



ESTUDO SOBRE A VIABILIDADE DA OBTENÇÃO SELETIVA DE P-NITROCLOROBENZENO

Mauro Domingues Maia Junior
Rodrigo da Silva Smith

Projeto Final de Curso

Orientadora:

Prof. Erika Christina Ashton Nunes Chrisman, D.Sc.

Agosto de 2010

ESTUDO SOBRE A VIABILIDADE DA OBTENÇÃO SELETIVA DE P-NITROCLOROBENZENO

Mauro Domingues Maia Junior

Rodrigo da Silva Smith

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Estevão Freire, D.Sc.

Silvia Maria Cruzeiro da Silva, D.Sc.

Viviane de Souza Lima, M.Sc.

Orientado por:

Erika Christina Ashton Nunes Chrisman, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Agosto de 2010

Junior, Mauro Domingues Maia.; Smith, Rodrigo da Silva
Estudo sobre a viabilidade da obtenção seletiva de *p*-nitroclorobenzeno / Mauro Domingues Maia Junior.; Rodrigo da Silva Smith. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2010. XVII, 93 p.; il
(Projeto Final de Curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2010.

Orientadora: Erika Christina Ashton Nunes Chrisman.

1- *p*-nitroclorobenzeno 2-Nitração de compostos aromáticos 3- Planejamento de experimentos 4- Projeto Final de Curso (Graduação- UFRJ/EQ). 5- Erika Christina Ashton Nunes Chrisman. I.Título

Dedico este projeto final de curso aos meus pais, Mauro Maia e Janete Maia, os quais amo muito, pelo exemplo de vida e família. A minha irmã Monique e meu cunhado Paulo por tudo que me ajudaram até hoje.

Dedico este projeto final de curso aos meus pais, Lucia Smith e Celso Smith, à minha irmã Rosana e a minha avó Lídia, por todo amor, apoio e dedicação prestados ao longo destes anos.

"O Futuro pertence àqueles que acreditam na beleza de seus sonhos."

Eleano Roosevelt

AGRADECIMENTOS

RODRIGO:

A Deus, em primeiro lugar, por ter permitido passar por este processo engrandecedor.

Às nossas respectivas famílias por todo amor, apoio e dedicação prestados ao longo destes anos.

Ao grande amigo MAURO DOMINGUES MAIA JUNIOR pela amizade dentro e fora da Universidade, pelo companheirismo e apoio nos momentos mais difíceis e pela parceria para a elaboração deste projeto final.

Aos nossos amigos de faculdade por todo apoio, incentivo, descontração e amizade. Um agradecimento especial às nossas grandes amigas BARBARA RODRIGUES P. FERRO e NATHALIA PEIXOTO LEITE.

À professora ERIKA CHRISTINA ASHTON NUNES CHRISMAN, pelas orientações dadas durante este trabalho, pelo incentivo, paciência e amizade, pela disponibilidade em compartilhar sua experiência científica, seu entusiasmo e sua paixão pela profissão.

À UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO (UFRJ), por ter possibilitado a mim, concluir o curso de Engenharia Química de forma gratuita e com qualidade.

MAURO:

Em primeiro lugar, a DEUS pela minha vida, por seu amor, misericórdia e por renovar as minhas forças a cada manhã.

A minha família, por todo amor, dedicação e por acreditar na educação como melhor caminho.

Ao meu grande amigo RODRIGO DA SILVA SMITH (ou somente, Smith), primeiramente, pela sua amizade nesses anos de graduação, por estar comigo nos momentos engraçados e tristes, pela compreensão e paciência nos momentos certos e pela parceria para a elaboração deste projeto final.

As nossas grandes amigas BÁRBARA RODRIGUES P.FERRO (Bazinha), NATHÁLIA PEIXOTO LEITE (PIA) pela amizade, por dividir comigo as angústias e dúvidas nesses anos de graduação, por toda alegria, piadas e por toda ajuda e apoio que me prestaram dentro e fora da UFRJ.

À professora ERIKA CHRISTINA ASHTON NUNES CHRISMAN, orientadora, professora, amiga pelo aprendizado, dedicação e paciência nesses meses que trabalhamos juntos, e também pela sua compreensão e profissionalismo.

À UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO (UFRJ), pelo apoio a graduação e ao desenvolvimento deste trabalho.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenharia Química.

**ESTUDO SOBRE A VIABILIDADE DA OBTENÇÃO SELETIVA DE
P-NITROCLOROBENZENO**

Mauro Domingues Maia Junior

Rodrigo da Silva Smith

Agosto de 2010

Orientadora: Prof. Erika Christina Ashton Nunes Chrisman, D.Sc.

A reação de nitração tem sido uma área ativa da química industrial e, tem se mostrado uma das reações de substituição direta mais amplamente aplicadas. Este trabalho pretende estudar a viabilidade da obtenção seletiva de *p*-Nitroclorobenzeno, que é um intermediário de síntese aplicado nas primeiras etapas de vários setores produtivos. Através do planejamento de experimentos, conseguiu-se otimizar a razão *para/orto* e aprimorar o entendimento sobre as influências de determinados parâmetros do processo. Os seguintes parâmetros foram analisados: A) Temperatura, B) Tempo, C) Razão [HNO₃/PhCl] e D) Razão [H₂SO₄/HNO₃]. Dos 20 experimentos realizados, 6 obtiveram rendimento total acima de 70% e 5 obtiveram uma razão *para/orto* acima de 4,5, muito, maior que a encontrada na literatura igual a 1,83. A análise fatorial (ANOVA) mostrou que: é possível ter a seletividade entre esses isômeros, pois eles dependem diferentemente dos parâmetros estudados; a interação chave para a seletividade ao isômero *para* é a interação AD. Os resultados do estudo da viabilidade econômica mostraram que de Jan/89 a Fev/2010 houve um déficit na balança comercial brasileira em relação ao *p*-Nitroclorobenzeno, mas de 2000 a 2010, a quantidade importada deste produto foi extremamente reduzida, significando um mercado em desaquecimento. Uma das possíveis alternativas para tornar viável economicamente a produção nacional do *p*-nitroclorobenzeno seria, convertê-lo em *p*-aminofenol e *p*-nitrofenol ou priorizar a seletividade em relação ao isômero *orto*.

ÍNDICE

Capítulo I- Introdução	1
I.1) Definição	2
I.2) Histórico	3
I.3) Agentes de Nitração	3
Capítulo II- Objetivo	5
Capítulo III- Revisão Bibliográfica	6
III.1) Nitração de Compostos Aromáticos.	6
III.1.1) Aspectos Gerais.	6
III.1.2) Nitração através do íon Nitrônio.	7
III.1.3) Mecanismo da Nitração de compostos Aromáticos	9
III.1.3.1) Mecanismo Inicial.	9
III.1.3.2) Mecanismo de Ingold e Hughes.	10
III.1.3.3) Mecanismo de Olah.	12
III.1.3.4) Mecanismo de Schofield.	14
III.1.3.5) Mecanismo de Perrin e Kochi.	15
III.1.3.6) Discussão sobre os Mecanismos.	17
III.1.4) Influência das variáveis de processo.	18
III.1.4.1) Temperatura.	19
III.1.4.2) Composição do ácido misto.	20
III.1.4.3) Relação molar Aromático/Ácido Nítrico.	21
III.1.4.4) Área interfacial e Agitação.	22
III.1.5) Periculosidade da reação de Nitração de compostos Aromáticos.	22

III.2) Nitração do MonoCloroBenzeno	24
III.2.1) Mecanismo	24
III.2.2) Aplicação	25
III.2.3) Relação <i>Para/Orto</i>	29
III.2.3.1) Reatividade na substituição aromática eletrofílica	29
III.2.3.1.1) Doação e retirada por efeito indutivo	30
III.2.3.1.2) Doação e retirada por Ressonância	30
III.2.3.2) Efeito dos substituintes na reação de substituição aromática	32
III.2.4) Separação e Purificação do Produto	34
Capítulo IV- Metodologia	36
IV.1) Aspectos Gerais do Planejamento Experimental	36
IV.2) Etapas do Planejamento Experimental e análise de resultados	37
IV.3) Seleção do Planejamento	38
IV.4) Estratégia Inicial	39
IV.5) Planejamento Fatorial	40
IV.5.1) Planejamento Fatorial com Ponto Central	41
IV.5.2) Planejamento Fatorial aplicado ao processo de Nitração do CloroBenzeno	41
Capítulo V- Parte Experimental	44
Capítulo VI- Resultados e Discussão	45
VI.1) Análise dos gráficos	47
VI.2) Resultados da Análise Fatorial para o Rendimento Total da Mistura de Mononitroclorobenzenos	49
VI.3) Resultados da Análise Fatorial para o Rendimento do	

Isômero <i>Para</i> na Nitração do Clorobenzeno	59
VI.4) Resultados da Análise Fatorial para o Rendimento do Isômero <i>Orto</i> e da razão <i>Orto-Para</i> na Nitração do Clorobenzeno	70
VI.5) Comparação entre os resultados	72
Capítulo VII- Análise Mercadológica e Estudo da Viabilidade Econômica	77
VII.1- Resultados	77
VII.1.1 – Sistema ALICE-Web	77
VII.1.1.1) Reagentes	77
VII.1.1.1.1) H ₂ SO ₄	77
VII.1.1.1.2) HNO ₃	78
VII.1.1.1.3) Clorobenzeno	78
VII.1.1.2) <i>p</i> -nitroclorobenzeno	79
VII.1.2 – Sistema Radar Comercial	83
VII.2- Discussão	86
Capítulo VIII- Conclusão	89
Capítulo IX- Sugestões para futuros trabalhos	90
Capítulo IX- Bibliografia	91

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I.1	Esquema Genérico das possíveis reações de Nitração.	2
Figura III.1	Representação esquemática da transferência de massa com reação química durante a nitração de um composto aromático, de acordo com a teoria do filme estagnado.	7
Figura III.2	Produção de sais de perclorato de nitrônio.	8
Figura III.3	Primeiro mecanismo proposto para a reação de eletrofílica aromática.	9
Figura III.4	Mecanismo alternativo para a nitração eletrofílica aromática, passando pelo intermediário de Wheland, complexo sigma ou íon arênio.	10
Figura III.5	Mecanismo de reação via íon nitrônio onde a formação de íon nitrônio NO_2^+ e a do complexo de Wheland ArHNO_2^+ , são as etapas lentas.	10
Figura III.6	Adição do eletrófilo E^+ ao átomo de carbono do anel aromático dando origem a um carbocátion.	11
Figura III.7	Eliminação pelo carbocátion de um próton e recuperação da aromaticidade do sistema.	11
Figura III.8	Resumo das etapas da reação de nitração do Clorobenzeno.	12

Figura III.9	O mecanismo de Olah com dois intermediários.	14
Figura III.10	Mecanismo de Transferência de elétrons proposto por Kochi para a reação de nitração aromática.	17
Figura III.11	Redução do <i>p</i> -NitrocloroBenzeno a <i>p</i> -NitroAnilina, que é utilizada como intermediário na produção de Paracetamol e de Corantes azo.	27
Figura III.12	Corante monoazo, onde a <i>p</i> -nitroanilina (substituída ou não), constitui o componente diazo.	28
Figura III.13	Corante Acid Black 1.	28
Figura III.14	Corante “vermelho para”, o primeiro corante azóico.	29
Figura III.15	Efeito indutivo provocado por um substituinte.	30
Figura III.16	Estruturas de ressonância do CloroBenzeno.	31
Figura III.17	Intermediários carbocátions na reação de nitração do clorobenzeno.	33
Figura III.18	Diagrama do processo de nitração do CloroBenzeno.	35
Figura IV.1	Estratégia Inicial.	39
Figura IV.2	Comportamento projetado baseando-se nas observações disponíveis quando existe um comportamento não linear na resposta: (a) sem ponto central; (b) com ponto central.	41
FiguraVI.1	Gráfico Nulo.	47

Figura VI.2	Gráfico Log Normal para o rendimento total na nitração do clorobenzeno para a transformação linear.	52
Figura VI.3	Gráfico do intervalo de confiança versus ordem de corrida para o rendimento total na nitração do clorobenzeno para a transformação linear.	53
Figura VI.4	Gráfico Resíduo versus Previsto para o rendimento total na nitração do clorobenzeno para a transformação linear.	53
Figura VI.5	Gráfico Resíduo versus Temperatura para o rendimento total na nitração do clorobenzeno para a transformação linear.	54
Figura VI.6	Box-Cox para o rendimento total na nitração do clorobenzeno para a transformação linear.	54
Figura VI.7	Previsto <i>versus</i> Atual para o rendimento total na nitração do clorobenzeno para a transformação linear.	55
Figura VI.8	Gráfico Perturbação para o rendimento total na nitração do clorobenzeno para a transformação linear.	56
Figura VI.9	Gráfico de interação entre A: Temperatura e B: Tempo sobre o rendimento total da nitração do clorobenzeno usando a transformação linear.	56
Figura VI.10	Gráfico de interação entre A: Temperatura e D: Razão Molar H_2SO_4/HNO_3 sobre o rendimento	57

total da nitração do clorobenzeno usando a transformação linear.

Figura VI.11	Gráfico de interação entre B: Tempo e D: Razão Molar H ₂ SO ₄ / HNO ₃ sobre o rendimento total da nitração do clorobenzeno usando a transformação linear.	58
Figura VI.12	Gráfico de Cubo para o rendimento total na nitração do clorobenzeno para a transformação linear.	58
Figura VI.13	Gráfico de Cubo para o rendimento total na nitração do clorobenzeno para a transformação linear.	59
Figura VI.14	Gráfico do intervalo de confiança <i>versus</i> ordem de corrida para o Rendimento do Isômero <i>Para</i> na Nitração do Clorobenzeno.	62
Figura VI.15	Gráfico Log Normal para o Rendimento do Isômero <i>Para</i> na Nitração do Clorobenzeno.	62
Figura VI.16	Gráfico Resíduo <i>versus</i> Corrida para o Rendimento do Isômero <i>Para</i> na Nitração do Clorobenzeno.	63
Figura VI.17	Gráfico Previsto <i>versus</i> Atual para o Rendimento do Isômero <i>Para</i> na Nitração do Clorobenzeno.	63
Figura VI.18	Box-Cox para o Rendimento do Isômero <i>Para</i> na Nitração do Clorobenzeno.	64
Figura VI.19	Gráfico Perturbação para o Rendimento do Isômero <i>Para</i> na Nitração do Clorobenzeno.	65
Figura VI.20	Gráfico de interação entre A: Temperatura e B: Tempo	65

sobre o Rendimento do Isômero *Para* na Nitração do Clorobenzeno.

Figura VI.21	Gráfico de interação entre A: Temperatura e D: Razão molar H ₂ SO ₄ /HNO ₃ sobre o Rendimento do Isômero <i>Para</i> na Nitração do Clorobenzeno.	66
Figura VI.22	Gráfico de interação entre B: Tempo e D: Razão molar H ₂ SO ₄ /HNO ₃ sobre o Rendimento do Isômero <i>Para</i> na Nitração do Clorobenzeno.	67
Figura VI.23	Gráfico de interação entre C: Razão molar HNO ₃ /PhCl e D: Razão molar H ₂ SO ₄ /HNO ₃ sobre o Rendimento do Isômero <i>Para</i> na Nitração do Clorobenzeno.	67
Figura VI.24	Gráfico de Cubo para o Rendimento do Isômero <i>Para</i> na Nitração do Clorobenzeno para a transformação linear.	68
Figura VI.25	Gráfico de Cubo para o Rendimento do Isômero <i>Para</i> na Nitração do Clorobenzeno para a transformação linear.	69
Figura VI.26	Gráfico de Cubo para o Rendimento do Isômero <i>Para</i> na Nitração do Clorobenzeno para a transformação linear.	69
Figura VI.27	Gráficos de Perturbação.	73
Figura VI.28	Equações dos Modelos.	75

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela III.1	Orientação e reatividade relativa na nitração de tolueno.	13
Tabela III.2	Principais efeitos de alguns substituintes do benzeno na reatividade frente à substituição eletrofílica.	32
Tabela III.3	Orientação da Nitração de compostos benzênicos monosubstituídos a 25°C.	34
Tabela IV.1	Parâmetros e faixas estudadas.	42
Tabela IV.2	Planejamento Fatorial para a Nitração do Clorobenzeno.	42
Tabela VI.1	Rendimentos Totais e Parciais na Nitração do Clorobenzeno	45
Tabela VI.2	Erros calculado para o ponto central	46
Tabela VI.3	Análise Estatística ANOVA para a Transformação Linear do Rendimento Total na Reação de Nitração do Clorobenzeno.	50
Tabela VI.4	Análise Estatística ANOVA para a Transformação Linear do Rendimento Total na Reação de Nitração do Clorobenzeno.	51
Tabela VI.5	Limite Inferior e Superior aceitável para o Rendimento <i>Para</i> .	60
Tabela VI.6	Análise Estatística ANOVA para a Transformação	61

Linear do Rendimento do Isômero *Para* na
Nitração do Clorobenzeno

Tabela VI.7	Análise Estatística ANOVA para a Transformação Linear do Rendimento do Isômero <i>Orto</i> na Nitração do Clorobenzeno	70
Tabela VI.8	Análise Estatística ANOVA para a Transformação Linear da Razão <i>Para/Orto</i> .	71
Tabela VII.1	Visão geral das Exportações e Importações de Ácido Sulfúrico no período de Jan/96 a ago/2010.	78
Tabela VII.2	Visão geral das Exportações e Importações de Ácido Nítrico no período de Jan/96 a ago/2010.	78
Tabela VII.3	Visão geral das Exportações e Importações de Clorobenzeno no período de Jan/89 a ago/2010.	79
Tabela VII.4	Visão geral das Exportações e Importações de <i>p</i> -Nitroclobenzeno no período de Jan/89 a ago/2010.	80
Tabela VII.5	Detalhamento Ano a Ano das exportações e importações Brasileiras no período de Jan/89 a ago/2010.	80
Tabela VII.6	Países que exportaram <i>p</i> -nitroclorobenzeno para o Brasil.	82
Tabela VII.7	Estados importadores de <i>p</i> -NitrocloroBenzeno.	82
Tabela VII.8	Países que importaram do Brasil.	83
Tabela VII.9	Estado exportador de <i>p</i> -NitrocloroBenzeno.	83

Tabela VII.10	Exportações mundiais do grupo que compreende derivados nitroalogenados, nitrossulfonados, sulfonados, nitrados dos hidrocarbonetos.	84
Tabela VII.11	Os 15 principais países exportadores deste grupo.	85
Tabela VII.12	Visão geral das Exportações e Importações de <i>p</i> -AminoFenol no período de Jan/89 até Dez/1996 e Jan/97 a Jul/2010.	86
Tabela VII.13	Visão geral das Exportações e Importações de <i>p</i> -Nitrofenol no período de Jan/89 até Dez/1996 e Jan/97 a Jul/2010.	87
Tabela VII.14	Visão geral das Exportações e Importações de <i>o</i> -Nitroclobenzeno no período de Jan/89 até Dez/1996 e Jan/97 a Jul/2010.	88

Capítulo I- Introdução

Desde os primeiros trabalhos científicos publicados até hoje, a nitração tem sido uma área ativa da química industrial que tem se mostrado como uma das reações de substituição direta mais amplamente aplicada. Dentre os fatores que levaram a esta situação pode-se citar:

- Facilidade de separação dos produtos nitrados do meio ácido onde são preparados.
- Amplo leque de possibilidades na utilização prática de nitros compostos, tanto como intermediários quanto como produtos finais.

O contínuo interesse pelo processo de nitração é o testemunho de sua importância na química. No período entre 1970 e 1985 foram realizados cerca de 6 mil estudos sobre a nitração (Olah *et al.*, 1989).

Industrialmente, o processo mais comum para a produção dos nitrocompostos em larga escala é a reação de um composto aromático com ácido nítrico, catalisada por ácido sulfúrico, onde podem ser obtidos produtos como (Olah *et al.*, 1989):

- a) Nitrobenzeno, que é utilizado na fabricação da anilina;
- b) Dinitrobenzeno, Nitrotoluenos, e Nitroclorobenzenos, que são utilizados como intermediários em indústrias de química fina e perfumaria;
- c) Dinitrotoluenos, que são empregados na fabricação de diisocianatos de tolueno, usados na obtenção de uretanas e espumas.

As indústrias bélicas também são dependentes desta reação, sendo consideradas grandes fabricantes de nitrocompostos, como o trinitrotolueno (TNT), o trinitrato de glicerina (TNG) e o nitrato de celulose, que são utilizados como explosivos (Olah *et al.*, 1989). Diversos compostos nitrados e ésteres de ácido nítrico possuem propriedades explosivas e são importantes na indústria de explosivos, civil e militar.

Em suma, uma série de produtos pode ser obtida por nitração com a obtenção de um número significativo de intermediários que podem ser: compostos ativos com ação farmacológica, tais como derivados da anilina e a benzidina; corantes orgânicos, como o ácido pícrico e derivados; entre outros nitrocompostos, usados na indústria de perfumaria e como solventes.

I.1- Definição:

Nitração é definida como a reação entre um composto orgânico e um agente nitrante (geralmente ácido nítrico e seus derivados), introduzindo irreversível um ou mais grupos nitro ($-\text{NO}_2$) em uma molécula orgânica. O grupo nitro pode atacar um carbono produzindo um nitro composto (alifático ou aromático), um átomo de oxigênio para formar nitratos (O-nitração) ou nitrogênio para obter N-nitro compostos, em especial nitroaminas (Albright, 1981).

