 9 e 10 representam o comportamento do n-butiraldeído e do 2-etil-2-hexenal para as concentrações de soda de 1%, 2% e 3%, respectivamente.

Figura 8 - Fração mássica em função do tempo espacial para concentração de soda 1% para equações simplificadas minimizadas separadamente.



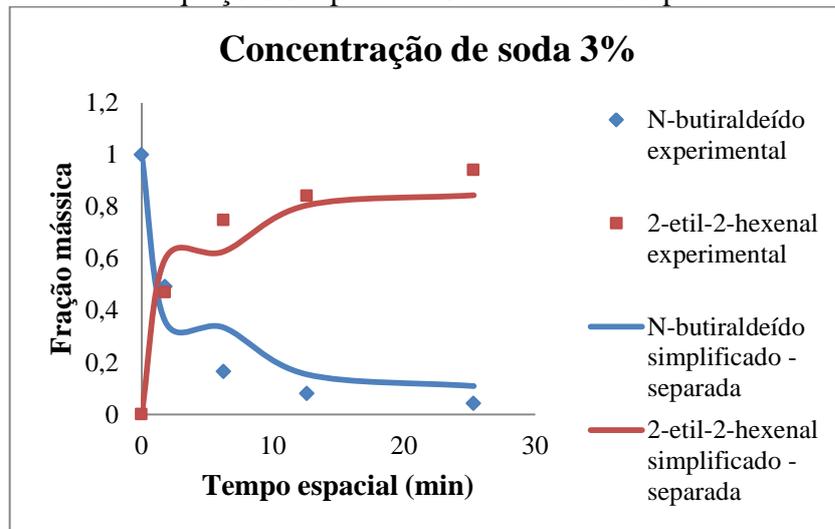
Fonte: Do Autor (2021).

Figura 9 - Fração mássica em função do tempo espacial para concentração de soda 2% utilizando equações simplificadas minimizadas separadamente.



Fonte: Do Autor (2021).

Figura 10 - Fração mássica em função do tempo espacial para concentração de soda 3% utilizando equações simplificadas minimizadas separadamente.

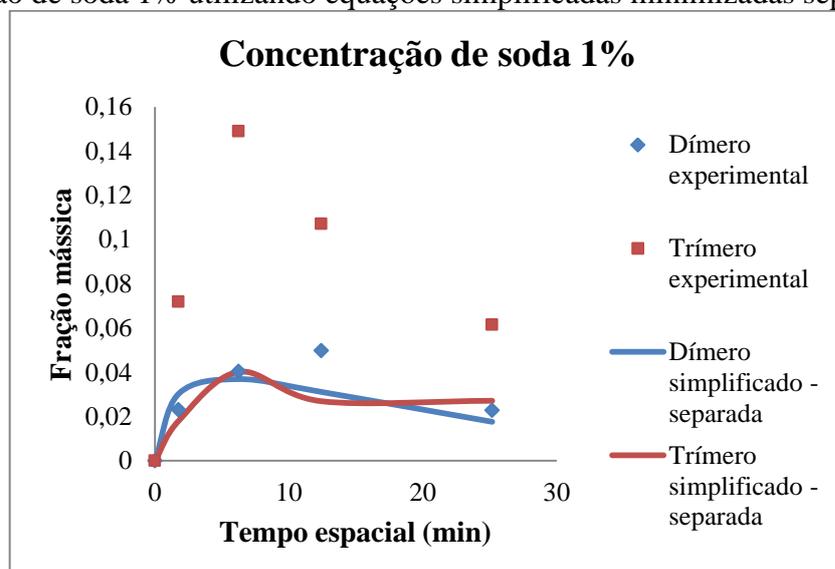


Fonte: Do Autor (2021).

De acordo com o esperado, a tendência da curva para os dois compostos se manteve. Mesmo com a obtenção de uma menor média dos desvios, ainda existe uma diferença considerável entre as frações do 2-etil-2-hexenal obtidas pelos dois métodos de resolução, mesmo que utilizando as mesmas equações simplificadas.

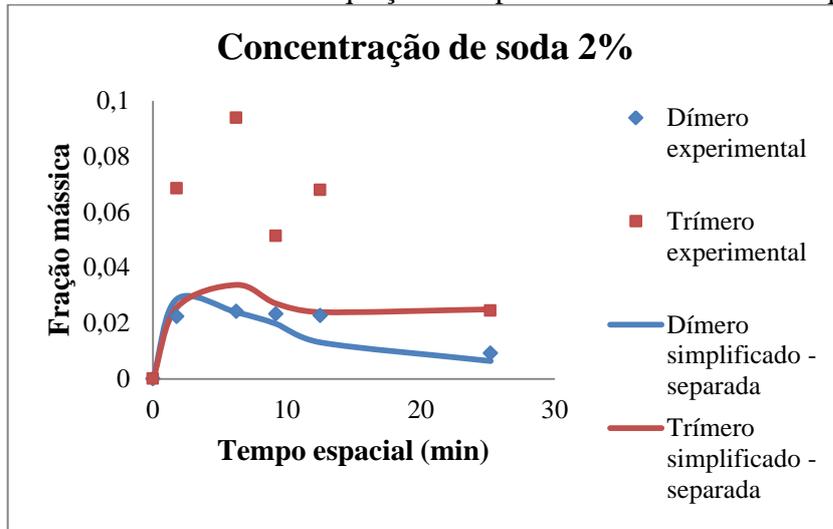
Além disso, para uma melhor visualização dos produtos secundários obtidos, as Figuras 11, 12 e 13 representam o comportamento do dímero e do trímero aldol para as diferentes concentrações de soda.

Figura 11 - Frações mássicas dos produtos secundários em função do tempo espacial para concentração de soda 1% utilizando equações simplificadas minimizadas separadamente.



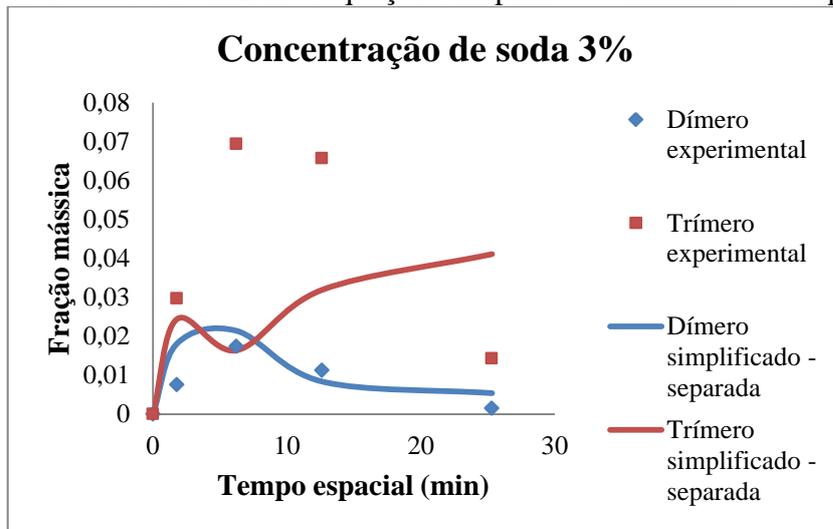
Fonte: Do Autor (2021).

Figura 12 - Frações mássicas dos produtos secundários em função do tempo espacial para concentração de soda 2% utilizando equações simplificadas minimizadas separadamente.



Fonte: Do Autor (2021).

Figura 13 - Frações mássicas dos produtos secundários em função do tempo espacial para concentração de soda 3% utilizando equações simplificadas minimizadas separadamente.



Fonte: Do Autor (2021).

De acordo com o discutido anteriormente, os valores obtidos para o trímero aldol foram os mais distantes, comparando com os outros componentes. Além disso, mesmo utilizando as mesmas equações simplificadas, somente com métodos de resolução diferentes, ainda foi possível observar uma diferença significativa entre os valores. Já em relação ao dímero aldol, o comportamento discutido anteriormente também se manteve, a fração mássica passa por um valor máximo e, com o aumento da concentração de soda, o valor máximo também diminui.