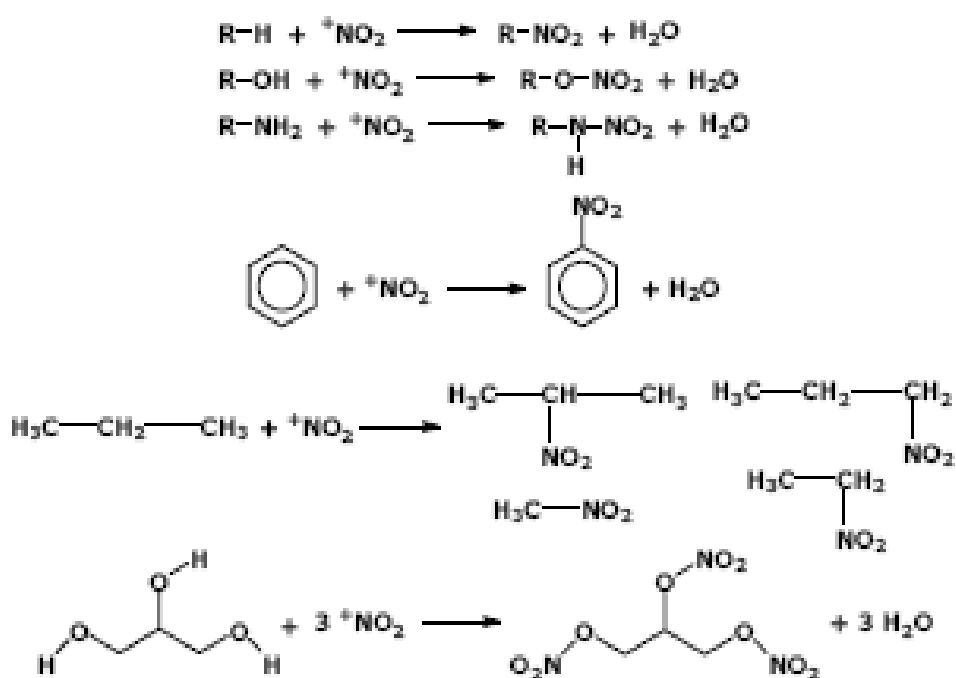


Figura I.1: Esquema Genérico das possíveis reações de Nitração.

A nitração tem grande importância por 2 motivos: Além de ser o processo mais geral de preparação dos compostos alifáticos e aromáticos nitrados, desempenhou papel importante no desenvolvimento teórico da química orgânica, principalmente no entendimento da substituição eletrofílica (Hoggett., 1971).

I.2- Histórico:

Faraday foi provavelmente o primeiro a realizar uma reação de nitração com ácido nítrico, porém ele não identificou o produto formado. Suas preservadas notas experimentais mostram que ao adicionar ácido nítrico em benzeno, observa-se a formação de uma substância com aroma de amêndoas, que indica a presença de nitrobenzeno (Olah *et al.*, 1989).

Mainsfield, em 1847, foi quem empregou pela primeira vez a reação de nitração em escala industrial. Foi ele também, quem sugeriu o uso do ácido sulfúrico no meio reacional para interagir com a água que é formada durante a reação. Beilstein e Kurbatov, em 1880, foram os primeiros a publicarem as nitrações realizadas com compostos alifáticos (Olah *et al.*, 1989).

I.3) Agentes da Nitração:

Diversos reagentes podem ser empregados nos processos de nitração:

- Ácido nítrico concentrado, diluído ou fumegante;
- Nitratos de alquila em presença de ácido sulfúrico ou associado com cloretos de alumínio, de estanho, antimônio ou férrico (Filho, 1995);
- Nitratos de prata, sódio, potássio, amônio e titânio, combinados com ácidos de Lewis como: cloreto férrico, cloreto de alumínio, trifluoreto de boro, ou mesmo ácido de Bronsted, como o ácido trifluoracético (Filho, 1995);

- Nitratos de acila sem necessidade de catalisador e em temperaturas inferiores a 60°C, ou o nitrato de trimetilsilano, com vantagens de ser mais estável que os de acila (Filho, 1995);

- Ácido nítrico com anidrido acético, ácido acético, ácido fosfórico e polifosfórico, ácido perclórico, ácido fluorídrico, trifluoreto de boro, metano sulfônico, trifluormetil sulfônico, ácido sulfúrico, entre outros (Filho, 1995);

- Misturas de ácido nítrico concentrado e ácido sulfúrico concentrado (ou oleum), em diferentes proporções;

- Óxidos de dinitrogênio, N_2O_x onde, $x = 3, 4,$ ou $5,$ associados aos mesmos ácidos de Lewis citados anteriormente, ou então, pelo próprio ácido sulfúrico (Filho, 1995);

- Ácido nítrico em solventes orgânicos inertes (clorofórmio, tetracloreto de carbono, éter, etc.)

O agente de nitração mais comum nesta reação clássica envolve o emprego de ácido nítrico em ácido sulfúrico, uma catálise ácida, denominada mistura sulfonítrica (MSN). Esta mistura ácida é o reagente mais largamente utilizado em reações de nitração e é caracterizada pelas porcentagens em peso de cada componente como, por exemplo, uma mistura MSN 60/22/18 indica 60% ácido sulfúrico, 22% ácido nítrico e 18% água.

Para escolher o agente de nitração ideal para certa reação é necessário conhecer detalhadamente os compostos envolvidos e suas reatividades, reagentes, produtos e subprodutos em cada caso, mecanismos de reação, possíveis processos de oxidação que podem ocorrer com o composto orgânico a nitrar, bem como, considerações econômicas e ambientais, a fim de propiciar a escolha da melhor opção.

Capítulo II- Objetivo

O objetivo deste trabalho foi avaliar a viabilidade econômica da obtenção seletiva do *p*-NitroCloroBenzeno. Para isto, foi aplicada uma metodologia fundamentada em conceitos estatísticos de planejamento de experimentos à reação de Nitração do Clorobenzeno pelo agente nitrante NO_2^+ , com o intuito de otimizar a razão *Para/Orto*.

Capítulo III- Revisão Bibliográfica

III.1) Nitração de Compostos Aromáticos:

III.1.1) Aspectos Gerais:

As reações de nitração são altamente exotérmicas e podem ocorrer em meio homogêneo ou heterogêneo (WISS *et al.*, 1995). Sabe-se que a mistura de um composto orgânico aromático com um meio ácido produz uma solução heterogênea de duas fases líquidas imiscíveis, designando-se a reação entre elas por nitração heterogênea (KOBÉ e MILLS, 1953 *apud* QUADROS, 2004; KIRK-OTHMER, 1996b *apud* QUADROS, 2004).

Durante a reação de nitração heterogênea em um determinado reator, pode-se presenciar diferentes fenômenos químicos ocorrendo simultaneamente, como por exemplo, a transferência de massa e reação química. Tais fenômenos foram vastamente estudados e muito bem compreendidos separadamente. Dessa forma, é necessária a utilização de modelos sofisticados para prever o comportamento da mistura reacional e a taxa de reação, pois há a necessidade de se levar em consideração a presença das duas fases em contato (WISS *et al.*, 1995).

Sabe-se que os compostos aromáticos se difundem através da fase orgânica para a interface e, posteriormente, para o interior da fase aquosa. A reação de nitração dos compostos aromáticos pela mistura dos ácidos nítrico e sulfúrico, mistura sulfonítrica, ocorre na fase ácida aquosa (L2) ou na camada limite (SCHOFIELD, 1980; OLAH *et al.*, 1989). Na figura III.1, está sendo exemplificada a nitração através do íon nitrônio.

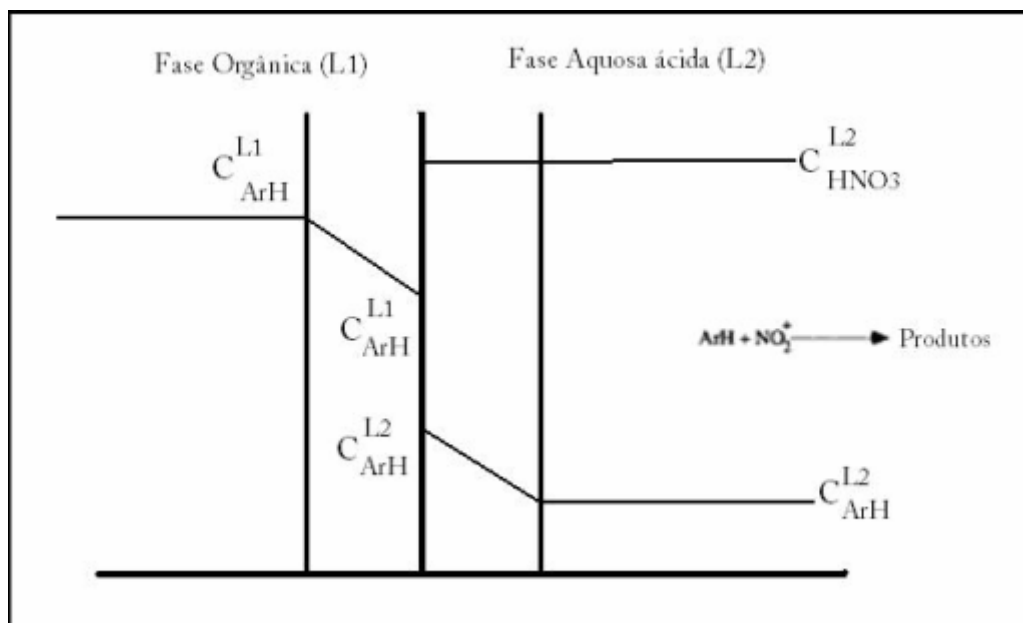


Figura III.1 – Representação esquemática da transferência de massa com reação química durante a nitração de um composto aromático, de acordo com a teoria do filme estagnado.

Ao longo do tempo, vários pesquisadores, a nível laboratorial, recorreram à reação de nitração aromática homogênea em fase aquosa, com o intuito de obter dados acerca do mecanismo de reação e parâmetros da cinética intrínseca da nitração aromática que não se encontrassem mascarados pelo efeito das limitações à transferência de massa (HUGHES *et al.*, 1950 *apud* QUADROS, 2004; DENO e STEIN, 1956 *apud* QUADROS, 2004; COOMBES *et al.*, 1968 *apud* QUADROS, 2004; MARZIANO *et al.*, 1977 *apud* QUADROS, 2004; SHEATS e STRACHAN, 1978 *apud* QUADROS, 2004; FIELD e STRACHAN, 1982 *apud* QUADROS, 2004; MARZIANO *et al.*, 1984 *apud* QUADROS, 2004; MARZIANO *et al.*, 1988 *apud* QUADROS, 2004; MARZIANO *et al.*, 1998 *apud* QUADROS, 2004).

III.1.2) Nitração através do íon Nitrônio (NO_2^+):

A reação de nitração de compostos aromáticos por HNO_3 pode ocorrer em vários meios reacionais. O ácido nítrico pode ser usado em solventes orgânicos, em meio

aquoso ou em outros ácidos. A cinética destas reações foi estudada extensivamente em diferentes meios para um grande número de substratos (HUGHES *et al.*, 1950 *apud* FILHO, 1995).

A nitração através do NO_2^+ foi inicialmente proposta em 1903, por Euler (OLAH *et al.*, 1989). A atuação do íon NO_2^+ era visto frequentemente de uma forma indireta, mas a sua existência só foi conclusivamente demonstrada em 1946, quando Ingold estudou os resultados obtidos por Hantzch em 1925, o qual isolou e analisou o sal de perclorato de nitrônio, obtido da mistura apropriada de ácido nítrico concentrado e ácido perclórico. O isolamento e a utilização como agente da nitração desses tipos de sais, tais como o perclorato de nitrônio ($\text{NO}_2^+\text{ClO}_4^-$), (ver figura III.2), e nitrônio tetrafluorborato ($\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$), evidenciaram a existência do íon nitrônio e sua eficácia como agente da nitração. A confirmação espectroscópica foi obtida com a análise do espectro de Raman, em que existia uma linha a 1000 cm^{-1} originada por uma molécula linear triatômica (NO_2^+). Depois destas observações iniciais numerosos sais de nitrônio foram obtidos e usados como agentes nitrantes (HEPWORTH *et al.*, 2002).

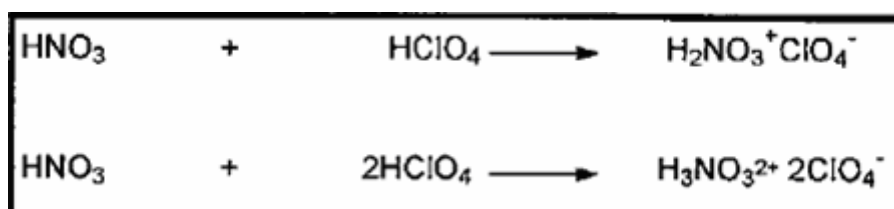


Figura III.2- Produção de sais de perclorato de nitrônio.

Os sais isolados e analisados por Hantzch tinham alta condutividade elétrica sendo determinado que o valor da sua condutância, em diluição infinita, indicava formação de eletrólitos binários e terciários.

Na reinvestigação do trabalho de Hantzch por Ingold foi demonstrado que o sal de perclorato de dinitrônio isolado de composição $\text{H}_3\text{NO}_3^{2+}, 2\text{ClO}_4^-$, poderia ser separado em perclorato de nitrônio ($\text{NO}_2^+\text{ClO}_4^-$) e perclorato de hidroxônio ($\text{H}_3\text{O}^+\text{ClO}_4^-$) através de recristalização fracionada em solução de nitrometano. Em virtude da extrema dificuldade que Ingold e seus colaboradores tiveram em isolar o composto $\text{H}_2\text{NO}_3^+\text{ClO}_4^-$

, foi sugerido por eles que uma fraquíssima ligação da H₂O e o íon nitrônio, isto é, H₂O-NO₂⁺, pode se formar.

III.1.3) Mecanismo da Nitração de compostos Aromáticos:

III.1.3.1) Mecanismo Inicial:

A Figura III.3 mostrada abaixo, representa o primeiro mecanismo proposto para a reação de nitração eletrofílica aromática, que previa a substituição direta de um átomo de hidrogênio do anel aromático pelo íon nitrônio (WHELAND, 1944 *apud* CARDOSO e CARNEIRO, 2001), com apenas um estado de transição.

Este mecanismo defendia que a ligação eletrófilo-anel aromático era formada simultaneamente ao rompimento da ligação C-H. Um dos fatores que suportavam tal proposta era a hipótese de que não haveria perturbação da aromaticidade do sistema durante a reação (WHELAND, 1944 *apud* CARDOSO e CARNEIRO, 2001).

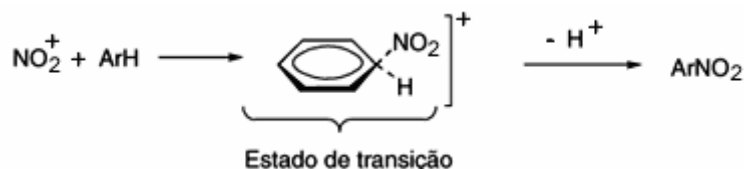


Figura III.3 – Primeiro mecanismo proposto para a reação de nitração eletrofílica aromática.

Como este mecanismo envolveria quebra da ligação entre o anel aromático e o hidrogênio (ou deutério), deveria ser esperado um efeito isotópico primário na nitração de substratos deuterados. Por volta de 1950, Melander observou que o efeito isotópico presenciado experimentalmente era muito menor do que o esperado baseado neste mecanismo (MELANDER, 1960 *apud* CARDOSO e CARNEIRO, 2001). Tal constatação levou a concluir que a quebra da ligação C-H não ocorreria na etapa determinante da velocidade da reação.

Dessa forma, devido à inexistência do efeito isotópico primário, havia a necessidade de se propor um mecanismo alternativo, composto por mais de uma etapa elementar, onde a ligação C-H fosse rompida após a etapa determinante da velocidade da reação (MELANDER, 1960 *apud* CARDOSO e CARNEIRO, 2001), como exemplificado na Figura III.4.



Figura III.4 - Mecanismo alternativo para a nitração eletrofílica aromática, passando pelo intermediário de Wheland, complexo sigma ou íon arênio.

Outros mecanismos foram propostos e serão apresentados com base nas interpretações de seus criadores.

III.1.3.2) Mecanismo de Ingold e Hughes:

Como resultado de uma série de trabalhos iniciados em 1946, Ingold e Hughes (HUGHES *et al.* *apud* CARDOSO e CARNEIRO, 2001, 1946; INGOLD, 1969 *apud* CARDOSO e CARNEIRO, 2001; INGOLD *et al.*, 1950 *apud* CARDOSO e CARNEIRO, 2001), propuseram um mecanismo para a nitração eletrofílica aromática através do íon NO_2^+ constituído de quatro etapas elementares, conforme mostra a Figura III.5.

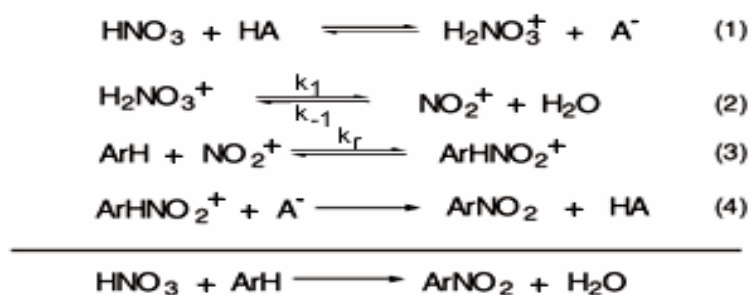


Figura III.5- Mecanismo de reação via íon nitrônio onde a formação de íon nitrônio NO_2^+ e a do complexo de Wheland ArHNO_2^+ , são as etapas lentas.

As etapas (1) e (2) estão associadas à formação do eletrófilo NO_2^+ , que é efetivamente o eletrólito reativo (HEPWORTH *et al.*, 2002).

Na terceira etapa, o eletrólito NO_2^+ ataca a nuvem de elétrons π do anel aromático formando o intermediário de Wheland, complexo- σ ou íon arênio, que é estabilizado por ressonância. A figura III.6 exemplifica esta situação (HEPWORTH *et al.*, 2002).

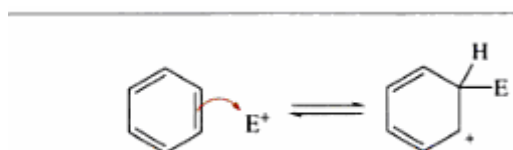


Figura III.6 – Adição do eletrófilo E^+ ao átomo de carbono do anel aromático dando origem a um carbocátion.

Devido a sua elevada polarizabilidade quando atraído por um nucleófilo aromático doador de elétrons π , o íon NO_2^+ se comporta como um ótimo eletrófilo nitrante. Os elétrons do íon NO_2^+ , que não contém orbital vazio, são gradativamente deslocados para o átomo de oxigênio, mais eletronegativo, facilitando assim a aproximação do íon NO_2^+ com o substrato aromático (OLAH, 1989).

Na etapa (4), a rápida desprotonação do intermediário de Wheland pela base conjugada do ácido completa a nitração, regenerando o catalisador ácido e a aromaticidade do sistema. A figura III.7 exemplifica esta situação (HEPWORTH *et al.*, 2002).

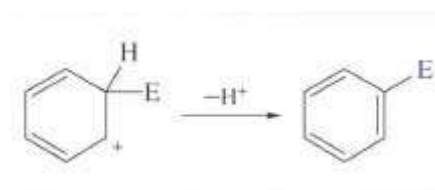


Figura III.7 – Eliminação pelo carbocátion de um próton e recuperação da aromaticidade do sistema.

A Figura III.8 mostra um resumo das etapas da reação de nitração do clorobenzeno (HEPWORTH *et al.*, 2002).

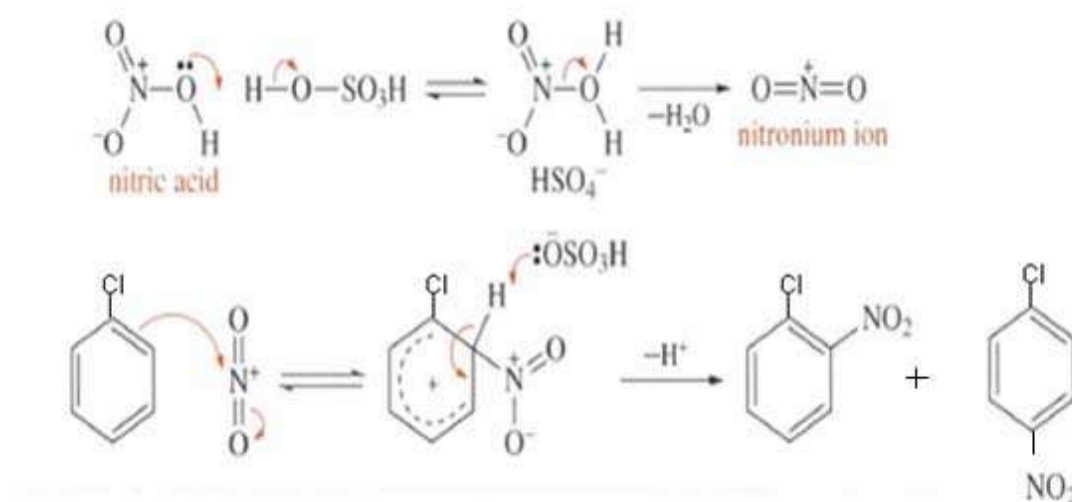


Figura III.8- Resumo das etapas da reação de nitração do clorobenzeno.

III.1.3.3) Mecanismo de Olah:

A partir de 1956, Olah e colaboradores (OLAH *et al.*, 1956 *apud* CARDOSO e CARNEIRO, 2001) iniciaram uma série de estudos sobre a nitração de substratos aromáticos, usando sais de nitrônio como agente nitrante, por exemplo, NO₂BF₄. O principal motivo de se ter escolhido utilizar sais de nitrônio era o de eliminar as duas etapas iniciais do mecanismo de Ingold-Hughes. Assim, seria possível o acompanhamento da reação do íon NO₂⁺ diretamente com o substrato aromático, abolindo a possibilidade da velocidade da reação global ser determinada pela velocidade de formação do íon nitrônio (OLAH *et al.*, 1989; OLAH *et al.*, 1982 *apud* CARDOSO e CARNEIRO, 2001).