6 CONCLUSÃO

A partir da modelagem da cinética da reação de condensação aldólica do n-butiraldeído em um reator CSTR, foi possível realizar a simulação considerando dois momentos distintos. Em um primeiro momento foram utilizadas as equações na íntegra, com a utilização de cinco parâmetros para serem estimados. Já em um segundo instante, adotou-se a simplificação das equações, o que reduziu o número de parâmetros para três. Os valores dos parâmetros obtidos com a simplificação foram mais satisfatórios em comparação com aqueles obtidos sem a simplificação.

Com os parâmetros estimados, as frações mássicas dos componentes foram calculadas e foram obtidos resultados satisfatórios. Foram feitas duas comparações distintas, uma entre a utilização das equações com e sem a simplificação, comparando com os resultados experimentais de Noronha (1991), e a outra na utilização das equações simplificadas, porém resolvidas no *software* de modos distintos. Para ambas as comparações, o comportamento esperado, que consiste na diminuição da fração mássica do reagente (n-butiraldeído) e no aumento da fração mássica do produto principal (2-etil-2-hexenal), foi cumprido. Já para os produtos secundários (dímero e trímero aldol), principalmente em relação ao trímero, houve uma variação mais significativa nos valores obtidos, sendo uma justificativa a utilização do modelo simplificado que não considera a reversibilidade das duas últimas etapas do mecanismo que descrevem sua formação.

7 REFERÊNCIAS

BASF. **N-Butyraldehyde, Technical Information**. 2020. Disponível em: <<https://www.solvents.basf.com/portal/streamer?fid=294090>>. Acesso em: 23 nov. 2020.

CAREY, F. A., SUNDBERG, R.J. **Advanced Organic Chemistry: Part A: Structure and Mechanisms**. 5.ed. Charlottesville: Springer, 2007.

CLAYDEN, J.P. et al. **Organic Chemistry**. 1. ed. , Oxford: Oxford University Press, 2000.

CREMASCO, M. A. **Fundamentos de transferência de massa**. 3 ed. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 2002.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

FOGLER, H. S. **Cálculo de Reatores**. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014.

LEWIS, W.K., WHITMAN, W.G. **Principles of Gas Absorption**. Industrial and Engineering Chemistry, Ithaca, N.Y., v.16, n.12, p.1215-1220, dez, 1924.

MACHADO, M. C. E., **Cinética da Condensação Aldólica do n-Butiraldeído**. 1988. Tese (Mestrado em Físico-Química), Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1988.

NIELSEN, A.T., HOULIHAN, W.J. **The Aldol Condensation**. Organic Reactions, Wiley, New York, v.16, p.1-438, 1968.

NORONHA, Z.M.M. **Estudo Cinético da Condensação Aldólica do n-butiraldeído em Meio Alcalino**. 1991. 165p. Tese (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1991.

OTHMER, K. **Encyclopedia of Chemical Technology**. 3.ed. New York: John Wiley & Sons, 1983.

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. 2.ed. Rio de Janeiro: Synergia Editora, 2011.

SEADER, J.D., HENLEY, E.J., ROPER, D.K. **Separations Process Principles Chemical and Biochemical Operations**. 3. ed. , New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2011.

TUDOR, R.; ASHLEY, M. **Enhancement of industrial hydroformylation processes by the adoption of rhodium-based catalyst: Part I**. Platinum Metals Review, v. 51, n. 3, p. 116-126, 2007. DOI: 10.1595/147106707X216855. Disponível em: <<https://doi.org/10.1595/147106707X216855>>. Acesso em: 20 jan. 2021.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE LAVRAS, Biblioteca Universitária. **Manual de normalização e estrutura de trabalhos acadêmicos: TCCs, monografias, dissertações e teses**. 2. ed. Lavras, 2016.

WURTZ, A. **Aldol Condensation**. Bull. Soc. Chim. France. 436p., 1872.

ZHANG, J. et al. **Biodiesel production from vegetable oil using heterogeneous acid and álcali catalyst**. Fuel, London, v. 89, n. 10, p. 2939-2988, Oct. 2010. DOI:10.1016/j.fuel.2010.05.009.

ZHANG, D. C. et al. **n-Butyraldehyde Self-Condensation Catalyzed by Sulfonic Acid Functionalized Ionic Liquids**. Ind. Eng. Chem. Res. 2014, 53, 43, 16707–16714. DOI: 10.1021/ie5029254.

8 APÊNDICE – COMANDOS SOFTWARE MAPLE

Para a estimativa dos cinco parâmetros (P_1, P_2, P_3, P_4, P_5), foram utilizados os seguintes comandos:

> *with(Statistics);*

[*AbsoluteDeviation, AgglomeratedPlot, AreaChart, AutoCorrelation, BarChart, Bootstrap, BoxPlot, BubblePlot, CDF, CGF, CentralMoment, CharacteristicFunction, ChiSquareGoodnessOfFitTest, ChiSquareIndependenceTest, ChiSquareSuitableModelTest, ColumnGraph, Correlation, CorrelationMatrix, Count, CountMissing, Covariance, CovarianceMatrix, CrossCorrelation, Cumulant, CumulantGeneratingFunction, CumulativeDistributionFunction, CumulativeProduct, CumulativeSum, CumulativeSumChart, DataSummary, Decile, DensityPlot, DiscreteValueMap, Discretize, Distribution, ErrorPlot, EvaluateToFloat, Excise, ExpectedValue, ExponentialFit, ExponentialSmoothing, FailureRate, FisherInformation, Fit, FivePointSummary, FrequencyPlot, FrequencyTable, GeometricMean, HarmonicMean, HazardRate, Histogram, Information, InteractiveDataAnalysis, InterquartileRange, InverseSurvivalFunction, Join, KernelDensity, KernelDensityPlot, KernelDensitySample, Kurtosis, Likelihood, LikelihoodRatioStatistic, LineChart, LinearFilter, LinearFit, LogLikelihood, LogarithmicFit, MGF, MLE, MakeProcedure, MaximumLikelihoodEstimate, Mean, MeanDeviation, Median, MedianDeviation, MillsRatio, Mode, Moment, MomentGeneratingFunction, MovingAverage, MovingMedian, MovingStatistic, NonlinearFit, NormalPlot, OneSampleChiSquareTest, OneSampleTTest, OneSampleZTest, OneWayANOVA, OrderByRank, OrderStatistic, PDF, Percentile, PieChart, PointPlot, PolynomialFit, PowerFit, PredictiveLeastSquares, Probability, ProbabilityDensityFunction, ProbabilityFunction, ProbabilityPlot, ProfileLikelihood, ProfileLogLikelihood, QuadraticMean, Quantile, QuantilePlot, Quartile, RandomVariable, Range, Rank, Remove, RemoveInRange, RemoveNonNumeric, RousseeuwCrouxSn, Sample, ScatterPlot, ScatterPlot3D, Score, Select, SelectInRange, SelectNonNumeric, ShapiroWilkWTest, Shuffle, Skewness, Sort, SplitByColumn, StandardDeviation, StandardError, StandardizedMoment, SunflowerPlot, Support, SurfacePlot, SurvivalFunction, SymmetryPlot, Tally, TallyInto, Trim, TrimmedMean, TwoSampleFTest, TwoSamplePairedTTest, TwoSampleTTest, TwoSampleZTest, Variance, Variation, WeightedMovingAverage, Winsorize, WinsorizedMean]*

> *infolevel[Statistics] := 2;*

- > *NonlinearFit*($V5^2 + V6^2 + V8^2$, *Experimental1*, [*Xs*, *Xn*, *Xe*, *Xd*, *Xt*, *Xa*, *rhoorg*, *rhoaq*, *F0*, *Vaq*, *Z*, *YN0*, *YE0*, *YD0*, *YT0*], *initialvalues* = [*P1* = 520, *P2* = 3500, *P3* = 1000, *P4* = 1000, *P5* = 1200], *output* = [*leastsquaresfunction*, *residuals*, *residualsumofsquares*, *parametervalues*])

Em que $V5$, $V6$ e $V8$ são, respectivamente, as Equações (3.62), (3.63) e (3.65), sem a utilização da simplificação.