Os resultados desta série de estudos realizados por Olah indicaram que havia considerável perda na seletividade em relação ao substrato e um pequeno aumento na seletividade em relação à posição (OLAH *et al.*, 1989; OLAH e LIN, 1974 *apud* CARDOSO e CARNEIRO, 2001). A nitração do tolueno, com ácido nítrico em ácido

sulfúrico, é 20 vezes mais rápida do que a nitração do benzeno nas mesmas condições. Por outro lado, usando diferentes sais de nitrônio como agente nitrante, o tolueno reage apenas um pouco mais rápido do que o benzeno (OLAH *et al*, 1961 *apud* CARDOSO e CARNEIRO, 2001), indicando perda de seletividade em relação ao substrato.

Com relação à percentagem dos isômeros *orto*, *meta* e *para*, na nitração do tolueno com sais de nitrônio foi observado uma maior quantidade de produto *orto* do que na nitração com ácido nítrico (OLAH *et al*, 1961 *apud* CARDOSO e CARNEIRO, 2001), indicando um aumento na seletividade em relação à posição, mostrado na tabela III.1.

Tabela III.1- Orientação e reatividade relativa na nitração de tolueno.

Condições	Velocidade Relativa ^a	Orientação		
		<i>orto</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>
HNO ₃ em CH ₃ NO ₂ , 30 °C	21	58,5	4,4	37,1
HNO ₃ em HOAc, 45 °C	24	56,5	3,5	40,0
NO ₂ BF ₄ em C ₄ H ₈ SO ₂ , 25 °C	1,7	65,4	2,8	31,8
NO ₂ PF ₄ em C ₄ H ₈ SO ₂ , 25 °C	1,4	67,6	1,4	31,0
NO ₂ ClO ₄ em C ₄ H ₈ SO ₂ , 25 °C	1,6	66,2	3,4	30,4

^aVelocidade em relação à velocidade de nitração do benzeno

Por sua vez, na nitração de substratos aromáticos desativados (nitrobenzeno, por exemplo) foi observado um comportamento similar àquele observado na nitração em meio ácido, com alta seletividade de substrato e de posição (OLAH *et al*, 1989).

Como consequência de todas essas observações, Olah decidiu modificar o mecanismo original de Ingold e propôs um novo mecanismo que fosse compatível com os resultados observados (OLAH *et al*, 1981 *apud* CARDOSO e CARNEIRO, 2001). Durante os experimentos, houve a perda na seletividade em relação ao substrato e a manutenção da seletividade em relação à posição. Tal fato indicava que estes dois processos deveriam ocorrer em etapas distintas. Dessa forma, Olah propôs então um mecanismo segundo o qual a reação ocorreria em três etapas (OLAH *et al*, 1989), passando por dois intermediários, conforme representado na Figura III.9.

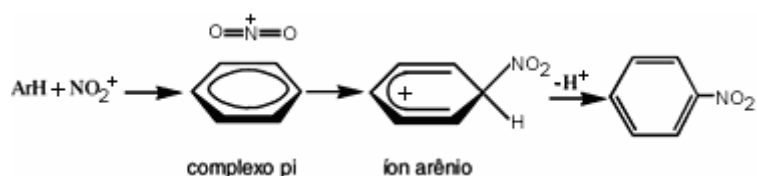


Figura III.9 – O mecanismo de Olah com dois intermediários.

Segundo o mecanismo de Olah, existiria um intermediário inicial, do tipo complexo de Dewar ou complexo π (DEWAR, 1946 *apud* CARDOSO e CARNEIRO, 2001), que seria responsável pela seletividade em relação ao substrato. Em uma etapa subsequente, haveria a conversão do intermediário inicial no segundo intermediário, o íon arênio (BROWN e BRADY, 1952 *apud* CARDOSO e CARNEIRO, 2001; WHELAND, 1944 *apud* CARDOSO e CARNEIRO, 2001), que seria responsável pela seletividade em relação à posição (OLAH *et al.*, 1989; RIDD, 1971 *apud* CARDOSO e CARNEIRO, 2001; OLAH e LIN, 1974 *apud* CARDOSO e CARNEIRO, 2001; OLAH *et al.*, 1971 *apud* CARDOSO e CARNEIRO, 2001).

A diferença entre o complexo π e o íon arênio estaria no tipo de ligação. No complexo π , o eletrófilo coordena-se com todo o sistema π do anel aromático, não existindo, entretanto, ligação covalente entre eles (OLAH *et al.*, 1989). Por sua vez, no íon arênio, o eletrófilo está ligado ao anel por uma ligação covalente. A energia liberada na formação desta nova ligação compensaria a perda da estabilidade original do sistema aromático (BERLINER, 1964 *apud* CARDOSO e CARNEIRO, 2001). Estudos de espectrometria de massas de alta pressão mostraram evidências da existência tanto do complexo π quanto do íon arênio durante a protonação de arênios em fase gasosa (HOLMAN e GROSS, 1989 *apud* CARDOSO e CARNEIRO, 2001).

III.1.3.4) Mecanismo de Schofield:

Nos anos sessenta, Schofield e colaboradores (COOMBES *et al.*; 1968 *apud* CARDOSO e CARNEIRO, 2001; SCHOFIELD; 1980) estudaram a nitração de compostos aromáticos usando ácido nítrico em 68% de ácido sulfúrico como meio nitrante. Nestas condições, devido à viscosidade do meio que provocaria uma limitação na velocidade de difusão do NO_2^+ e do substrato aromático no solvente, Schofield

propôs a existência de um complexo inicial que seria formado durante esta etapa lenta (SCHOFIELD; 1980).

Como a seletividade em relação à posição não sofre alteração, Schofield concluiu que o complexo formado inicialmente converter-se-ia no íon arênio (responsável pela seletividade em relação à posição), o qual posteriormente sofreria desprotonação, levando ao composto nitrado.

A existência de dois intermediários é outra vez necessária em função da seletividade em relação ao substrato claramente ocorrer em um estado de transição diferente daquele que determina a seletividade em relação à posição.

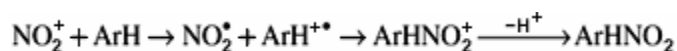
Para Schofield o complexo inicial seria do tipo "encontro entre pares", ou "par de encontro" (do inglês "encounter pair") onde o íon nitrônio e o substrato aromático estariam difundindo juntos no meio devido à ação do solvente, mas sem nenhuma interação específica entre eles. Durante este encontro os reagentes colidem um certo número de vezes podendo reagir em uma destas colisões (SCHOFIELD; 1980).

Tanto Olah, quanto Schofield concordam na existência de dois intermediários. Entretanto, a diferença fundamental entre essas duas propostas está na natureza do primeiro intermediário. Para Olah, este intermediário seria um complexo do tipo π , com interações fracas, mas definidas entre o substrato aromático e o íon NO_2^+ , enquanto Schofield sugeriu a formação de um encontro entre pares, onde o íon NO_2^+ não apresenta qualquer interação ligante com o anel aromático, sendo mantido próximo ao substrato aromático apenas pela estrutura do solvente (OLAH *et al.*, 1989).

III.1.3.5) Mecanismo de Perrin e Kochi:

Todos os mecanismos discutidos acima tratam a nitração aromática como um sistema clássico, no qual os elétrons movimentam-se aos pares, com todos os intermediários possuindo número par de elétrons. Kenner e Weiss apresentaram um mecanismo pela primeira vez na década de 40 (KENNER, 1945 *apud* CARDOSO e CARNEIRO, 2001; WEISS, 1946 *apud* CARDOSO e CARNEIRO, 2001) baseado na transferência de elétrons entre o anel aromático e o eletrófilo.

O trabalho de Perrin baseou-se nos potenciais de oxidação anódica do NO₂ e dos substratos aromáticos. Como os potenciais de oxidação de substratos ativados (naftaleno, anisol, mesitileno e o-xileno) eram menores do que o potencial de oxidação do NO₂ (1,8 V), a transferência de elétrons destas espécies aromáticas para o NO₂⁺ deveria ser exotérmica e, portanto, favorável (PERRIN, 1977 *apud* CARDOSO e CARNEIRO, 2001). Este fato somado a observação de que a nitração eletroquímica obtinha como produto a mesma mistura obtida na nitração em meio ácido, levou Perrin a concluir que as nitrações aromáticas deveriam envolver transferência de elétrons, conforme a equação abaixo.



Em uma série de trabalhos sobre nitração aromática usando espécies do tipo NO₂Y, onde Y= OH⁻, OAc⁻, NO₃⁻, Cl⁻, Py e C(NO₂)₃⁻, como agentes nitrantes, Kochi e colaboradores (FUKUZUMI e KOCHI, 1981 *apud* CARDOSO e CARNEIRO, 2001; KOCHI, 1992) observaram o aparecimento de bandas de absorção imediatamente após a mistura da espécie aromática com o portador do íon NO₂⁺, mesmo para os casos de substratos aromáticos desativados. Tais bandas são provenientes da formação de um complexo do tipo doador-aceptor de elétrons entre o agente nitrante, deficiente de elétrons, e o substrato aromático, doador de elétrons. Este complexo doador-aceptor é colorido e conhecido como complexo de transferência de carga (FUKUZUMI e KOCHI, 1981 *apud* CARDOSO e CARNEIRO, 2001; KOCHI, 1992).

Baseado nestes resultados, a Figura III.10 mostra uma proposta mecanística apresentada por Kochi (KOCHI, 1992). Pode-se observar que a etapa (1) corresponde à formação de um complexo do tipo doador-aceptor. Tal complexo é excitado fotoquimicamente na banda de transferência de carga etapa (2), promovendo a transferência de elétrons. Na etapa (3), o produto formado sofre rápido rearranjo, dando origem ao íon radical ArH⁺ e ao radical NO₂[•]. Estes, ao se colapsarem, darão origem ao íon arênio, como é mostrado na etapa (4). Na última etapa (5) ocorre a perda do próton, tendo como resultado final a formação do produto de nitração.

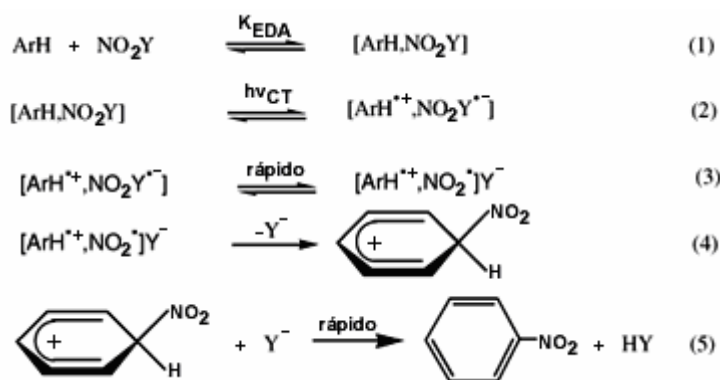


Figura III.10- Mecanismo de Transferência de elétrons proposto por Kochi para a reação de nitração aromática.

Neste mecanismo, a formação do par iônico $[\text{ArH}^{\bullet+}, \text{NO}_2^{\bullet}\text{Y}^-]$ descrita na etapa (2) é considerada a etapa determinante da velocidade da reação. Dessa forma, a reatividade do substrato aromático seria determinada por esta etapa. Por outro lado, a etapa (4), onde ocorre o colapso do par iônico seria responsável pela seletividade posicional no mecanismo de transferência de elétrons. Então, conclui-se que a reatividade e seletividade posicional seriam determinadas em etapas distintas. Pode-se dizer que os átomos de carbono do anel com maiores densidades de spins seriam aqueles com maior probabilidade de substituição, já que a posição seria selecionada em uma etapa de colapso entre radicais. Apesar de que uma análise qualitativa dos orbitais de fronteira do cátion radical do benzeno ou de benzenos substituídos indicaria as posições de maiores densidades de spins (FUZUKUMI e KOCHI, 1981 *apud* CARDOSO e CARNEIRO, 2001; TAKESHITA, 1994 *apud* CARDOSO e CARNEIRO, 2001; RAGHAVACHARI *et al*, 1983 *apud* CARDOSO e CARNEIRO, 2001), na realidade as diferenças entre densidades de spins nos diferentes carbonos são muito pequenas e não justificam os produtos observados.

III.1.3.6) Discussão sobre os Mecanismos:

Dentre os trabalhos publicados, as propostas de Ingold-Hughes, Olah, Schofield, Perrin e Kochi sugerem que a nitração aromática se processa com a formação de um íon arênio intermediário, responsável pela seletividade posicional em substratos aromáticos ativados ou desativados (CARDOSO e CARNEIRO, 2001).

Ao contrário da proposta de Ingold-Hughes, onde o íon arênio seria o único intermediário formado, as demais hipóteses propõem a formação de um intermediário inicial, cuja estrutura constitui-se na principal divergência entre as diferentes propostas. Olah considera que este intermediário seria um complexo do tipo π , com efetiva interação entre o eletrófilo e a nuvem π do substrato aromático, enquanto que para Schofield este intermediário seria um encontro entre pares, não existindo interação específica entre o substrato e o eletrófilo, os quais seriam mantidos próximos devido à ação do solvente (CARDOSO e CARNEIRO, 2001).

Por sua vez, Kochi sugere que o primeiro intermediário seja um complexo do tipo doador-aceptor de elétrons no qual ocorre transferência de elétrons do substrato aromático para o íon NO_2^+ , com posterior colapso entre os dois radicais, levando ao íon arênio. A hipótese de transferência de elétrons, entretanto, é fortemente rechaçada por Ebersson, que usa argumentos cinéticos e termodinâmicos para mostrar que o processo de transferência de elétrons na nitração aromática é inviável (CARDOSO e CARNEIRO, 2001).

Dessa forma, apesar da grande quantidade de estudos acerca da reação de Nitração aromática, ainda não se tem um conhecimento preciso do seu mecanismo. Na literatura ainda não existe um trabalho que proponha um mecanismo que seja conclusivo, definitivo para esta reação.

III.1.4) Influência das variáveis de processo:

A compreensão de um determinado processo depende do conhecimento da influência das suas variáveis de operação. Nos sistemas heterogêneos, que apresentam maior complexidade que os homogêneos, nem sempre é possível isolar o efeito de uma variável sobre um dos mecanismos presentes devido às interações múltiplas entre os fenômenos envolvidos, sendo necessário o emprego de ferramentas para auxiliar nestes estudos, como por exemplo, o planejamento de experimentos.

Dentre as principais variáveis de operação para a nitração, pode-se citar como exemplos: temperatura, composição do ácido misto, razão aromático/ácido nítrico, área

interfacial e agitação. Cada uma destas variáveis será apresentada com informações gerais obtidas da literatura. (QUADROS, 2004).

III.1.4.1) Temperatura:

Os Processos de nitração, na grande maioria, são reações exotérmicas e a temperatura influencia diretamente o curso da reação.

A elevação da temperatura pode gerar:

- Aumento na velocidade da reação de nitração, com obtenção de maior quantidade de produtos nitrados e subprodutos, principalmente compostos polinitrados, devido a grande influência sobre os parâmetros cinéticos (QUADROS, 2004). O aumento excessivo da temperatura pode provocar reações inesperadas com conseqüências catastróficas, sendo essencial um rigoroso controle da temperatura, não permitindo que a mesma exceda temperaturas acima de 120-140°C (HEPWORTH *et al.*, 2002).
- Aumento da solubilidade (SCHIEFFERLE *et al.*, 1976 *apud* QUADROS, 2004) e da difusividade do reagente aromático na fase aquosa (WILKE e CHANG, 1995 *apud* QUADROS, 2004; PERKINS e GEANKOPLIS, 1969 *apud* QUADROS, 2004; COX E STRACHAN, 1972 *apud* QUADROS, 2004; CHAPMAN e STRACHAN, 1976 *apud* QUADROS, 2004).
- Diminuição de propriedades como viscosidade, massa volumétrica, tensão superficial e tensão interfacial, que influenciam na transferência de massa entre as duas fases líquidas (ZALDIVAR *et al.*, 1996; VAN-WOEZIK e WESTERTERP, 2000).
- Retardo no equilíbrio de formação do íon nitrônio por dissociação do HNO₃, situação que conduz à diminuição do mesmo em solução, o que é de todo desfavorável a reação de nitração (HANSON *et al.*, 1971 *apud* QUADROS, 2004; EDWARDS e FAWCETT, 1994 *apud* QUADROS, 2004; MARZIANO *et al.*, 1998 *apud* QUADROS, 2004).

III.1.4.2) Composição do ácido misto:

A composição do ácido misto interfere na velocidade da reação de nitração, nas propriedades de transporte dos compostos aromáticos, na viscosidade e massa volumétrica das fases, na dissociação do ácido nítrico, dentre outras.

Avaliando-se cada um dos constituintes do ácido misto pode-se buscar uma proporção ideal desta mistura nitrante.

Com relação ao Ácido Sulfúrico:

- A concentração do ácido sulfúrico utilizada na composição do ácido misto é um fator determinante na velocidade de nitração aromática. A alteração dessa concentração pode ditar a mudança de velocidade da reação de lenta para extremamente rápida (COX e STRACHAN, 1972b *apud* QUADROS, 2004).
- A solubilidade e a difusividade diminuem com a concentração do H_2SO_4 (HANSON e ISMAIL, 1975 *apud* QUADROS, 2004; SCHIEFFERLE *et al*, 1976 *apud* QUADROS, 2004). Para o CloroBenzeno, a solubilidade em ácido sulfúrico apresenta um mínimo a 25°C, quando a concentração de H_2SO_4 é próxima de 50% molar (ZALDIVAR *et al*, 1996).

Com relação ao Ácido Nítrico:

- Concentrações elevadas do ácido nítrico contribuem para a acidez total do sistema, e dessa forma para a cinética da reação (STRACHAN, 1976 *apud* QUADROS, 2004; KANHERE e CHANDALIA, 1981 *apud* QUADROS, 2004).
- Para garantir 100% de dissociação do HNO_3 presente no ácido misto no íon nitrônio, este deve estar presente na concentração máxima de 3% em peso na composição do ácido misto (GUENKEL *et al*, 1994 *apud* QUADROS, 2004).

- A solubilidade e a difusividade aumentam com a concentração do HNO_3 (HANSON e ISMAIL, 1975 *apud* QUADROS, 2004; SCHIEFFERLE *et al*, 1976 *apud* QUADROS, 2004).

Além disso, o aumento da acidez do sistema conduz a um aumento da massa volumétrica e da viscosidade de ambas as fases o que, analogamente a temperatura, influencia o coeficiente de transferência de massa e a área interfacial do sistema (CALDERBANK e MOO-YOUNG, 1961 *apud* QUADROS, 2004; VAN-WOEZIK e WESTERTERP, 2000).

Portanto, a composição do ácido deve ser tal que assegure o mais completamente possível à dissociação do HNO_3 , e deve possuir uma concentração em H_2SO_4 que permita essa dissociação e favoreça uma reação rápida.

III.1.4.3) Relação molar Aromático/Ácido Nítrico:

A utilização de excesso molar de composto aromático em relação ao ácido nítrico, face ao estequiometricamente necessário, é prática comum nos processos industriais (ALEXANDERSON *et al*, 1977 *apud* QUADROS, 2004; GUENKEL *et al*, 1994 *apud* QUADROS, 2004; GILLIS *et al*, 2003). Tal excesso, na maioria das aplicações, situa-se entre 10-15%, mas pode ascender em alguns casos aos 50% (HERMANN e GEBAUER, 1998; GILLIS *et al*, 2003).

Uma das justificativas encontradas para a utilização de excesso de aromático é que este garante a utilização de todo HNO_3 presente no ácido misto, evitando dessa forma a acumulação no processo (ALEXANDERSON *et al*, 1997 *apud* QUADROS, 2004). De fato, o acúmulo de HNO_3 no processo, ou seja, caso não fosse removido na etapa de reconcentração de ácido sulfúrico, daria origem a reações secundárias indesejadas e poderia levar ao descontrole do processo e ao risco de explosão (WISS *et al*, 1995).

III.1.4.4) Área Interfacial e Agitação:

A reação de nitração líquido-líquido heterogênea é extremamente dependente da área interfacial efetiva disponível no sistema reacional. O aumento da área interfacial favorece a transferência de massa entre as fases, o que pode resultar numa importante redução dos produtos secundários da nitração (QUADROS, 2004).

Desde os primeiros estudos percebeu-se que a velocidade de agitação possuía um efeito favorável ao aumento da velocidade de nitração (MCKINLEY e WHITE, 1944 *apud* QUADROS, 2004; BIGGS e WHITE, 1956 *apud* QUADROS, 2004; COX E STRACHAN, 1972b *apud* QUADROS, 2004; GILES *et al*, 1976 *apud* QUADROS, 2004). Como a reação de nitração é limitada difusionalmente, vários pesquisadores tentaram utilizar elevadas velocidades de agitação de forma a maximizar a área interfacial disponível nos sistemas reacionais (HANSON *et al*, 1966 *apud* QUADROS, 2004; HANSON *et al*, 1971 *apud* QUADROS, 2004). Em reatores agitados, a área interfacial é essencialmente função da velocidade de agitação e da fração de fase dispersa, ou da razão volumétrica entre fases (ZALDIVAR *et al*, 1996; VAN-WOEZIK e WESTERTERP, 2000; QUADROS e BAPTISTA, 2003). Contudo, é também intrinsecamente dependente de um grande número de propriedades físicas e de variáveis operacionais (ECKERT *et al*, 1985 *apud* QUADROS, 2004).

III.1.5) Periculosidade da reação de Nitração de compostos Aromáticos:

Todos os compostos aromáticos nitrados apresentam, certas características explosivas. Reações de nitração já foram identificadas como a origem de vários acidentes. As explosões ocorrem como consequência de alguns dos fatores abaixo:

1- Agitação insuficiente:

Caso a mistura reacional não esteja sendo agitada durante a adição do reagente, haverá a formação de duas fases líquidas, que irão apresentar uma limitada área interfacial de contato. Conseqüentemente, a temperatura também não estará uniformemente distribuída e a reação poderá ocorrer apenas localmente com um crescimento significativo da temperatura naquela determinada área. Quando se inicia a

agitação, a taxa de reação se torna extremamente elevada levando a explosão. Defeitos no agitador ou uma velocidade de agitação inapropriada já foram citados como as causas de muitos acidentes como, por exemplo, durante a síntese de dinitrobenzeno a partir do mononitrobenzeno.

2- Falha no sistema de resfriamento:

Após uma falha no sistema de resfriamento, a temperatura aumenta, provocando um aumento na velocidade da reação. Em temperaturas elevadas, ocorre a decomposição da mistura reacional culminando na formação de gases e vapores. O sistema de resfriamento pode também se tornar ineficaz se a transferência de calor na parede diminuir devido a formação de incrustações.

3- Substâncias presentes em quantidades inadequadas:

Se a concentração do composto aromático que será nitrado é muito elevada, a reação ocorrerá muito rapidamente e poderá levar a explosão. Por outro lado, se a concentração do ácido for muito elevada, a formação de compostos di ou tri nitrados pode ocorrer, como também a formação de compostos intermediários instáveis.

4- Atmosfera Gasosa Explosiva:

Uma fase gasosa explosiva pode ser formada, mesmo na ausência de ar, por vapores de ácido nítrico, tetróxido de dinitrogênio e compostos orgânicos voláteis na mistura reacional. Tal mistura gasosa deve ser facilmente inflamada, até mesmo em baixas temperaturas.

Para evitar incidentes, o rotor, o sistema de resfriamento e os medidores da alimentação devem ser controlados e monitorados durante a reação e deve ser realizada a manutenção regularmente dos equipamentos. Para as reações de nitração, os reatores são construídos de aço inoxidável altamente polido. Reatores e agitadores devem ser cuidadosamente projetados para evitar zonas mortas e fricção, com ocasionais depósitos nas paredes de compostos nitrados explosivos.

Apesar de todo conhecimento acerca da reação de nitração e de todas as tentativas de projetar e operar de forma segura, acidentes ainda acontecem. Como o potencial energético é usualmente muito elevado, as explosões terão conseqüências catastróficas em um processo em batelada ou semi-batelada. O processo contínuo é o mais aconselhável para reduzir os riscos por reduzir drasticamente o volume reacional para uma dada capacidade produtiva.

III.2) Nitração do MonoCloroBenzeno:

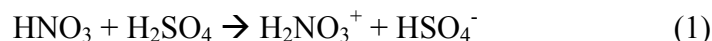
III.2.1) Mecanismo:

Dos trabalhos revistos no item II.3, podem-se supor duas propostas básicas para o mecanismo de nitração aromática. Na primeira, o mecanismo é tratado como uma adição do íon NO_2^+ ao anel aromático, passando por dois estados de transição, um que seleciona o substrato e outro que seleciona a posição (CARDOSO e CARNEIRO, 2001).

Na segunda, ocorreria inicialmente transferência de elétrons da espécie aromática para o íon NO_2^+ , com posterior colapso entre os radicais. Aparentemente o mecanismo polar é predominante nas espécies menos reativas, enquanto o mecanismo de transferência de elétrons seria a via principal para as espécies mais reativas (CARDOSO e CARNEIRO, 2001).

A solução deste problema não parece fácil. Então, optou-se por propor o mecanismo para a Nitração do MonoCloroBenzeno utilizando a sugestão de Ingold-Hughes, apesar de aparentemente não ser a mais correta, por questões de simplicidade. Para Ingold-Hughes, o íon arênio seria o único intermediário formado responsável pela seletividade posicional em substratos aromáticos ativados ou desativados.

As quatro etapas sugeridas por Ingold-Hughes seriam as seguintes:



A remoção de água favorece a reação de nitração pelo deslocamento do equilíbrio para a direita. No caso da mistura sulfonítrica, o ácido sulfúrico efetua esta remoção, sendo característico o poder de desidratação do ácido sulfúrico. Pode-se usar a seguinte equação (GROGGINS, 1958):

$$\text{Poder de deslocamento do ácido sulfúrico} = \frac{\% \text{ de } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ no sistema reacional}}{\text{Água presente nos reagentes} + \text{água formada}}$$

III.2.2) Aplicação:

Os Nitrocompostos podem ser encontrados em um amplo leque de processos industriais, como citado no item I.3, sejam como intermediários ou produtos finais.

Os intermediários são as pedras fundamentais com que se constroem os corantes, os medicamentos, os plásticos, as borrachas e as fibras sintéticas. Dessa forma, a produção dos intermediários, de forma econômica e pura, é o próprio fundamento das indústrias de processos químicos orgânicos, e qualquer redução que se tenha observado no custo dos produtos acabados se deve, em grande parte, à diminuição do custo de fabricação dos intermediários puros.

O isômero *p*-Nitroclorobenzeno é um produto químico básico que é utilizado como intermediário em vários setores da cadeia produtiva. O *p*-nitroclorobenzeno é empregado nos primeiros passos dos processos produtivos dos seguintes compostos (SROUR, 1996):

- . 4-NitroFenol
- . 4-AminoDifenilAmina
- . 4-NitroAnilina
- . 2,4-DinitroCloroBenzeno
- . 4-CloroAnilina
- . Ácido CloroNitroBenzenoSulfônico
- . *p*-Fluoranilina
- . Difenil Éteres substituídos
- . 2-amino-5-CloroBenzofenona
- . 4-aminofenol

A utilização do *p*-NitroCloroBenzeno por setores da economia pode ser dividida da seguinte forma (SROUR, 1996):

- . Farmacêutico (32%)
- . Indústria de Plásticos e Borrachas (27%)
- . Defensivos Agrícolas (15%)
- . Corantes e Pigmentos (26%)

Na indústria, muito poucos grupos nitro aparecem no produto final, sendo usual a redução destes radicais às aminas, muito mais reativas, ou sujeição a outras modificações. A nitração, porém, é com frequência o passo inicial de entrada no anel aromático, seja do benzeno ou de outros anéis mais complicados.

O grupo amino é um grupo muito importante para os corantes, pois é um dos que se transformam no cromóforo azo ou um dos que são alquilados. O radical amino é também um dos principais auxocromos. Usualmente, é feito pela redução de um derivado nitrado.

A Figura III.11 exemplifica a utilização do *p*-NitrocloroBenzeno como intermediário na produção de Paracetamol e de corantes.

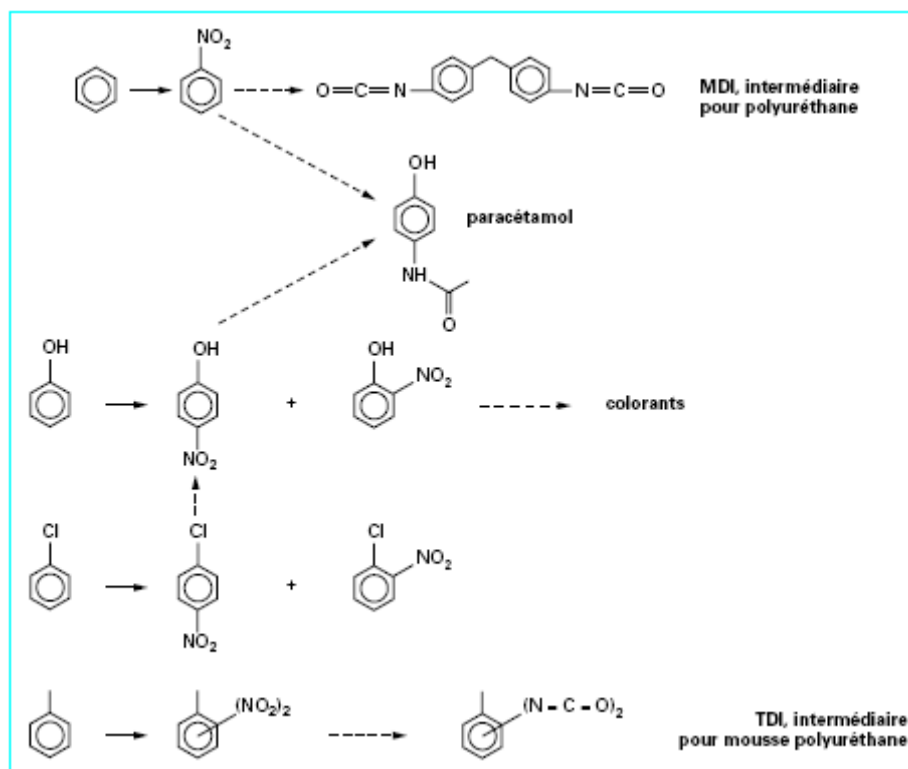
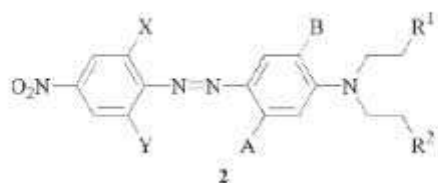


Figura III.11 –Redução do *p*-NitrocloroBenzeno a *p*-NitroAnilina, que é utilizada como intermediário na produção de Paracetamol e de Corantes azo.

Os corantes azóicos representam o maior grupo dos corantes dispersos por dois motivos (HUNGER, 2003):

- Extraordinária facilidade na qual um grande número de combinações moleculares pode ser gerado, apenas pela variação do grupo diazo e o componente de acoplamento;
- Processo simples de produção.

De todas as classes de corantes azóicos dispersos, os corantes monoazo são os que apresentam maior importância econômica. Os produtos desta classe são usualmente, representados pela figura III.12, na qual a *p*-nitroanilina e seus derivados substituídos constituem o componente diazo (HUNGER, 2003).



X, Y = H, Cl, Br, CN, NO₂, CH₂SO₂

A = H, CH₃, Cl, NHCOR

B = H, CH₂O, C₂H₅O, Cl

R¹, R² = H, CN, OH, OCOR, COOR, aryl (R = alkyl)

Figura III.12- Corante monoazo, onde a *p*-nitroanilina (substituída ou não), constitui o componente diazo.

Através da análise das figuras III.13 e III.14, pode-se observar que a *p*-nitroanilina, que é obtida através da redução de *p*-nitroclorobenzeno, é utilizada como intermediário na produção de corante azóicos como o Acid Black 1, Vermelho Para, dentre outros.

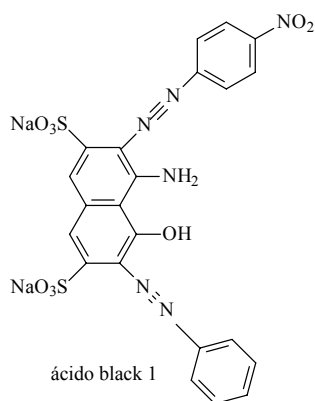


Figura III.13 - Corante Acid Black 1.

O corante da figura III.13 é obtido pela acoplagem com o íon diazônio da *p*-nitroanilina, em uma solução ligeiramente ácida. Só então é adicionada a outra solução, alcalina, com o íon diazônio da anilina.

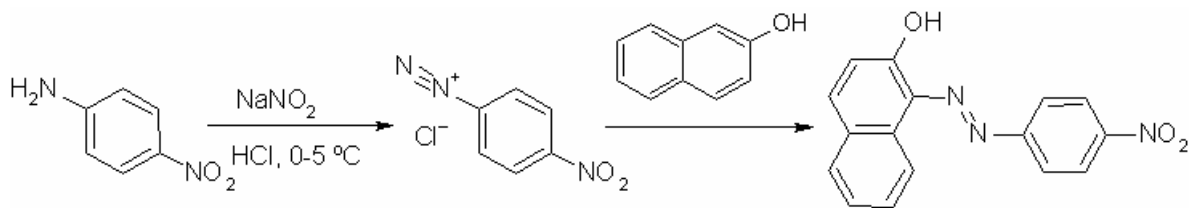


Figura III.14- Corante “vermelho para”, o primeiro corante azóico.

III.2.3) Relação *Para/Orto*:

III.2.3.1) Reatividade na substituição aromática eletrofílica:

Os substituintes de um anel benzênico influenciam o curso da reação de substituição eletrofílica de duas formas (HEPWORTH *et al.*, 2002):

- Afetam a reatividade da molécula;
- Controlam a orientação do ataque, decidindo qual isômero será formado.

Como a etapa determinante da velocidade na reação de nitração é o ataque do anel aromático nucleofílico sobre o eletrófilo positivamente carregado, um substituinte que aumente a densidade eletrônica do anel favorece a reação, pois provoca um aumento de sua nucleofilicidade. Quanto maior a nucleofilicidade, maior a velocidade de ataque ao eletrófilo e, conseqüentemente, maior a velocidade da reação (MCMURRY, 2005).

Portanto, substituintes que são capazes de doar elétrons ao anel irão aumentar a velocidade da substituição eletrofílica, enquanto que substituintes que sugam elétrons do anel diminuem a velocidade desta reação (MCMURRY, 2005).

Existem duas formas pelas quais os substituintes podem doar ou sacar elétrons de um anel benzênico: Efeito Indutivo ou por ressonância (MCMURRY, 2005).

III.2.3.1.1) Doação e retirada por efeito indutivo:

O único tipo de ligação possível para um substituinte do anel é a ligação sigma. É este o tipo de ligação entre o hidrogênio e o carbono, no benzeno. Nesta ligação, um par eletrônico é compartilhado entre o carbono e seu ligante. Este par de elétrons, entretanto, pode ser mais facilmente atraído por uma das partes. Se os elétrons de uma ligação com um determinado substituinte (como, por exemplo, o substituinte Z na figura III.15) puderem ser mais facilmente atraídos pelo anel do que os elétrons de uma ligação com o hidrogênio, diz-se que este substituinte é um doador eletrônico indutivo. Se, entretanto, os elétrons de uma ligação sigma com um determinado substituinte forem menos atraídos pelo anel (como, por exemplo, o substituinte Y na figura III.15), comparados aos elétrons de uma ligação sigma com o hidrogênio, este substituinte é um retirador eletrônico indutivo (MCMURRY, 2005).

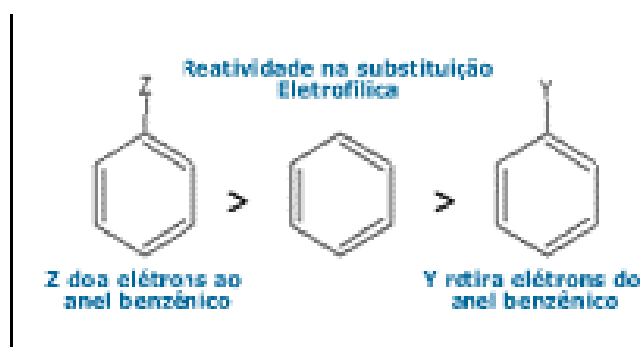


Figura III.15 – Efeito indutivo provocado por um substituinte.

Este comportamento está, em geral, associado com a eletronegatividade do grupo substituinte (MCMURRY, 2005).

III.2.3.1.2) Doação e retirada por Ressonância:

Quando o substituinte possui, sobre o átomo diretamente ligado ao anel benzênico, um par de elétrons não ligantes, estes elétrons podem ser deslocalizados para o anel, através da sobreposição de orbitais *p* (ver figura III.16). Tais substituintes são chamados de doadores eletrônicos por ressonância (MCMURRY, 2005).

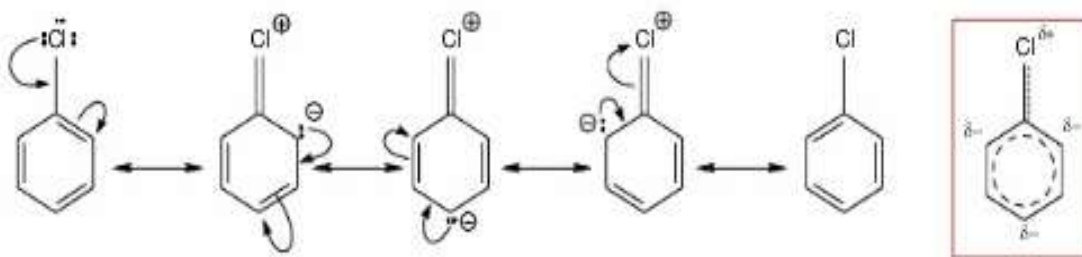


Figura III.16 – Estruturas de ressonância do CloroBenzeno.

Muitos grupos exibem ambos os fenômenos: indutivo e por ressonância. Na hora de julgar qual vai ser o efeito global sobre a reatividade, é necessário levar em conta ambas as contribuições (MCMURRY, 2005), sendo o efeito de ressonância de maior influência.

Uma característica comum de todos os grupos ativadores é que estes doam elétrons ao anel aromático e, portanto, estabilizam o intermediário carbocátion, acelerando a sua formação. Os grupos hidroxila, alcoxila e amino são ativadores porque o forte efeito de ressonância doador de elétrons supera o fraco efeito indutivo retirador de elétrons. Os grupos alquila são ativadores por causa do efeito indutivo de doar elétrons (MCMURRY, 2005).

Uma característica comum de todos os grupos desativadores é que estes retiram elétrons do anel aromático e, assim, desestabilizam o intermediário carbocátion, desacelerando sua formação. Os grupos nitro, carbonila e ciano são desativadores em consequência de ambos os efeitos, indutivo e de ressonância poderem retirar elétrons do anel. Os halogênios são desativadores devido ao seu forte efeito indutivo de retirar elétrons que supera o fraco efeito de ressonância de doar elétrons (MCMURRY, 2005).

A tabela III.2 resume os principais efeitos de alguns substituintes do benzeno na reatividade frente à substituição eletrofílica.

Tabela III.2- Principais efeitos de alguns substituintes do benzeno na reatividade frente à substituição eletrofílica.

ativantes fortes	ativantes moderados	ativantes fracos	desativantes fracos	desativantes moderados	desativantes fortes
-NH ₂	-NHC(O)R	-R	-F	-C(O)H	- ⁺ NH ₃
-NHR	-OC(O)R	-Ar	-Cl	-C(O)R	- ⁺ NH ₂ R
-NR ₂		-CH=CR ₂	-Br	-C(O)OR	- ⁺ NR ₃
-OH			-I	-C(O)OH	- ⁺ NH ₂ R
-OR				-C(O)Cl	-NO ₂
					-CN
					-SO ₃ H

III.2.3.2) Efeito dos substituintes na reação de substituição aromática:

A presença de substituintes no anel benzênico exerce um forte efeito sobre a sua reatividade, isto é, sobre a velocidade da reação de substituição eletrofílica. Além disso, estes substituintes também influenciam na orientação da substituição, ou seja, algumas posições são privilegiadas, em detrimento de outras (MCMURRY, 2005).

A posição do ataque é determinada pelo substituinte já ligado ao anel. Tais substituintes podem ser divididos em dois grupos: orientadores *orto-para* ou orientadores *meta* (MCMURRY, 2005).

Todos os orientadores *orto-para* possuem um par de elétrons não ligante no átomo diretamente ligado ao anel (com exceção de grupos alquilas, arilas e vinilas) (MCMURRY, 2005).

Todos os orientadores *meta* possuem uma carga positiva (ou uma carga parcial positiva) sobre o átomo ligado diretamente ao anel (MCMURRY, 2005).

Para entender a origem desta orientação seletiva, devemos olhar para a estabilidade do intermediário carbocátion formado na primeira etapa da reação. Esta etapa é a etapa determinante da velocidade. Este é o passo fundamental para a

compreensão da orientação da reatividade. Quanto mais estável for o intermediário, menor será a energia necessária para obtê-lo (MCMURRY, 2005).

Um grupo doador de elétrons (como o -Cl), por exemplo, irá tornar estável os carbocátions onde a carga positiva, em uma das formas de ressonância, encontra-se sobre o carbono do anel ligado a este grupo. Isto só ocorre quando o eletrófilo se liga nas posições *orto* e *para*, como ilustra a figura abaixo (MCMURRY, 2005).

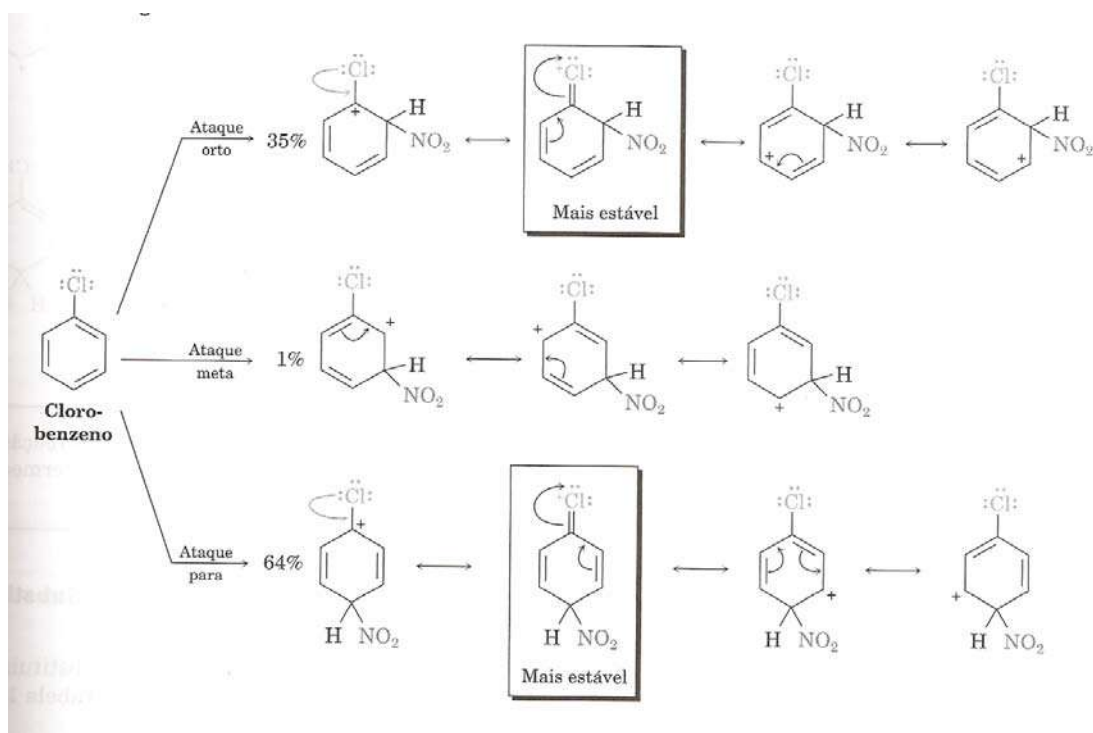


Figura III.17 – Intermediários carbocátions na reação de nitração do clorobenzeno.