Para a estimativa dos três parâmetros (P_{S1} , P_{S5} e P_{S3}) com minimização simultânea, foram utilizados os seguintes comandos:

- > *with*(*Statistics*);

[*AbsoluteDeviation*, *AgglomeratedPlot*, *AreaChart*, *AutoCorrelation*, *BarChart*, *Bootstrap*, *BoxPlot*, *BubblePlot*, *CDF*, *CGF*, *CentralMoment*, *CharacteristicFunction*, *ChiSquareGoodnessOfFitTest*, *ChiSquareIndependenceTest*, *ChiSquareSuitableModelTest*, *ColumnGraph*, *Correlation*, *CorrelationMatrix*, *Count*, *CountMissing*, *Covariance*, *CovarianceMatrix*, *CrossCorrelation*, *Cumulant*, *CumulantGeneratingFunction*, *CumulativeDistributionFunction*, *CumulativeProduct*, *CumulativeSum*, *CumulativeSumChart*, *DataSummary*, *Decile*, *DensityPlot*, *DiscreteValueMap*, *Discretize*, *Distribution*, *ErrorPlot*, *EvaluateToFloat*, *Excise*, *ExpectedValue*, *ExponentialFit*, *ExponentialSmoothing*, *FailureRate*, *FisherInformation*, *Fit*, *FivePointSummary*, *FrequencyPlot*, *FrequencyTable*, *GeometricMean*, *HarmonicMean*, *HazardRate*, *Histogram*, *Information*, *InteractiveDataAnalysis*, *InterquartileRange*, *InverseSurvivalFunction*, *Join*, *KernelDensity*, *KernelDensityPlot*, *KernelDensitySample*, *Kurtosis*, *Likelihood*, *LikelihoodRatioStatistic*, *LineChart*, *LinearFilter*, *LinearFit*, *LogLikelihood*, *LogarithmicFit*, *MGF*, *MLE*, *MakeProcedure*, *MaximumLikelihoodEstimate*, *Mean*, *MeanDeviation*, *Median*, *MedianDeviation*, *MillsRatio*, *Mode*, *Moment*, *MomentGeneratingFunction*, *MovingAverage*, *MovingMedian*, *MovingStatistic*, *NonlinearFit*, *NormalPlot*, *OneSampleChiSquareTest*, *OneSampleTTest*, *OneSampleZTest*, *OneWayANOVA*, *OrderByRank*, *OrderStatistic*, *PDF*, *Percentile*, *PieChart*, *PointPlot*, *PolynomialFit*, *PowerFit*, *PredictiveLeastSquares*, *Probability*, *ProbabilityDensityFunction*, *ProbabilityFunction*, *ProbabilityPlot*, *ProfileLikelihood*, *ProfileLogLikelihood*, *QuadraticMean*, *QuantilePlot*, *Quartile*, *RandomVariable*, *Range*, *Rank*, *Remove*, *RemoveInRange*, *RemoveNonNumeric*, *RousseuwCrouxSn*, *Sample*, *ScatterPlot*, *ScatterPlot3D*, *Score*, *Select*, *SelectInRange*, *SelectNonNumeric*, *ShapiroWilkWTest*, *Shuffle*, *Skewness*, *Sort*, *SplitByColumn*, *StandardDeviation*, *StandardError*, *StandardizedMoment*, *SunflowerPlot*, *Support*, *SurfacePlot*, *SurvivalFunction*, *SymmetryPlot*, *Tally*, *TallyInto*, *Trim*, *TrimmedMean*, *TwoSampleFTest*, *TwoSamplePairedTTest*, *TwoSampleTTest*, *TwoSampleZTest*, *Variance*, *Variation*, *WeightedMovingAverage*, *Winsorize*, *WinsorizedMean*]