Pode-se observar, pela figura III.17, que os intermediários *Orto* e *Para* são mais estáveis que o intermediário *meta* por causa da doação do par de elétrons isolado do halogênio. Isto significa que, qualquer substituinte que seja doador de elétrons de forma indutiva ou por ressonância - é um orientador *orto-para*. (MCMURRY, 2005).

A Tabela III.3 exemplifica a relação entre os isômeros *Orto*, *meta* e *para* de compostos benzênicos monosubstituídos. Pode-se observar que para o caso da nitração do Clorobenzeno, a relação esperada entre os compostos *Orto* e *Para* em % é de 35 e 64

respectivamente. E a razão *Para/Orto* seria de aproximadamente 1,83 (MCMURRY, 2005).

Tabela III.3 – Orientação da Nitração de compostos benzênicos monossubstituídos a 25°C.

Grupamento Presente	Relação entre os diferentes isômeros obtidos (em %)		
	Orto	Meta	Para
Desativadores dirigentes Orto e Para			
F	13	1	86
Cl	35	1	64
Br	43	1	56
I	45	1	54
Ativadores dirigentes Orto e Para			
CH ₃	63	3	34
OH	50	0	50
NHCOCH ₃	19	2	79
Desativadores dirigentes Meta			
C(O)OC ₂ H ₅	28	66	6
COOH	22	76	2
NO ₂	7	91	2
N(CH ₃) ₃	2	87	11
COCH ₃	26	66	6
CN	17	81	2
CHO	19	72	9

III.2.4) Separação e Purificação do Produto:

A Nitração Heterogênea do Clorobenzeno pela mistura sulfonítrica (H₂SO₄ + HNO₃ + H₂O) proporciona como produtos uma mistura dos isômeros *Orto* e *Para*-NitroCloroBenzeno na proporção mencionada na tabela III.3.

A figura III.18 mostra o diagrama do processo de Nitração do Clorobenzeno. Nela, pode-se observar que após a etapa de reação, é necessário que se faça uma etapa de separação das duas fases imiscíveis. Então, a fase orgânica contendo os isômeros será separada da fase aquosa-ácida. A Fase orgânica segue para a etapa de purificação e a fase aquosa-ácida irá para uma etapa de recuperação do ácido sulfúrico (SPEIGHT, 2002).

Na etapa de purificação, deseja-se purificar a mistura dos isômeros contidos na fase orgânica. Tal purificação é realizada industrialmente por cristalização fracionada ou por lavagem com um álcali seguida de destilação (SPEIGHT, 2002).

A cristalização fracionada é um método de separação de uma mistura de sólidos solúveis baseado na diferença de solubilidade em um solvente adequado, normalmente se utiliza água, seguido de diminuição lenta da temperatura. O componente menos solúvel cristaliza primeiro, deixando os outros componentes em solução. Por controle da temperatura é por vezes possível retirar os componentes, um de cada vez. Dessa forma, o isômero *Para*-NitroCloroBenzeno por apresentar solubilidade em água a 20°C de 243 mg/L precipitará antes do isômero *Orto*-NitroCloroBenzeno que apresenta solubilidade em água a 20°C de 441 mg/L.

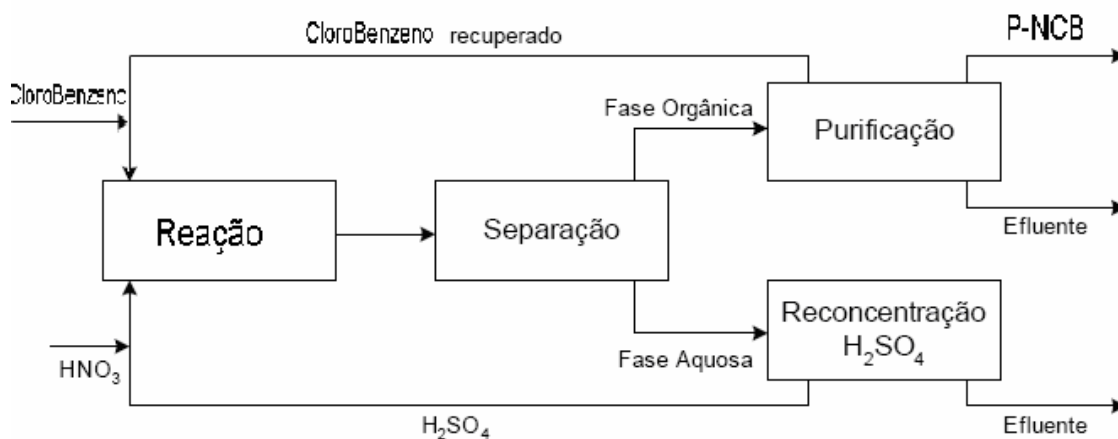


Figura III.18- Diagrama do processo de nitração do CloroBenzeno.

Capítulo IV- Metodologia

IV.1) Aspectos Gerais do Planejamento Experimental:

Experimentos são realizados para validar teorias e levantar hipóteses. Em todo trabalho de pesquisa experimental é importante planejar os experimentos, com o objetivo de serem reproduzidos sob condições controladas, obtendo-se resultados confiáveis. Um planejamento adequado permite, além do aprimoramento de processos, a redução da variabilidade de resultados, a redução do tempo de análise e dos custos envolvidos (MONTGOMERY, 2001).

O planejamento experimental tem sido uma ferramenta bastante utilizada em diversas áreas do conhecimento, pois trata-se de uma metodologia fundamentada em conceitos estatísticos que permite eficiência e economia no processo experimental.

É de extrema importância saber quais variáveis de processo apresentam influência sobre determinada resposta, se ocorre ou não interação entre as diversas variáveis e quais são os limites, superior e inferior de valores dessas variáveis. Dessa forma, o emprego da metodologia de planejamento experimental na análise dos dados obtidos permite que sejam obtidas conclusões objetivas e consistentes.

Um planejamento experimental elaborado de forma adequada proporciona os seguintes benefícios (WERKEMA,1996 *apud* MACEDO, 2007; BUTTON,2005 *apud* MACEDO, 2007; AMARAL, 1999 *apud* MACEDO, 2007):

- Estudo simultâneo de diversas variáveis, discretas ou contínuas, separando seus efeitos a cada experiência, de maneira programada e racional.
- Determinação da confiabilidade dos resultados.
- Realização da pesquisa em etapas, num processo interativo de acréscimo de novos ensaios.
- Seleção das variáveis que influenciam num processo com número reduzido de ensaios, sem prejuízo da qualidade de informação.
- Redução do tempo de trabalho.
- Representação do processo estudado através de expressões matemáticas.

- . Elaboração de conclusões a partir de resultados qualitativos.

Além disso, outra contribuição da utilização adequada do planejamento de experimentos seria a de minimização e controle do efeito de fatores não controláveis (erro experimental) (MACEDO, 2007).

IV.2) Etapas do Planejamento Experimental e análise de resultados:

Para a elaboração e utilização adequada do planejamento experimental e análise dos resultados obtidos, o seguinte procedimento é recomendado (MONTGOMERY, 2001):

1. Reconhecimento e definição do problema → É importante ter conhecimento da natureza e da extensão da informação para a solução do problema proposto (depende, em grande parte, da experiência já adquirida no estudo de processos semelhantes);

2. Escolha das variáveis (fatores de influência) e respectivas faixas de valores para avaliação e definição do nível específico empregado para cada ensaio → O conhecimento das variáveis escolhidas é uma combinação da compreensão teórica e da prática do pesquisador (conhecimento das variáveis em diversos níveis). É necessário investigar todas as variáveis consideradas importantes;

3. Escolha adequada da variável de resposta, garantindo a objetividade na análise dos resultados obtidos → O critério principal para essa escolha é de que o erro experimental de medida da variável de resposta seja mínimo, permitindo a análise estatística dos dados, com um número mínimo de réplicas;

4. Escolha do Planejamento Experimental → Envolve a quantidade de experimentos (número de réplicas), seqüência de execução dos ensaios e determinação da necessidade de aleatorização ou do uso de blocos. Ao escolher o planejamento experimental, o pesquisador reduz o número total de ensaios, e conseqüentemente o tempo e o custo da pesquisa;

5. Execução dos experimentos → Através do monitoramento e do controle nesta etapa é possível garantir a validade experimental;

6. Análise dos resultados → Nesta etapa podem ser usados métodos estatísticos, com o fim de garantir a confiabilidade e a validade dos resultados, estabelecendo conclusões objetivas e que o erro associado às conclusões estejam de acordo com grau de confiança previamente estabelecido. É importante lembrar que esses métodos não informam se uma determinada variável apresenta ou não um efeito em particular;

7. Elaboração das conclusões e recomendações → Permitirá que decisões sejam tomadas a respeito do processo em estudo. Uma documentação extensa, com o uso de gráficos e tabelas permite a apresentação dos dados obtidos e a análise realizada, assim como repetições do procedimento empregado, caso sejam necessárias.

IV.3) Seleção do Planejamento:

Para que os resultados obtidos de ensaios experimentais possam ser analisados através de métodos estatísticos, o planejamento experimental deve ser baseado numa metodologia também estatística. Dessa forma, será possível a elaboração de conclusões objetivas e a avaliação de erros experimentais que estejam afetando esses resultados. Existem três princípios básicos para a definição dos ensaios num planejamento experimental (MONTGOMERY, 2001): o uso de réplicas, da aleatorização e de blocos.

A réplica consiste na repetição das condições de processo de um ensaio em experimentos diferentes. Com esta técnica é possível obter uma estimativa do erro experimental nos resultados dos ensaios e se esses resultados são estatisticamente diferentes. Ela também permite verificar a influência do valor médio de um determinado parâmetro sobre o comportamento de um processo (MONTGOMERY, 2001). O ponto negativo é que quanto maior o número de réplicas, maior será o custo e o tempo gastos com o experimento (MACEDO, 2007).

A aleatorização ou randomização é um princípio puramente estatístico em que, a seqüência dos ensaios e a escolha dos materiais são aleatórias. Em um planejamento

experimental, tanto as variáveis estudadas, quanto os erros experimentais devem apresentar um caráter aleatório (BUTTON, 2005 *apud* MACEDO, 2007).

O uso do princípio dos blocos permite realizar-se a experimentação de forma mais homogênea e com uma maior precisão nas respostas, pois reduz e avalia a influência de variáveis incontroláveis e controláveis do experimento. (MONTGOMERY, 2001).

IV.4) Estratégia Inicial:

Todo planejamento experimental começa com uma série inicial de experimentos, com o objetivo de definir as variáveis e os níveis importantes. Os resultados devem ser analisados e modificações pertinentes devem ser feitas no planejamento experimental. A Figura IV.1 apresenta um resumo desta estratégia inicial.

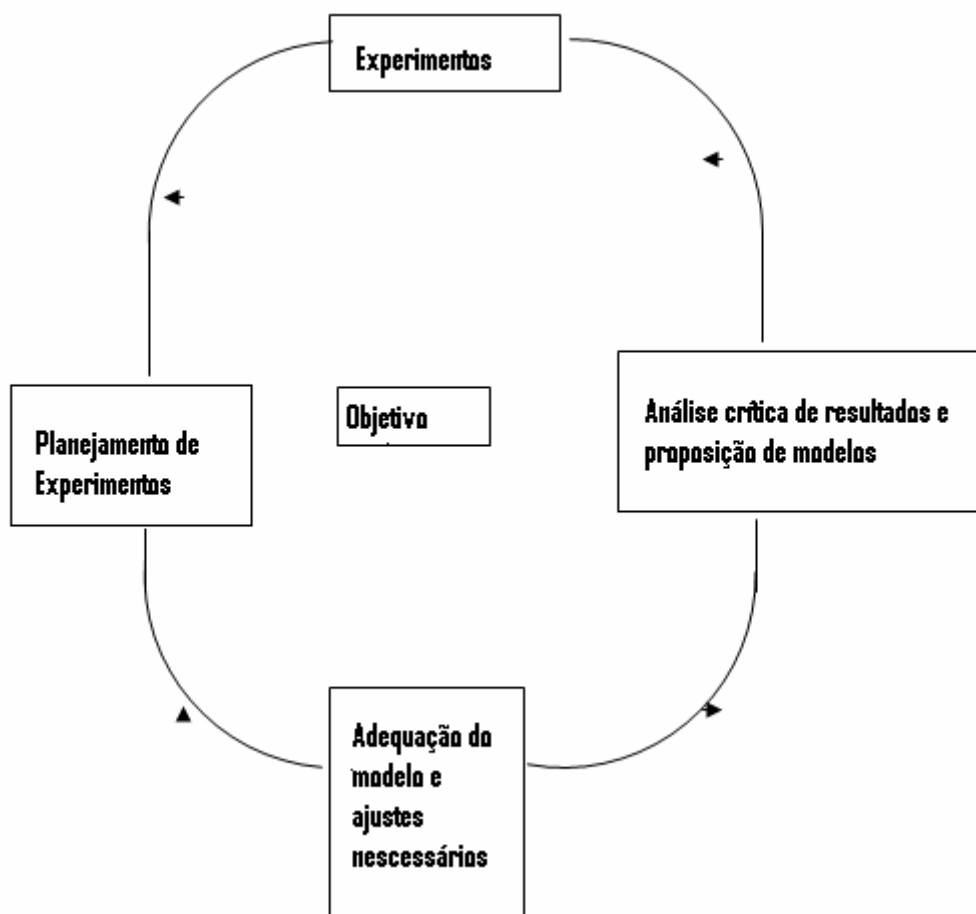


Figura IV.1 - Estratégia Inicial.

Antes de ser dado o início da realização dos experimentos, os objetivos e os critérios devem estar bem claros, de modo a dar condições para a escolha:

- Dos parâmetros envolvidos nos experimentos
- Da faixa de variação dos parâmetros selecionados
- Dos níveis escolhidos para cada parâmetro
- Das variáveis de resposta
- Do tipo de planejamento experimental utilizado.

Nessa etapa, há que se considerar também, o tamanho da amostra (número de réplicas), existência de pontos centrais e axiais, a seleção de uma ordem de realização dos experimentos e se há vantagem ou não em se fazer a blocagem dos experimentos. Os métodos estatísticos são usados para guiar uma tomada objetiva de decisão.

IV.5) Planejamento Fatorial:

O planejamento fatorial é utilizado no estudo dos efeitos de duas ou mais variáveis de influência e avalia o efeito destas na resposta ao mesmo tempo, sendo classificado como um método simultâneo ou multivariável. (MACEDO, 2007).

Os parâmetros são escolhidos e os experimentos são realizados para todas as combinações possíveis dos níveis de cada parâmetro selecionado. A interação entre duas ou mais variáveis ocorre quando o efeito de uma variável depende do nível das outras variáveis (MACEDO, 2007).

Em geral, os planejamentos fatoriais do tipo 2^a , onde **a** é o número de fatores e 2 é o número de níveis escolhidos são os mais comuns, apresentando como vantagem a realização de poucos ensaios. Entretanto, o ponto negativo deste tipo de planejamento é que com um número reduzido de níveis não é possível explorar de maneira completa uma grande região no espaço das variáveis. Por outro lado, podem ser observadas tendências importantes para a realização de investigações posteriores (MACEDO, 2007).

Nos planejamentos experimentais em que as variáveis são exploradas em 2 níveis é comum codificá-los usando sinais (+) e (-). A atribuição destes sinais permite ilustrar o planejamento sob forma de matrizes de planejamento (MACEDO, 2007).

IV.5.1) Planejamento Fatorial com Ponto Central

É importante verificar o comportamento da resposta em relação aos parâmetros. Uma possibilidade é que o comportamento seja linear. Outra possibilidade seria de uma determinada resposta melhorar quando um parâmetro é aumentado até certo ponto e depois diminuir o desempenho (Daniel, 2006 *apud* MACEDO, 2007). Em casos como esse, é recomendada a utilização de ponto central, ou seja, um tratamento que admite apenas os níveis médios de cada parâmetro, a fim de verificar se existe um comportamento diferente do linear, como representado na figura IV.2.

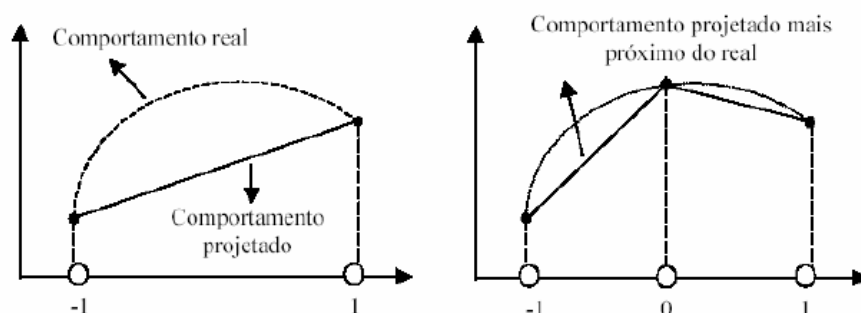


Figura IV.2- Comportamento projetado baseando-se nas observações disponíveis quando existe um comportamento não linear na resposta: (a) sem ponto central; (b) com ponto central.

Na primeira situação (Figura IV.2 (a)) foi detectado um comportamento linear, devido à presença de apenas dois pontos, enquanto na Figura IV.2(b), a presença de um ponto central caracteriza o comportamento não linear entre os níveis estudados.

IV.5.2) Planejamento Fatorial aplicado ao processo de Nitração do CloroBenzeno:

No presente trabalho, foi aplicado um planejamento fatorial de dois níveis, com quatro pontos centrais definidos conforme descrito na metodologia escolhida.

A escolha dos parâmetros e de suas faixas de estudo foi feita após a análise de alguns procedimentos aleatórios. A tabela IV.1 mostra os parâmetros estudados:

Tabela IV.1 – Parâmetros e faixas estudadas.

Parâmetros	Níveis	
	Baixo	Alto
Temperatura (K)	313	343
Tempo (min)	30	180
[HNO ₃ /PhCl]	1	4
[H ₂ SO ₄ /HNO ₃]	0,5	1,5

O planejamento fatorial é mostrado na Tabela IV.2 totalizando 20 experimentos, numa ordem que facilita a visualização do método empregado. Na prática os experimentos são feitos em ordem aleatória e os pontos centrais foram escolhidos para serem repetidos. Esta repetição permite a visualização de erros experimentais, bem como reforça os dados obtidos pela observação de reprodutibilidade.

Tabela IV.2 – Planejamento Fatorial para a Nitração do Clorobenzeno.

Reação	A: Temperatura Kelvin	B: Tempo Minutos	C: Razão Molar HNO ₃ /PhCl	D: Razão Molar H ₂ SO ₄ /HNO ₃
1	313	30	1.0	0.5
2	313	30	1.0	1.5
3	313	30	4.0	0.5
4	313	30	4.0	1.5
5	313	180	1.0	0.5
6	313	180	1.0	1.5
7	313	180	4.0	0.5
8	313	180	4.0	1.5
9	343	30	1.0	0.5
10	343	30	1.0	1.5
11	343	30	4.0	0.5
12	343	30	4.0	1.5

Reação	A: Temperatura Kelvin	B: Tempo Minutos	C: Razão Molar HNO ₃ /PhCl	D: Razão Molar H ₂ SO ₄ /HNO ₃
13	343	180	1.0	0.5
14	343	180	1.0	1.5
15	343	180	4.0	0.5
16	343	180	4.0	1.5
17	328	105	2.5	1.0
18	328	105	2.5	1.0
19	328	105	2.5	1.0
20	328	105	2.5	1.0

Capítulo V- Parte Experimental:

A parte experimental deste trabalho foi realizada pelo aluno bolsista de iniciação científica Leandro José de Barros Cardoso da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Abaixo, será detalhado o experimento de uma das reações, utilizado como base para o planejamento fatorial:

Em um balão tritubulado acoplado a um condensador de refluxo, imerso em banho de gelo, foi adicionado 4,5g de clorobenzeno. Adicionou-se, lentamente, com auxílio de um funil de adição a pressão constante, 9,6g de mistura sulfonítrica (35% HNO₃, 53% H₂SO₄, 12% H₂O). Após a adição desta mistura por um período de uma hora, aumentou-se a temperatura gradualmente até 40°C. Ao final de 3 horas de reação, colocou-se este meio reacional em 50ml de água com gelo. Filtrou-se o sólido obtido, lavou-se com água, com solução alcalina até a neutralidade e, novamente com água. Secou-se o sólido e procedeu-se a análise dos isômeros por HPLC.

Todas as reações foram feitas em banho termostático e sofreram tratamento posterior com mistura de água/gelo seguida de neutralização com NaHCO₃ a 10%. Os sólidos foram secos e pesados para cálculo do rendimento total da mistura de isômeros. Para a obtenção dos rendimentos parciais de cada isômero procedeu-se o preparo de amostras, a serem analisadas por HPLC, para a obtenção de curvas padrão, sendo calculadas as porcentagens através das áreas obtidas para cada isômero no seu valor determinado pelos seus padrões.

Capítulo VI- Resultados e Discussão

A Tabela VI.1 mostra as médias dos rendimentos total e de isômeros obtidas após análise por HPLC. De posse destes resultados, procedeu-se a análise estatística dos mesmos.

Tabela VI.1 – Rendimentos Totais e Parciais na Nitração do Clorobenzeno.

Reação	Rendimento Total	Rendimento Isômero <i>Para</i>	Rendimento Isômero <i>Orto</i>	Razão <i>Para/Orto</i>
1	34.80	71.73	27.54	2.6
2	57.99	77.18	21.92	3.5
3	61.25	75.33	23.54	3.2
4	63.62	87.99	11.80	7.4
5	41.12	57.83	41.97	1.4
6	78.29	68.46	31.54	2.2
7	70.76	72.13	27.87	2.6
8	72.50	82.58	17.42	4.7
9	38.32	62.39	33.02	1.9
10	62.72	82.82	16.02	5.2
11	60.91	91.24	7.68	11.9
12	87.83	39.43	59.62	0.7
13	41.16	75.4	24.14	3.1
14	67.29	75.47	24.23	3.1
15	79.07	86.79	12.17	7.1
16	92.10	33.08	66.02	0.5
17	84.96	88.13	11.68	7.5
18	89.42	93.07	6.66	14.0
19	84.06	82.97	16.22	5.1
20	80.86	74.11	25.71	2.9

Algumas observações importantes devem ser feitas:

- Deve-se observar que os rendimentos parciais são relativos e não absolutos, quer dizer, não estão levando em consideração o valor do rendimento total;
- Os pontos centrais 17 a 20, utilizados para o cálculo do erro, apresentam diferença aceitável para o rendimento total mas existe um erro acentuado nas reações 18 e 20 quanto aos valores dos rendimentos dos isômeros. Assim há a necessidade de uma avaliação mais criteriosa destes pontos, sendo possível que após análise particular de cada resultado possa haver a necessidade de abandono de algum valor para propiciar uma explicação e ajuste melhor do fenômeno em estudo.

Na tabela VI.2 são apresentados os erros calculados para o ponto central. Pode-se observar que os erros de rendimento total e rendimento do isômero *para* são aceitáveis e estão dentro do limite de 10%. No caso dos resultados do isômero *orto* e da análise da razão *para/orto*, os erros são muito altos e não mostram uma grande variabilidade dos resultados, não sendo confiáveis para um estudo mais aprofundado.

Tabela VI.2- Erros calculados para o ponto central.

Experimento	Rend. total	Rend. <i>Para</i>	<i>Rend. Orto</i>	Razão <i>Para/Orto</i>
17	84,96	88,13	11,68	7,5
18	89,42	93,07	6,66	14
19	84,06	82,97	16,22	5,1
20	80,86	74,11	25,71	2,9
Média	84,83	84,57	15,07	7,38
Desvio Padrão	3,53	8,1	8,1	4,8
Intervalo de Confiança	3,46	7,94	7,94	4,7
Erro	4,16	9,58	53,75	65,08

De posse destes valores se procedeu a análise fatorial (ANOVA) dos resultados, de forma isolada para cada resposta desejada. É importante ressaltar que nosso interesse está focado na obtenção seletiva do *p*-nitroclorobenzeno com o maior rendimento possível e a menor quantidade do contaminante *o*-nitroclorobenzeno. Sendo assim, optou-se por explorar os resultados confiáveis de rendimento total e isômero *para* e apenas correlacionar pontualmente com os dados de *orto* e razão *orto-para* de forma exploratória.

VI.1) Análise dos gráficos

Para que se entendam os resultados a serem apresentados será detalhado o que é possível obter de informação com cada tipo de gráfico fornecido pelo programa Design Expert:

OutLier T → Este gráfico mostra a disposição dos experimentos frente ao intervalo de confiança calculado pelo teste T de Student. Permite a verificação de um dos testes de diagnóstico, o intervalo de confiança, que pode mostrar possíveis erros sistemáticos na parte experimental.

Probabilidade Normal → Este gráfico tem a finalidade de identificar alterações no que tange a normalidade e a presença de observações atípicas. Na questão da normalidade, no gráfico a distribuição normal é representada por uma reta com inclinação de 45°. A verdadeira distribuição é representada em contraste com essa reta, de modo que quaisquer diferenças são mostradas como desvio da reta, tornando a identificação de diferenças bastante simples. Sobre as observações atípicas, pode-se dizer que trata-se da diferença substancial entre o valor real da variável dependente e o valor previsto. Casos em que tais valores são substancialmente diferentes são chamados de atípicos (HAIR *et al.*, 1998).

Resíduo *versus* Previsto → As características importantes que este gráfico permite avaliar são a adequação do modelo quanto à variância constante e à aditividade. Quanto à variância, caso a comparação deste gráfico com o gráfico nulo mostre um padrão consistente, a variância não será constante. Quando os termos de erro têm variância

crescente ou flutuante, diz-se que os dados são heteroscedásticos. A Figura VI.1 ilustra o gráfico nulo.

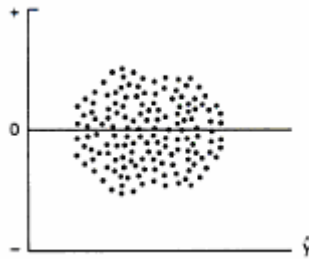


Figura VI.1- Gráfico Nulo

Quanto à aditividade, tal característica mostra se os valores estão distribuídos homogeneamente ou não em torno do zero.

Resíduo *versus* Corrida → Mostra se existem ou não erros experimentais, ou se existem variáveis não controladas que influenciaram nos experimentos.

Resíduo *versus* Parâmetros → Em regressão cada valor previsto é independente, ou seja, não podem ser seqüenciados por qualquer variável. Caso os resíduos sejam independentes, este gráfico mostrará que o padrão deverá parecer aleatório e semelhante ao gráfico nulo de resíduos. As violações serão identificadas por um padrão consistente nos resíduos (HAIR *et al.*, 1998).

Distância de Cook → Este gráfico exibe a influência do resíduo. Valores maiores ou iguais a 0,5 indicam a presença de observações influentes, que é uma observação que exerce uma influência desproporcional sobre um ou mais aspectos das estimativas de regressão. Essa influência pode ser baseada em valores extremos das variáveis independentes ou dependentes ou ambas. As observações influentes podem ser “boas”, reforçando o padrão dos demais dados, ou “ruins”, quando um único caso ou um pequeno conjunto de casos afeta excessivamente as estimativas (HAIR *et al.*, 1998).

Ressalta-se que quanto maior este resíduo (Valores maiores que 0,5), mais influente a observação será para o modelo.

Previsto *versus* Atual → O alinhamento dos pontos a reta de 45° indica um bom ajuste dos dados experimentais ao modelo ajustado.

Box-Cox → Este gráfico mostra se a transformação utilizada para os dados de resposta está dentro da faixa aconselhada, com menor resíduo. Além disso, indica a faixa de transformação que deve ser aplicada para a obtenção de um modelo melhor ajustado aos dados experimentais e um melhor valor intitulado “Best”.

Perturbação → Este gráfico mostra o tipo de influência de cada parâmetro, interferência positiva ou negativa na resposta, dentro da área estudada de cada um deles independentemente. A inclinação da reta mostra o quão acentuado ou não é esta influência.

Interações → Este gráfico mostra a existência ou não de interação entre dois parâmetros. Caso as retas sejam paralelas, significa que não há interação entre os parâmetros. Caso haja o cruzamento, há interação significativa entre estes parâmetros.

Cubo → Este gráfico mostra a variação do valor da resposta, devido a interação entre 3 parâmetros.

VI.2) Resultados da Análise Fatorial para o Rendimento Total da Mistura de Mononitroclorobenzenos:

Na Tabela VI.3 encontram-se os valores para a transformação linear na análise estatística ANOVA, utilizando o programa Design-Expert da Stat Ease, do modelo obtido para um intervalo de 95% de confiança.

A transformação linear foi escolhida, pois seguindo o Princípio de William de Occam, só se devem manipular os dados experimentais de resposta quando isto for absolutamente necessário para explicá-los. Quanto menos se transformar os dados, mais perto estaremos da realidade experimental.

Tabela VI.3- Análise Estatística ANOVA para a Transformação Linear do Rendimento Total na Reação de Nitração do Clorobenzeno.

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob > F	
Model	4517.11	15	301.14	24.13	0.0117	significant
A	1500.59	1	1500.59	120.24	0.0016	
B	1729.52	1	1729.52	138.59	0.0013	
C	350.16	1	350.16	28.06	0.0131	
D	150.49	1	150.49	12.06	0.0403	
AB	279.14	1	279.14	22.37	0.0179	
AC	0.089	1	0.089	7,09E+00	0.9382	
AD	42.28	1	42.28	3.39	0.1629	
BC	2.88	1	2.88	0.23	0.6637	
BD	185.57	1	185.57	14.87	0.0308	
CD	14.38	1	14.38	1.15	0.3617	
ABC	57.12	1	57.12	4.58	0.1219	
ABD	130.36	1	130.36	10.45	0.0481	
ACD	40.67	1	40.67	3.26	0.1688	
BCD	33.79	1	33.79	2.71	0.1984	
ABCD	0.064	1	0.064	5,11E+00	0.9475	
Curvature	509.19	1	1509.19	120.93	0.0016	significant
Pure Error	37.44	3	12.48			
Cor Total	6063.74	19				

Pode-se perceber pela análise da tabela VI.3 que algumas interações como, AC, AD, BC, CD, ABC, ACD, BCD e ABCD apresentam baixa significância estatística (Prob >F maior que 0,05). Além disso, o R^2 obtido foi de 0,9918 o que significa um bom ajuste dos dados experimentais ao modelo. Dessa forma, escolheu-se realizar a construção de um modelo ajustado retirando-se as interações AC, BC, CD e ABCD para um intervalo de confiança de 90%.

Na Tabela VI.4 encontram-se os valores para a transformação linear obtidos na análise estatística ANOVA utilizando o programa Design-Expert da Stat Ease, do modelo ajustado, obtido através da remoção das interações AC, BC, CD e ABCD para o intervalo de 90% de confiança.

Tabela VI.4- Análise Estatística ANOVA para a Transformação Linear do Rendimento Total na Reação de Nitração do Clorobenzeno.

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob > F	
Model	4499.69	11	409.06	52.20	< 0.0001	significant
A	1500.59	1	1500.59	191.49	< 0.0001	
B	1729.52	1	1729.52	220.70	< 0.0001	
C	350.16	1	350.16	44.68	0.0003	
D	150.49	1	150.49	19.20	0.0032	
AB	279.14	1	279.14	35.62	0.0006	
AD	42.28	1	42.28	5.40	0.0532	
BD	185.57	1	185.57	23.68	0.0018	
ABC	57.12	1	57.12	7.29	0.0307	
ABD	130.36	1	130.36	16.63	0.0047	
ACD	40.67	1	40.67	5.19	0.0568	
BCD	33.79	1	33.79	4.31	0.0765	
Curvature	1509.19	1	1509.19	192.58	< 0.0001	significant
Residual	54.86	7	7.84			
Lack of Fit	17.42	4	4.35	0.35	0.8324	not significant
Pure Error	37.44	3	12.48	12.48		
Cor Total	6063.74	19				

Os valores da tabela VI.4 estão muito bons e mostram que a transformação linear pode ser utilizada para a construção do modelo. Deve-se observar, entretanto, a existência de curvatura na área de estudo evidenciada pelo alto valor da soma de quadrados para a curvatura. Isto mostra que o modelo sugerido pode não ser adequadamente representativo de toda a faixa de estudo dos diferentes parâmetros. Para uma adequada descrição seria recomendável se aplicar o Método de Superfície de Resposta para a construção do modelo mais ajustado. Como esta modificação acarretaria novas reações a serem feitas, e como o tempo era escasso, resolvemos utilizar este modelo linear como obtido para proceder às comparações e aumentarmos o conhecimento sobre esta reação e sobre a viabilidade de obtenção seletiva do isômero desejado.

O modelo linear proposto representa, pontualmente bem, os dados experimentais obtidos com um Lack of Fit, que indica a falta de adequação ao modelo, não significativo e com um fator de correlação R^2 igual a 0,9880, indicando que existe um razoável ajuste dos dados experimentais ao modelo proposto que será detalhado abaixo:

$$\text{Rendimento Total} = 63.11 + 9.6*A + 10.4* B + 4.6* C + 3.07* D - 4.18*AB + 1.63*AD + 3.41*BD - 1.89* ABC + 2.85*ABD - 1.59*ACD + 1.45*BCD \pm \varepsilon$$

Pode observar que os parâmetros B (tempo) e A (temperatura) são os de maior importância para o aumento de rendimento e que eles interagem entre si.

Através da análise da figura VI.2 é possível a verificação de que os pontos experimentais dispostos no gráfico aproximam-se de uma reta, ou seja, não indicam desvios a normalidade que invalidem o modelo.

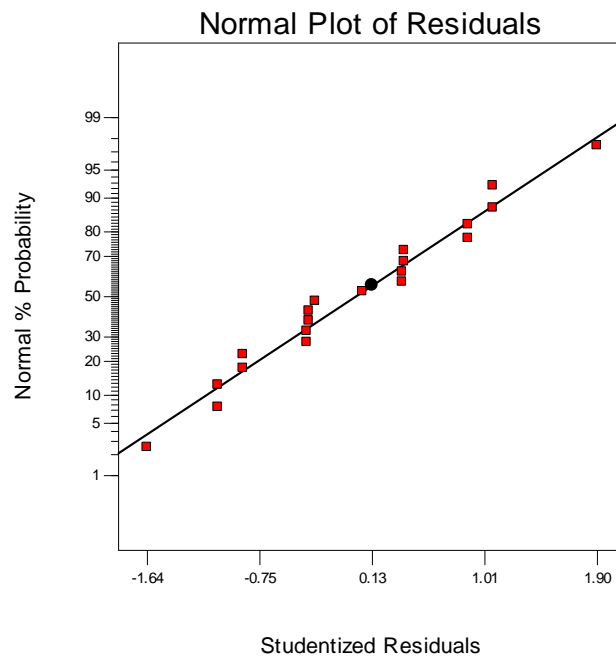


Figura VI.2 – Gráfico Log Normal para o rendimento total na nitração do clorobenzeno para a transformação linear.

A figura VI.3 mostra que não existem pontos fora do intervalo de confiança (valor absoluto superior a 3,5), que podem gerar erro na construção do modelo.

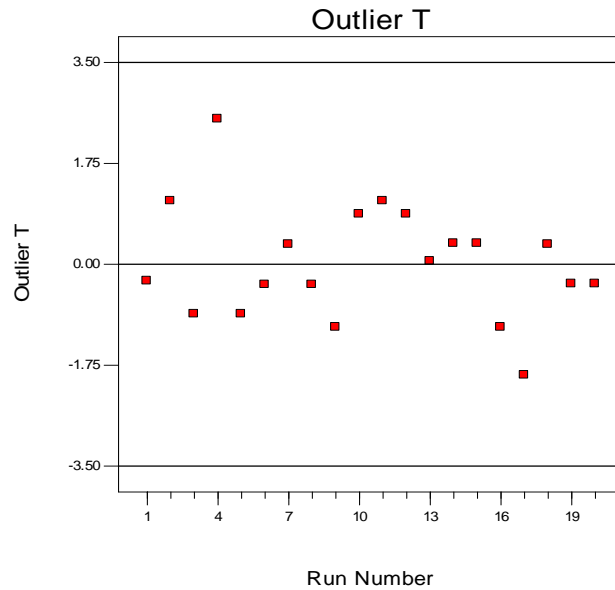


Figura VI.3- Gráfico do intervalo de confiança *versus* ordem de corrida para o rendimento total na nitração do clorobenzeno para a transformação linear.

Pela análise do gráfico da Figura VI.4, pode-se perceber que existe uma consistência com o gráfico nulo, o que mostra que não há indicações de que a variância não seja constante. No que tange a aditividade, pode-se observar que os valores estão distribuídos de modo uniforme em torno de zero, não havendo indicação de não-aditividade.

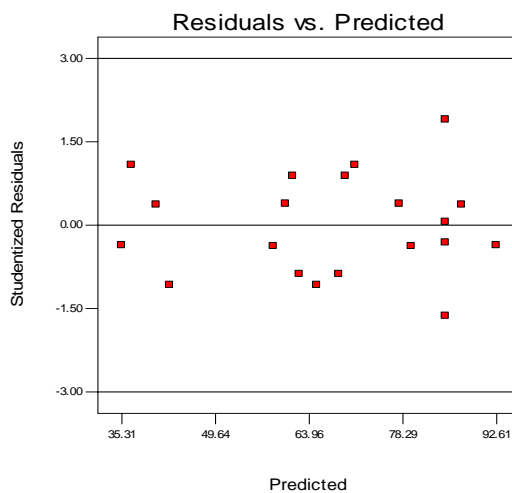


Figura VI.4 - Gráfico Resíduo *versus* Previsto para o rendimento total na nitração do clorobenzeno para a transformação linear.

E que os erros estão igualmente distribuídos pelas faixas dos parâmetros dentro do intervalo de confiança assumido, como representado pela figura VI.5.

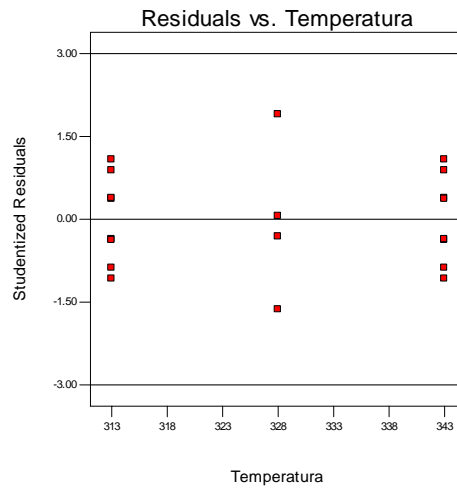


Figura VI.5 - Gráfico Resíduo *versus* Temperatura para o rendimento total na nitração do clorobenzeno para a transformação linear.

O gráfico da figura VI.6 mostra que a transformação utilizada ($\lambda = 1$) está dentro da faixa aconselhada que vai da $-0,91$ a $1,84$, e que pode ser assumida para a descrição do modelo, sendo que pode ser obtido um modelo mais ajustado aos resultados experimentais caso se utilize um valor de λ igual a $0,26$.

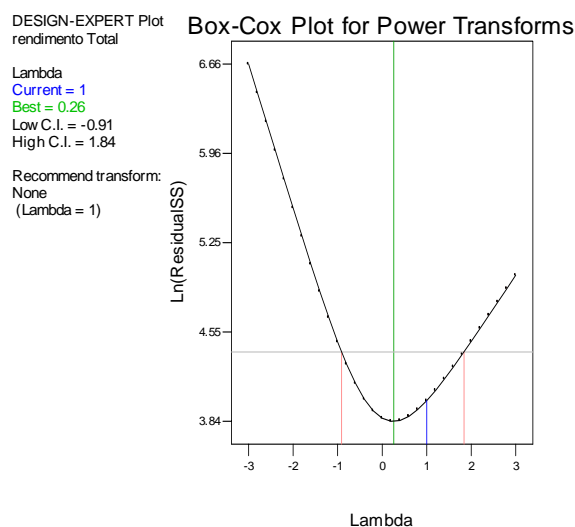


Figura VI.6 – Box-Cox para o rendimento total na nitração do clorobenzeno para a transformação linear.

E, finalmente, no gráfico da Figura VI.7, os pontos estão bem próximos à reta significando uma boa adequação do modelo aos dados experimentais.

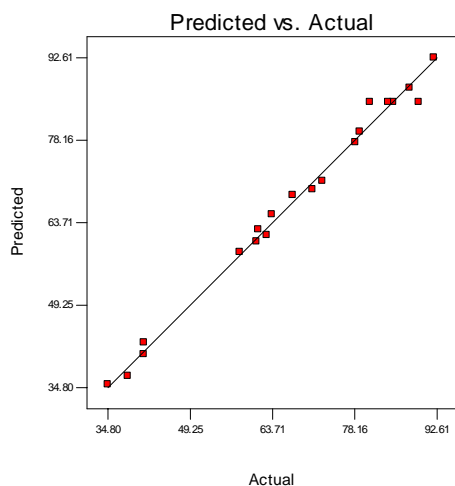


Figura VI.7 - Previsto *versus* Atual para o rendimento total na nitração do clorobenzeno para a transformação linear.

Com base nas análises estatísticas anteriores, pode-se então utilizar o modelo para um melhor entendimento das influências dos parâmetros sobre a resposta rendimento total de mononitroclorobenzenos.

Pode-se observar pela Figura VI.8 que os parâmetros Temperatura e Tempo apresentam comportamento bastante similar, ou seja, ambos possuem interferência positiva na influência (retas com inclinação positiva). Isto quer dizer que quando se passa do menor valor da faixa estudada para o maior valor, há um aumento no valor da resposta, no caso analisado, do rendimento total. Por outro lado, os parâmetros C e D também apresentam interferência positiva na influência, mas em menor grau (retas com menor inclinação).

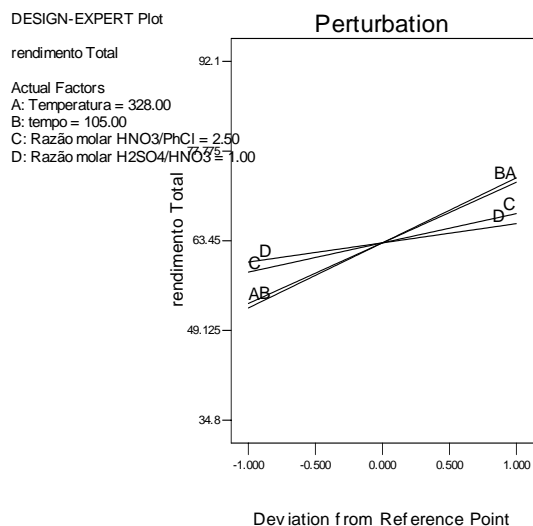


Figura VI.8- Gráfico Perturbação para o rendimento total na nitração do clorobenzeno para a transformação linear.