- > *infolevel*[*Statistics*] := 2 :

NonlinearFit($V5^2 + V6^2 + V8^2$, *Experimental1*, [*Xs*, *Xn*, *Xe*, *Xd*, *Xt*, *Xa*, *rhoorg*, *rhoaq*, *F0*, *Vaq*, *Z*, *YN0*, *YE0*, *YD0*, *YT0*], *initialvalues* = [*P1* = 500, *P5* = 10000, *PS3* = 343], *output* = [*leastsquaresfunction*, *residuals*, *residualsumofsquares*, *parametervalues*])

Em que $V5$, $V6$ e $V8$ são, respectivamente, as Equações (3.70), (3.71) e (3.73), com a utilização da simplificação.

Para a estimativa dos três parâmetros (P_{S1} , P_{S5} e P_{S3}) com minimização separada, foram utilizados os seguintes comandos:

> *with(Statistics);*

[*AbsoluteDeviation, AgglomeratedPlot, AreaChart, AutoCorrelation, BarChart, Bootstrap, BoxPlot, BubblePlot, CDF, CGF, CentralMoment, CharacteristicFunction, ChiSquareGoodnessOfFitTest, ChiSquareIndependenceTest, ChiSquareSuitableModelTest, ColumnGraph, Correlation, CorrelationMatrix, Count, CountMissing, Covariance, CovarianceMatrix, CrossCorrelation, Cumulant, CumulantGeneratingFunction, CumulativeDistributionFunction, CumulativeProduct, CumulativeSum, CumulativeSumChart, DataSummary, Decile, DensityPlot, DiscreteValueMap, Discretize, Distribution, ErrorPlot, EvaluateToFloat, Excise, ExpectedValue, ExponentialFit, ExponentialSmoothing, FailureRate, FisherInformation, Fit, FivePointSummary, FrequencyPlot, FrequencyTable, GeometricMean, HarmonicMean, HazardRate, Histogram, Information, InteractiveDataAnalysis, InterquartileRange, InverseSurvivalFunction, Join, KernelDensity, KernelDensityPlot, KernelDensitySample, Kurtosis, Likelihood, LikelihoodRatioStatistic, LineChart, LinearFilter, LinearFit, LogLikelihood, LogarithmicFit, MGF, MLE, MakeProcedure, MaximumLikelihoodEstimate, Mean, MeanDeviation, Median, MedianDeviation, MillsRatio, Mode, Moment, MomentGeneratingFunction, MovingAverage, MovingMedian, MovingStatistic, NonlinearFit, NormalPlot, OneSampleChiSquareTest, OneSampleTTest, OneSampleZTest, OneWayANOVA, OrderByRank, OrderStatistic, PDF, Percentile, PieChart, PointPlot, PolynomialFit, PowerFit, PredictiveLeastSquares, Probability, ProbabilityDensityFunction, ProbabilityFunction, ProbabilityPlot, ProfileLikelihood, ProfileLogLikelihood, QuadraticMean, Quantile, QuantilePlot, Quartile, RandomVariable, Range, Rank, Remove, RemoveInRange, RemoveNonNumeric, RousseeuwCrouxSn, Sample, ScatterPlot, ScatterPlot3D, Score, Select, SelectInRange, SelectNonNumeric, ShapiroWilkWTest, Shuffle, Skewness, Sort, SplitByColumn, StandardDeviation, StandardError, StandardizedMoment, SunflowerPlot, Support, SurfacePlot, SurvivalFunction, SymmetryPlot, Tally, TallyInto, Trim, TrimmedMean, TwoSampleFTest, TwoSamplePairedTTest, TwoSampleTTest, TwoSampleZTest, Variance, Variation, WeightedMovingAverage, Winsorize, WinsorizedMean*]

> *infolevel[Statistics] := 2 :*

NonlinearFit(V5², Experimental1, [Xs, Xn, Xe, Xd, Xt, Xa, rhoorg, rhoaq, F0, Vaq, Z, YN0, YE0, YD0, YT0], initialvalues = [P1 = 500], output = [leastsquaresfunction, residuals, residualsumofsquares, parametervalues])