A Figura VI.9 da interação AB mostra que com o aumento da temperatura, o rendimento da reação é aumentado, nos dois limites de tempo, e que o máximo de rendimento é conseguido nos limites superiores dos parâmetros. Para a interação BC (B:tempo e C: razão molar HNO₃/PhCl) também foram observados gráficos similares ao da interação AB.

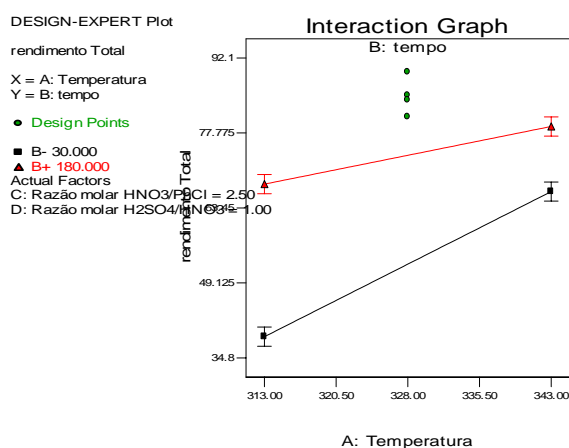


Figura VI.9 – Gráfico de interação entre A: Temperatura e B: Tempo sobre o rendimento total da nitração do clorobenzeno usando a transformação linear.

A Figura VI.10 da interação AD mostra que com o aumento da temperatura, o rendimento da reação é aumentado, nos dois limites do parâmetro Razão Molar H_2SO_4/HNO_3 , e que o máximo de rendimento é conseguido nos limites superiores dos parâmetros.

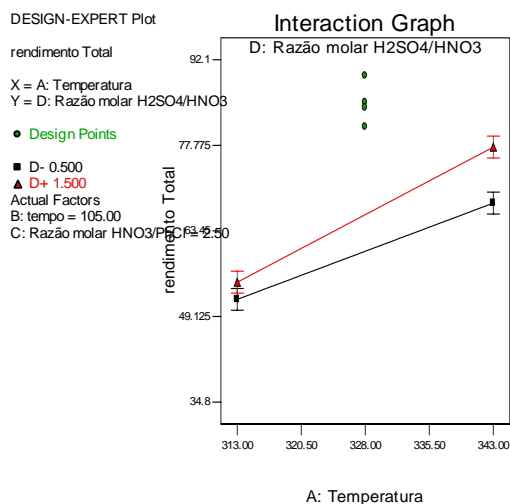


Figura VI.10 – Gráfico de interação entre A: Temperatura e B: Razão Molar H_2SO_4/HNO_3 sobre o rendimento total da nitração do clorobenzeno usando a transformação linear.

A Figura VI.11 da interação BD mostra que com o aumento da tempo, o rendimento da reação é aumentado, nos dois limites do parâmetro Razão Molar H_2SO_4/HNO_3 , e que o máximo de rendimento é conseguido nos limites superiores dos parâmetros.

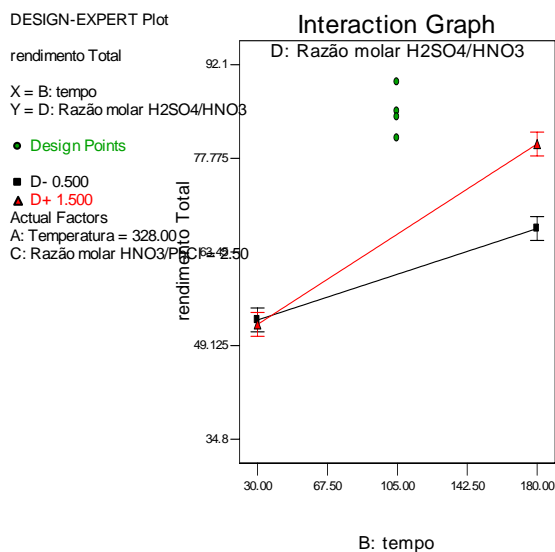


Figura VI.11 – Gráfico de interação entre B: Tempo e D: Razão Molar H₂SO₄/ HNO₃ sobre o rendimento total da nitração do clorobenzeno usando a transformação linear.

Pela análise do Gráfico de Cubo da Figura VI.12, pode-se observar que o valor mais alto de rendimento total em % de 81,80 foi obtido quando se utilizou o maior valor da faixa estudada para a Razão molar HNO₃/PhCl, temperatura e para o tempo e fixou-se a Razão molar H₂SO₄/HNO₃ em 1,00.

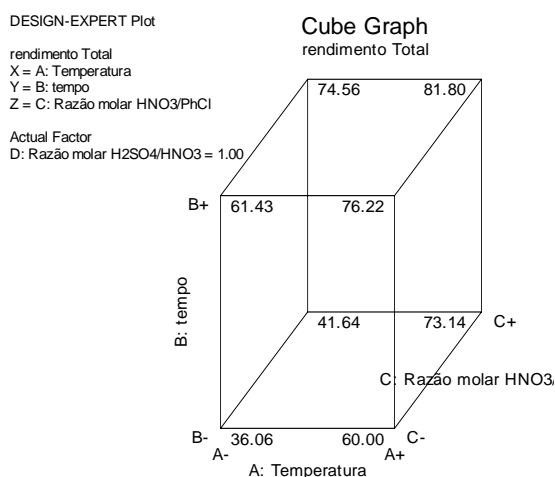


Figura VI.12 – Gráfico de Cubo para o rendimento total na nitração do clorobenzeno para a transformação linear.

Pela análise do Gráfico de Cubo da Figura VI.13, pode-se observar que o valor mais alto de rendimento total em % de 89,96 foi obtido quando se utilizou o maior valor da faixa estudada para a Razão molar H₂SO₄/HNO₃, temperatura e tempo e fixou-se a Razão molar HNO₃/PhCl em 2,5.

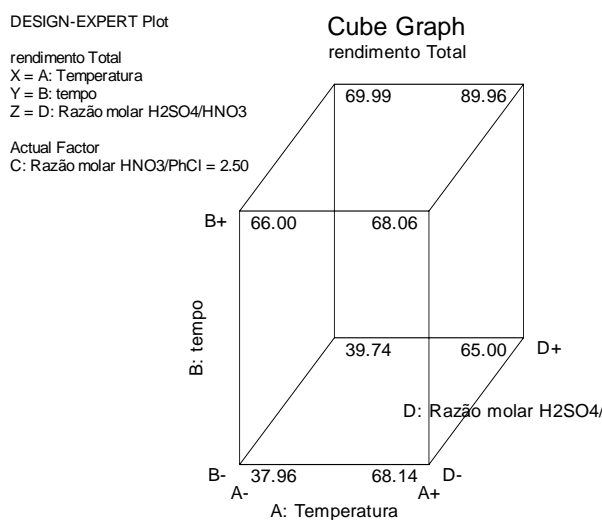


Figura VI.13 – Gráfico de Cubo para o rendimento total na nitração do clorobenzeno para a transformação linear.

VI.3) Resultados da Análise Fatorial para o Rendimento do Isômero **Para** na Nitração do Clorobenzeno:

Na tabela VI.6 encontram-se os valores para a transformação linear obtidos na análise estatística ANOVA utilizando o programa Design-Expert da StatEase. Para a obtenção do modelo ajustado, frente aos cálculos de erro e do intervalo de confiança assumido, foi necessária a remoção do experimento número 20, que não apresentava valores coerentes com as demais réplicas do ponto central (tabela VI.5).

Tabela VI.5- Limite Inferior e Superior aceitável para o Rendimento *Para*.

Experimento	Rend. <i>Para</i>
17	88,13
18	93,07
19	82,97
20	74,11
Média	84,57
Desvio Padrão	8,1
Intervalo de Confiança	7,94
Limite Inferior Aceitável	76,63
Limite Superior Aceitável	96,07

Além disso, foram removidas as interações AC, BC, ABC, pois não apresentavam significância estatística e apresentavam baixíssima influência no rendimento para o isômero *Para*.

Tabela VI.6- Análise Estatística ANOVA para a Transformação Linear do Rendimento do Isômero Para na Nitração do Clorobenzeno.

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob > F	
Model	3975.95	12	331.33	20.13	0.0019	significant
A	131.27	1	131.27	7.97	0.0369	
B	0.46	1	0.46	0.028	0.8739	
C	82.67	1	82.67	5.02	0.0751	
D	135.78	1	135.78	8.25	0.0349	
AB	884.91	1	884.91	53.76	0.0007	
AD	964.26	1	964.26	58.58	0.0006	
BD	488.08	1	488.08	29.65	0.0028	
CD	42.54	1	42.54	2.58	0.1688	
ABD	1106.39	1	1106.39	67.21	0.0004	
ACD	39.78	1	39.78	2.42	0.1807	
BCD	58.03	1	58.03	3.53	0.1193	
ABCD	41.76	1	41.76	2.54	0.1721	
Curvature	714.39	1	714.39	43.40	0.0012	significant
Residual	82.30	5	16.46			
Lack of Fit	31.29	3	10.43	0.41	0.7656	not signifi
Pure Error	51.01	2	25.51			
Cor Total	4772.64	18				

Os resultados sumarizados na tabela VI.6 mostram que a transformação linear pode ser utilizada para a construção do modelo, mesmo com a presença de uma série de interações não significativas para o intervalo de confiança assumido (CD, ACD, BCD, ABCD) e a total independência do parâmetro B (tempo) para a obtenção seletiva do isômero *para* dentro da faixa estudada, e a existência de curvatura da mesma forma que na avaliação do rendimento total. O Lack of Fit, que indica a falta de adequação ao modelo, não foi significativo e foi obtido um fator de correlação R^2 igual a 0,9797, gerando o modelo proposto a seguir:

$$\text{Rend } \mathbf{Para} = 71.24 - 2.86*A - 0.17*B - 2.27*C - 2.91*D - 7.44*AB - 7.76*AD - 5.52*BD + 1.63*CD - 8.32*ABD - 1.58*ACD - 1.90*BCD + 1.62*ABCD$$

Observa-se neste modelo que algumas interações (AB, AD, BD, ABD) apresentam maior influência do que os parâmetros tratados individualmente. Assim, pode-se imaginar que a seletividade para o isômero *para* esta associada ao conjunto dos parâmetros envolvidos.

Pela análise da figura VI.14, percebe-se que não existem pontos fora do intervalo de confiança (valor absoluto superior a 3,5), que podem gerar erro na construção do modelo.

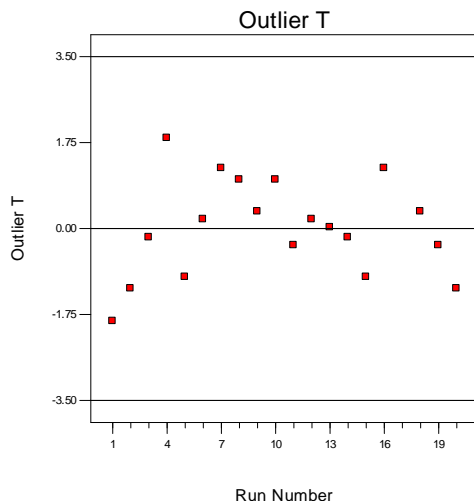


Figura VI.14 – Gráfico do intervalo de confiança *versus* ordem de corrida para o Rendimento do Isômero Para na Nitração do Clorobenzeno.

Através da análise da figura VI.15 é possível verificar que os pontos experimentais plotados no gráfico estão alinhados, aproximando-se de uma reta, ou seja, não apontam desvios a normalidade que invalidem o modelo.

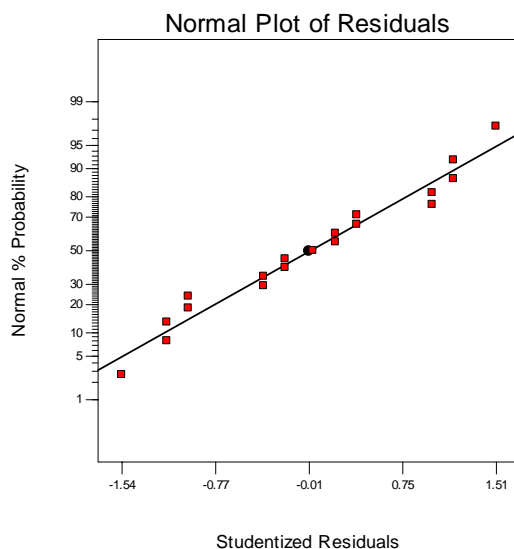


Figura VI.15 – Gráfico Log Normal para o Rendimento do Isômero Para na Nitração do Clorobenzeno.

Ao se traçar a linha resultante do amortecimento (lowess), pode-se verificar que, pela análise da figura VI.16, esta é próxima da reta horizontal de ordenada zero, indicando que a suposição de erros com média zero é satisfatória, ou seja, não há indicação de erros experimentais que inviabilizem o modelo gerado.

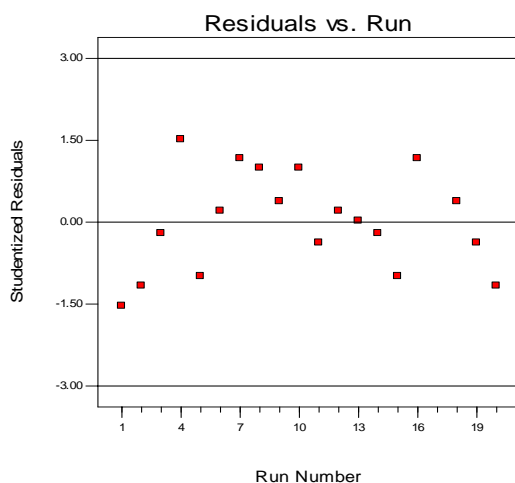


Figura VI.16 - Gráfico Resíduo *versus* Corrida para o Rendimento do Isômero Para na Nitração do Clorobenzeno.

No gráfico da figura VI.17, os pontos estão bem próximos a reta significando uma boa adequação do modelo aos dados experimentais.

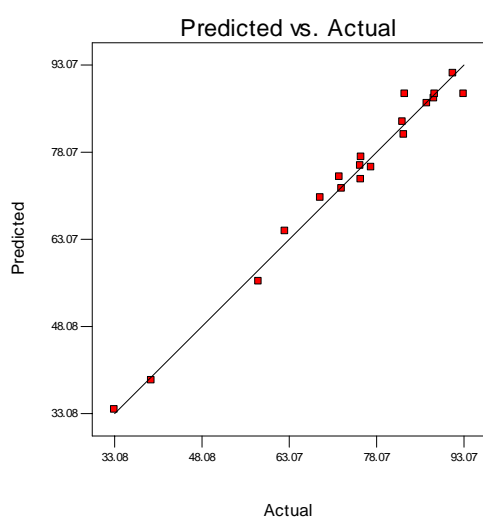


Figura VI.17 – Gráfico Previsto *versus* Atual para o Rendimento do Isômero Para na Nitração do Clorobenzeno.

O gráfico da figura VI.18 mostra que a transformação utilizada (lambda =1,00) está dentro da faixa aconselhada que vai da -1,22 a 2,91. E, também, que pode ser obtido um modelo mais ajustado aos resultados experimentais caso se utilize um valor de lambda igual a 0,19.

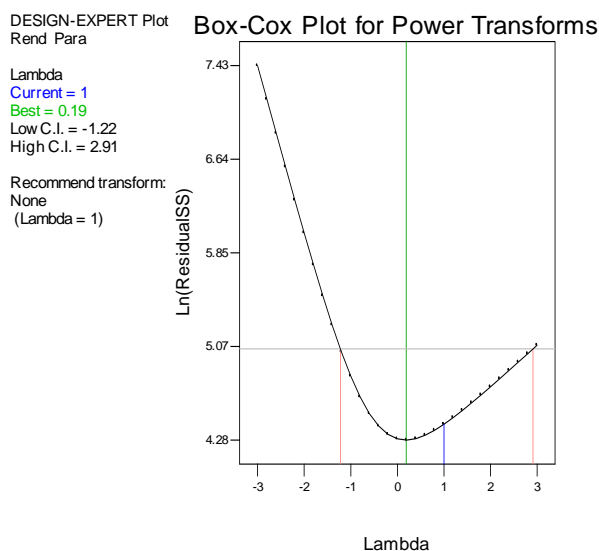


Figura VI.18 – Box-Cox para o Rendimento do Isômero Para na Nitração do Clorobenzeno.

Pode-se observar pela Figura VI.19 que os parâmetros Temperatura, Razão molar H_2SO_4/HNO_3 e Razão molar $HNO_3/PhCl$ apresentam comportamento bastante similar, ou seja, todos possuem interferência negativa na influência (retas com inclinação negativa). Isto quer dizer que quando se passa do menor valor da faixa estudada para o maior valor, há uma redução no valor da resposta, no caso analisado, do Rendimento do Isômero *Para*. Por outro lado, o parâmetro Tempo apresenta interferência nula na influência (reta Horizontal no gráfico de perturbação), ou seja, o valor do rendimento para o isômero *Para* independe de qual valor da faixa estudada está sendo utilizada.

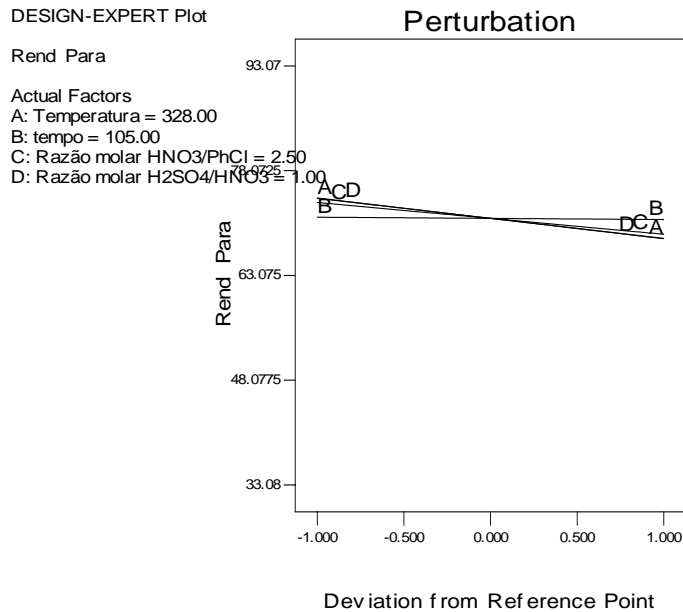


Figura VI.19 – Gráfico Perturbação para o Rendimento do Isômero Para na Nitração do Clorobenzeno.

A Figura VI.20 da interação AB mostra que com o aumento da temperatura, o rendimento para o isômero *Para* é aumentado, apenas no valor inferior da faixa de tempo. Para o limite superior da faixa do tempo, quanto maior a Temperatura, menor será o rendimento para o isômero *Para*.

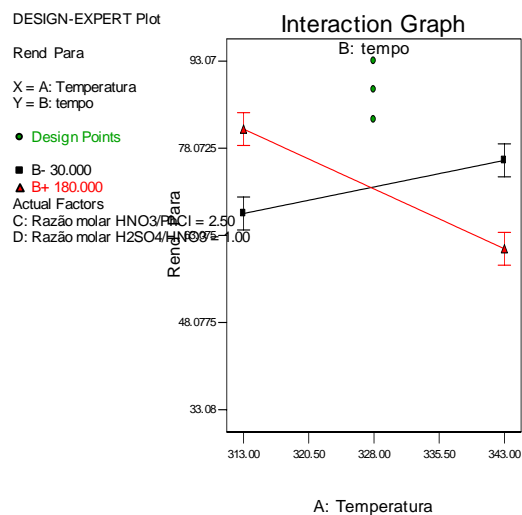


Figura VI.20 – Gráfico de interação entre A: Temperatura e B: Tempo sobre o Rendimento do Isômero Para na Nitração do Clorobenzeno.

A Figura VI.21 da interação AD mostra que para o limite superior da faixa de Razão molar H_2SO_4/HNO_3 , o aumento da temperatura provoca uma redução no rendimento para o isômero **Para**, possivelmente pela formação de produtos polinitrados ou de oxidação pelo excesso de ácido. No caso do limite inferior da faixa de Razão molar H_2SO_4/HNO_3 , quanto maior a Temperatura, maior será o rendimento para o isômero **Para**. Sendo que o valor final máximo é similar nos dois casos extremos apresentados.

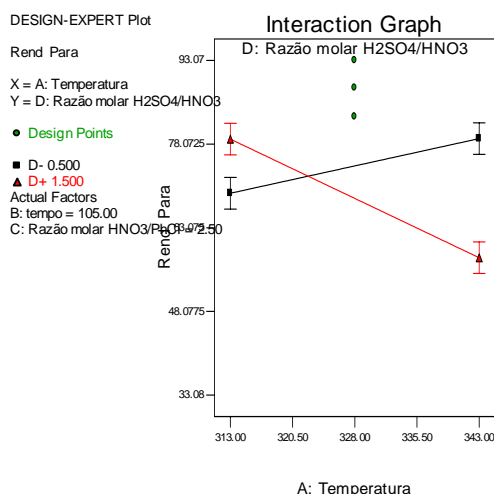


Figura VI.21 – Gráfico de interação entre A: Temperatura e D: Razão molar H_2SO_4/HNO_3 sobre o Rendimento do Isômero **Para** na Nitração do Clorobenzeno.

A Figura VI.22 da interação BD mostra que para o limite superior da faixa de Razão molar H_2SO_4/HNO_3 , o aumento do tempo provoca um redução no rendimento para o isômero **Para** e que o máximo de rendimento para o isômero **Para** é conseguido no limite inferior deste parâmetro. Para o limite inferior da faixa de Razão molar H_2SO_4/HNO_3 , quanto maior o tempo de reação, maior será o rendimento para o isômero **Para** na faixa estudada, fornecendo assim o máximo de rendimento para o isômero **Para**.