NonlinearFit(V6², Experimental1, [Xs, Xn, Xe, Xd, Xt, Xa, rhoorg, rhoaq, F0, Vaq, Z, YN0, YE0, YD0, YT0], initialvalues = [P5 = 10000], output = [leastsquaresfunction, residuals, residualsumofsquares, parametervalues])

NonlinearFit(V8², Experimental1, [Xs, Xn, Xe, Xd, Xt, Xa, rhoorg, rhoaq, F0, Vaq, Z, YN0, YE0, YD0, YT0], initialvalues = [PS3 = 343], output = [leastsquaresfunction, residuals, residualsumofsquares, parametervalues])

Em que V5, V6 e V8 são, respectivamente, as Equações (3.70), (3.71) e (3.73), com a utilização da simplificação.

Para o cálculo das frações mássicas (x_{NB} , x_{EH} , x_{DA} , x_{TA}), foram utilizados os seguintes comandos:

> *with(Statistics);*

[*AbsoluteDeviation, AgglomeratedPlot, AreaChart, AutoCorrelation, BarChart, Bootstrap, BoxPlot, BubblePlot, CDF, CGF, CentralMoment, CharacteristicFunction, ChiSquareGoodnessOfFitTest, ChiSquareIndependenceTest, ChiSquareSuitableModelTest, ColumnGraph, Correlation, CorrelationMatrix, Count, CountMissing, Covariance, CovarianceMatrix, CrossCorrelation, Cumulant, CumulantGeneratingFunction, CumulativeDistributionFunction, CumulativeProduct, CumulativeSum, CumulativeSumChart, DataSummary, Decile, DensityPlot, DiscreteValueMap, Discretize, Distribution, ErrorPlot, EvaluateToFloat, Excise, ExpectedValue, ExponentialFit, ExponentialSmoothing, FailureRate, FisherInformation, Fit, FivePointSummary, FrequencyPlot, FrequencyTable, GeometricMean, HarmonicMean, HazardRate, Histogram, Information, InteractiveDataAnalysis, InterquartileRange, InverseSurvivalFunction, Join, KernelDensity, KernelDensityPlot, KernelDensitySample, Kurtosis, Likelihood, LikelihoodRatioStatistic, LineChart, LinearFilter, LinearFit, LogLikelihood, LogarithmicFit, MGF, MLE, MakeProcedure, MaximumLikelihoodEstimate, Mean, MeanDeviation, Median, MedianDeviation, MillsRatio, Mode, Moment, MomentGeneratingFunction, MovingAverage, MovingMedian, MovingStatistic, NonlinearFit, NormalPlot, OneSampleChiSquareTest, OneSampleTTest, OneSampleZTest, OneWayANOVA, OrderByRank, OrderStatistic, PDF, Percentile, PieChart, PointPlot, PolynomialFit, PowerFit, PredictiveLeastSquares, Probability, ProbabilityDensityFunction, ProbabilityFunction, ProbabilityPlot, ProfileLikelihood, ProfileLogLikelihood, QuadraticMean, Quantile, QuantilePlot, Quartile, RandomVariable, Range, Rank, Remove, RemoveInRange, RemoveNonNumeric, RousseeuwCrouxSn, Sample, ScatterPlot, ScatterPlot3D, Score, Select, SelectInRange, SelectNonNumeric, ShapiroWilkWTest, Shuffle, Skewness, Sort, SplitByColumn, StandardDeviation, StandardError, StandardizedMoment, SunflowerPlot, Support, SurfacePlot, SurvivalFunction, SymmetryPlot, Tally, TallyInto, Trim, TrimmedMean, TwoSampleFTest, TwoSamplePairedTTest, TwoSampleTTest, TwoSampleZTest, Variance, Variation, WeightedMovingAverage, Winsorize, WinsorizedMean*]

fsolve({ *V5, V6, V8* })

Em que *V5*, *V6* e *V8* são, respectivamente, as Equações (3.70), (3.71) e (3.73), com a utilização da simplificação.