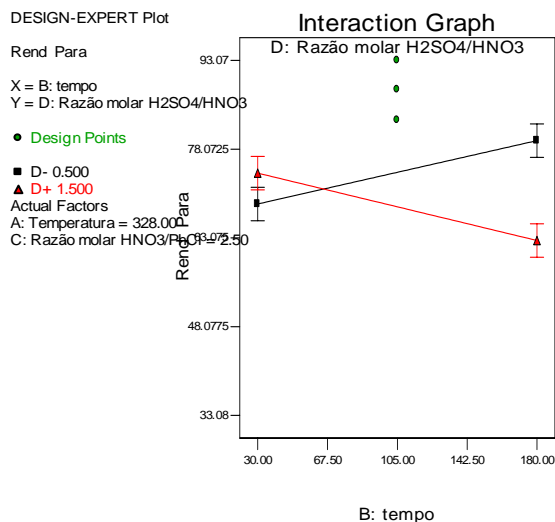


Figura VI.22 – Gráfico de interação entre B: Tempo e D: Razão molar H₂SO₄/HNO₃ sobre o Rendimento do Isômero *Para* na Nitração do Clorobenzeno.

Na interação CD, mostrada na Figura VI.23, pode-se perceber que quando a Razão molar H₂SO₄/HNO₃ se encontra no limite superior, o aumento da Razão molar HNO₃/PhCl não gera praticamente nenhuma modificação no rendimento para o isômero *Para*. Mas quando a razão se encontra no seu limite inferior, essa mudança provoca uma redução no Rendimento do Isômero *Para*.

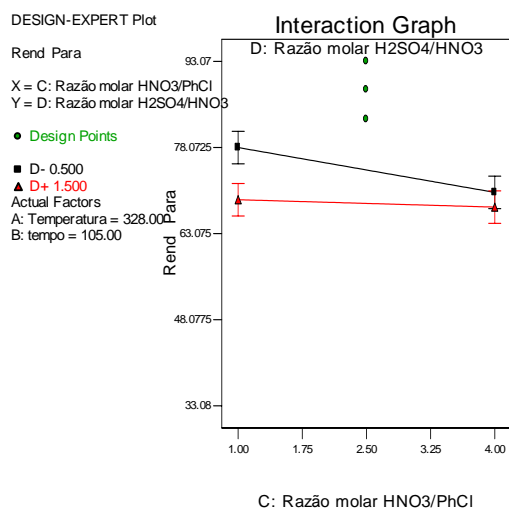


Figura VI.23 – Gráfico de interação entre C: Razão molar HNO₃/PhCl e D: Razão molar H₂SO₄/HNO₃ sobre o Rendimento do Isômero *Para* na Nitração do Clorobenzeno.

Pela análise do Gráfico de Cubo da Figura VI.24, pode-se observar que o valor mais alto de Rendimento do Isômero **Para** foi de 83,65 e foi obtido quando se utilizou o maior valor da faixa estudada para o tempo, juntamente com os menores valores da faixa da Razão molar HNO₃/PhCl e Temperatura e fixou-se a Razão molar H₂SO₄/HNO₃ em 1,0.

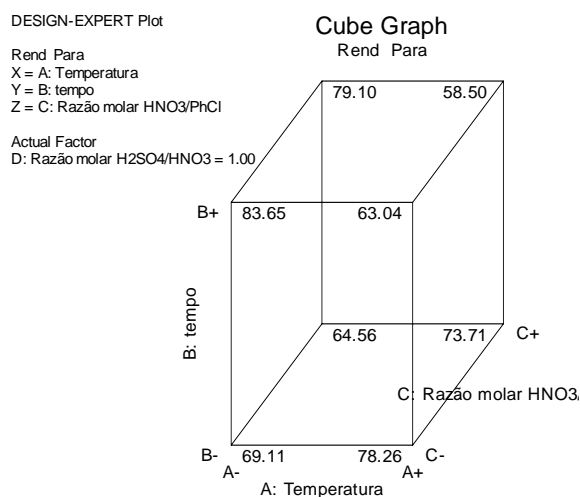


Figura VI.24- Gráfico de Cubo para o Rendimento do Isômero *Para* na Nitração do Clorobenzeno para a transformação linear.

Pela análise do Gráfico de Cubo da Figura VI.25, pode-se observar que o valor mais alto de Rendimento do Isômero **Para** foi de 89,02 e foi obtido quando se utilizou o maior valor da faixa estudada para a Razão molar H₂SO₄/HNO₃ e tempo, juntamente com o menor valor da faixa da Temperatura e fixou-se a Razão molar HNO₃/PhCl em 2,5.

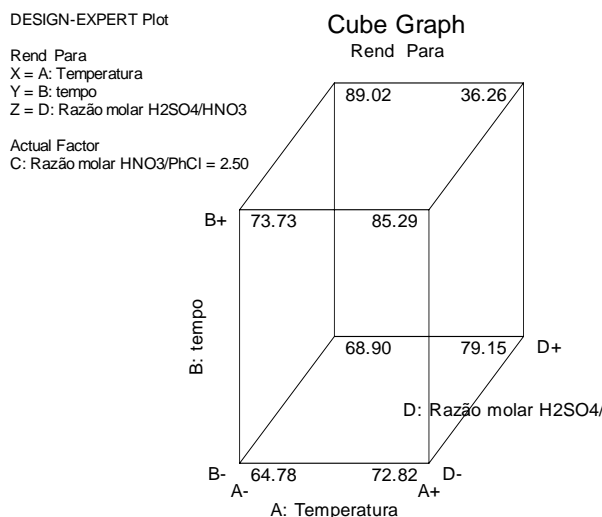


Figura VI.25 – Gráfico de Cubo para o Rendimento do Isômero *Para* na Nitração do Clorobenzeno para a transformação linear.

Pela análise do Gráfico de Cubo da Figura VI.26, pode-se observar que o valor mais alto de Rendimento do Isômero *Para* foi de 81,38 e foi obtido quando se utilizou o maior valor da faixa estudada para a Temperatura, juntamente com os menores valores da faixa da Razão molar H₂SO₄/HNO₃ e da Razão molar HNO₃/PhCl e fixou-se o tempo em 105,00 min.

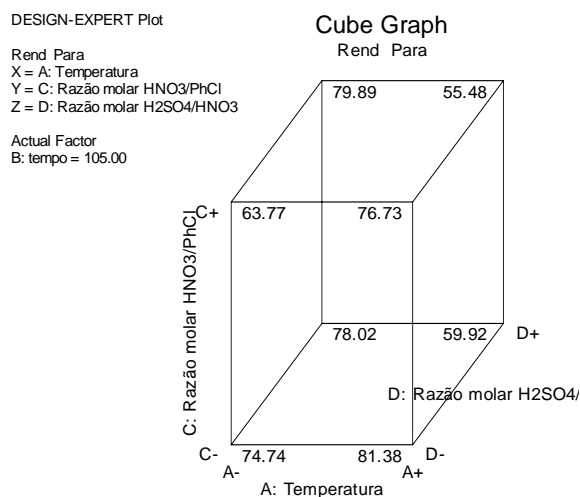


Figura VI.26- Gráfico de Cubo para o Rendimento do Isômero *Para* na Nitração do Clorobenzeno para a transformação linear.

VI.4) Resultados da Análise Fatorial para o Rendimento do Isômero *Orto* e da razão *Orto-Para* na Nitração do Clorobenzeno:

Para o isômero *orto* e a razão *orto-para* serão apresentadas apenas algumas informações que permitam uma comparação com o isômero *para*, considerando tais dados apenas informativos, devido ao grande erro apresentado nos pontos centrais.

Na Tabela VI.7 encontram-se os valores para a transformação linear obtidos na análise estatística ANOVA utilizando o programa Design-Expert da StatEase. Para a obtenção do modelo ajustado, foi necessária a remoção do experimento número 20, que não apresentava valores coerentes com as demais réplicas do ponto central. Além disso, foi utilizado o valor de lambda diferenciado, pois a primeira avaliação não resultou em modelo ajustado sendo sugerida um lambda igual a 1,94. Também, foram removidas as interações BC, ABC e ABCD, pois não apresentavam significância estatística.

Tabela VI.7: Análise Estatística ANOVA para a Transformação Linear do Rendimento do Isômero *Orto* na Nitração do Clorobenzeno.

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob > F	
Model	1,36E+10	12	1,14E+09	169.83	< 0.0001	significant
<i>A</i>	8,97E+08	1	8,97E+08	134.07	< 0.0001	
<i>B</i>	3,96E+08	1	3,96E+08	59.16	0.0006	
<i>C</i>	2,65E+08	1	2,65E+08	39.55	0.0015	
<i>D</i>	8,61E+08	1	8,61E+08	128.66	< 0.0001	
<i>AB</i>	2,85E+09	1	2,85E+09	426.60	< 0.0001	
<i>AC</i>	38468.92	1	38468.92	5.75	0.0618	
<i>AD</i>	2,95E+09	1	2,95E+09	440.79	< 0.0001	
<i>BD</i>	2,29E+09	1	2,29E+09	342.01	< 0.0001	
<i>CD</i>	57604.67	1	57604.67	8.61	0.0325	
<i>ABD</i>	2,68E+09	1	2,68E+09	401.12	< 0.0001	
<i>ACD</i>	1,64E+08	1	1,64E+08	24.58	0.0043	
<i>BCD</i>	1,81E+08	1	1,81E+08	27.03	0.0035	
Curvature	1,22E+09	1	1,22E+09	181.76	< 0.0001	significant
Residual	33446.31	5	6689.26			
<i>Lack of Fit</i>	16582.56	3	5527.52	0.66	0.6509	not significant
<i>Pure Error</i>	16863.76	2	8431.88			
Cor Total	1,49E+10	18				

Os resultados sumarizados na tabela VI.7 mostram que a transformação linear pode ser utilizada para a construção do modelo, com os mesmos cuidados dos

resultados anteriores referentes a curvatura. O Lack of Fit, não foi significativo e foi obtido um fator de correlação R^2 igual a 0,9976, com base no modelo descrito a seguir:

$$(\text{Rend. Orto})^{1.94} = 820.37 + 236.75*A + 157.27*B + 128.60*C + 231.9*D + 422.32*AB + 49.03*AC + 429.29*AD + 378.14*BD - 60.00*CD + 409.51*ABD + 101.37*ACD + 106.31*BCD$$

Os valores são bem diferentes pois a resposta se encontra agora em relação a um valor de potência de 1,94.

Na Tabela VI.8 encontram-se os valores para a transformação linear obtidos na análise estatística ANOVA utilizando o programa Design-Expert da StatEase. Para a obtenção do modelo ajustado, foi necessário a remoção do experimento número 18. Além disso, foram removidas as interações AC, BD, CD, pois não apresentavam significância estatística e apresentavam baixíssima influência na Razão *Para/Orto*.

Tabela VI.8- Análise Estatística ANOVA para a Transformação Linear da Razão *Para/Orto*.

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob > F	
Model	128.81	12	10.73	5.00	0.0437	significant
<i>A</i>	2.64	1	2.64	1.23	0.3181	
<i>B</i>	14.25	1	14.25	6.63	0.0497	
<i>C</i>	8.56	1	8.56	3.98	0.1025	
<i>D</i>	2.18	1	2.18	1.01	0.3605	
<i>AB</i>	17.02	1	17.02	7.92	0.0374	
<i>AD</i>	31.64	1	31.64	14.73	0.0122	
<i>BC</i>	1.50	1	1.50	0.70	0.4414	
<i>ABC</i>	2.18	1	2.18	1.01	0.3605	
<i>ABD</i>	41.28	1	41.28	19.21	0.0071	
<i>ACD</i>	0.77	1	0.77	0.36	0.5766	
<i>BCD</i>	0.68	1	0.68	0.32	0.5979	
<i>ABCD</i>	6.13	1	6.13	2.85	0.1521	
Curvature	4.59	1	4.59	2.14	0.2037	not significant
Residual	10.74	5	2.15			
<i>Lack of Fit</i>	0.16	3	0.052	9,88E+00	0.9982	not significant
<i>Pure Error</i>	10.59	2	5.29			
Cor Total	144.14	18				

Os resultados sumarizados na tabela VI.8 mostram que a transformação linear pode ser utilizada para a construção do modelo. Deve-se observar que este modelo é o único em que o valor da soma de quadrados para a curvatura não é significativo. Isso

quer dizer, que o modelo linear pode ser usado para toda a área de estudo em questão, apesar de envolver vários itens sem significância (A, C, D, BC, ABC, ACD, BCD, ABCD).

O que pretendemos usar destas informações é que o favorecimento do isômero *para* em relação ao *orto* parece depender fortemente do tempo de reação B e das interações AB, AD e ABD e ser independente da razão entre HNO₃/PhCl dentro da faixa utilizada.

O Lack of Fit, não foi significativo e foi obtido um fator de correlação R² igual a 0,9230, segundo o modelo descrito abaixo:

$$\begin{aligned} \text{Razão Para/Orto} = & 3.82 - 0.41*A + 0.94* B - 0.73* C + 0.37* D - 1.03*AB - 1.41*AD \\ & - 0.31*BC + 0.37*ABC - 1.61*ABD + 0.22*ACD - 0.21*BCD + 0.62*ABCD \end{aligned}$$

VI.5) Comparação entre os resultados:

Para iniciar esta comparação precisam-se avaliar os diferentes gráficos de perturbação mostrados na figura VI.27.

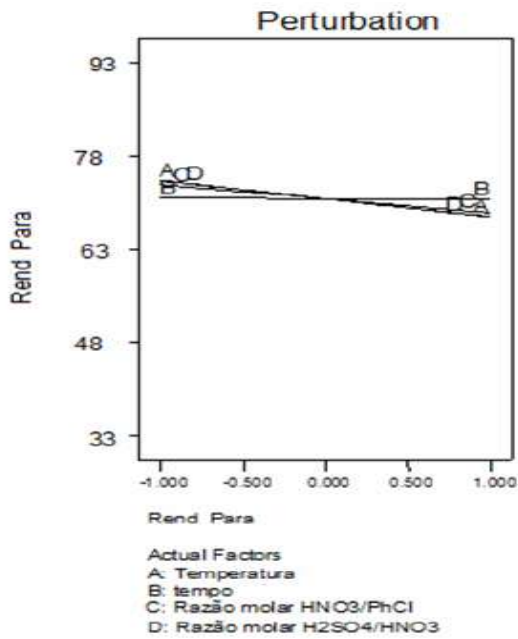


Gráfico Perturbação para o Rendimento do Isômero Para na Nitração do Clorobenzeno.

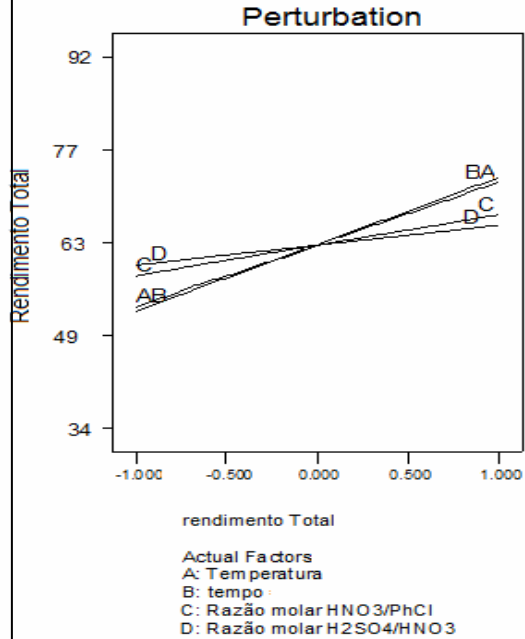


Gráfico Perturbação para o Rendimento Total na Nitração do Clorobenzeno.

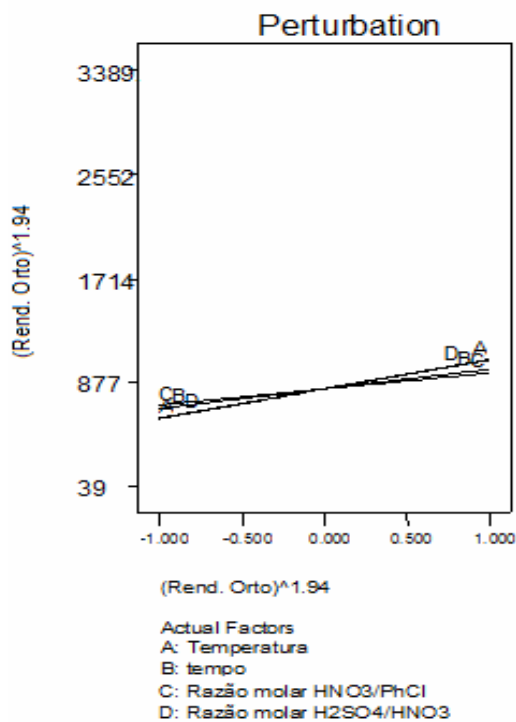


Gráfico Perturbação para o Rendimento do Isômero Orto na Nitração do Clorobenzeno.

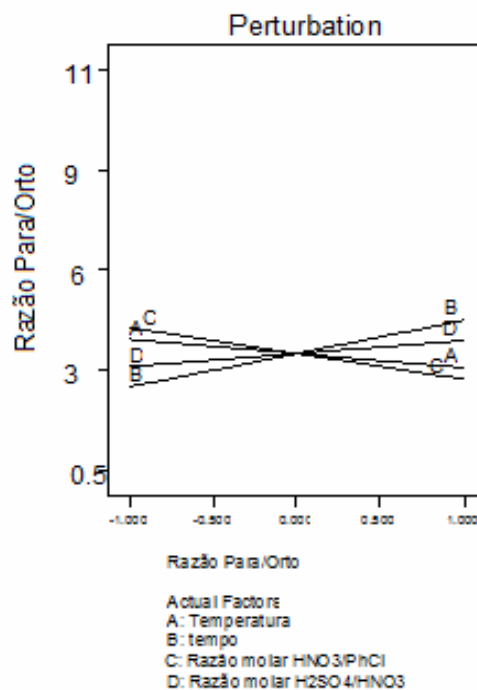


Gráfico Perturbação para o Rendimento do Isômero Orto na Nitração do Clorobenzeno.

Figura VI.27 – Gráficos de Perturbação.

Pela análise dos gráficos de perturbação podemos concluir que o rendimento total de mononitrados aumenta em função do aumento de todos os parâmetros estudados com ênfase na temperatura e tempo de reação. Para o isômero *para*, o parâmetro tempo não influencia na sua obtenção e o aumento dos parâmetros gera uma diminuição na sua seletividade, assim para se obter maior rendimento com seletividade para o isômero *para* deveríamos controlar muito bem os parâmetros e mantê-los em seus valores mínimos.

A comparação com o isômero *orto* mostra que é possível ter a seletividade entre esses isômeros, pois eles dependem diferentemente dos parâmetros estudados, confirmada pelo gráfico do isômero *orto* que é favorecido pelo aumento dos parâmetros A, C e D e depende de um tempo maior de reação.

Na avaliação da razão entre isômeros deve-se ter em mente um maior valor do isômero *para* com um menor valor do isômero *orto* ou a sua total inexistência. Quando se compara os gráficos de perturbação neste caso, observam-se fatos, aparentemente contraditórios. Razões maiores de *para/orto* são obtidas nos limites máximos de B e D e os limites mínimos de A e C. Uma comparação mostra que a dependência dos parâmetros A e C continuam a mesma relatada para o favorecimento do isômero *para*. No caso, os parâmetros que apresentam mudança são B e D dando melhores resultados nos seus maiores valores. Isso mostra que, podem ser obtidos resultados com menor valor absoluto de rendimento, para o isômero *para* nos quais a relação com o isômero *orto* é bastante superior com alta seletividade para o isômero *para*.

Pela análise dos modelos, mostrados na figura VI.28, pode-se perceber que para o rendimento no isômero *Para*, os parâmetros individuais apresentam influências negativas bem próximas entre si, excetuando-se o caso do parâmetro tempo, que apresenta influência quase nula, e que as interações, ABD, AD, AB e BD merecem ser destacadas: pois são bem significativas para a resposta diferentemente dos outros casos, exceção feita ao isômero *orto* que apresenta um modelo absolutamente diferente devido a transformação necessária a sua obtenção.

$\text{Rendimento Total} = 63.11 + 9.6*A + 10.4*B + 4.6*C + 3.07*D - 4.18*AB + 1.63*AD + 3.41*BD - 1.89*ABC + 2.85*ABD - 1.59*ACD + 1.45*BCD \pm \varepsilon$	$\text{Rend Para} = 71.24 - 2.86*A - 0.17*B - 2.27*C - 2.91*D - 7.44*AB - 7.76*AD - 5.52*BD + 1.63*CD - 8.32*ABD - 1.58*ACD - 1.90*BCD + 1.62*ABCD$
$(\text{Rend. Orto})^{1.94} = 820.37 + 236.75*A + 157.27*B + 128.60*C + 231.9*D + 422.32*AB + 49.03*AC + 429.29*AD + 378.14*BD - 60.00*CD + 409.51*ABD + 101.37*ACD + 106.31*BCD$	$\text{Razão Para/Orto} = 3.82 - 0.41*A + 0.94*B - 0.73*C + 0.37*D - 1.03*AB - 1.41*AD - 0.31*BC + 0.37*ABC - 1.61*ABD + 0.22*ACD - 0.21*BCD + 0.62*ABCD$

Figura VI.28 - Equações dos Modelos.

Com relação ao rendimento Total, diferentemente do rendimento ao isômero *Para*, todos os parâmetros individuais apresentam interferência positiva, sendo que o A e B influenciam mais que o C e D. Sobre as interações, as influências são também importantes para AB, BD e ABD, exceção feita a AD. Sendo que somente AB com influência negativa e as demais com influência positiva diferentemente da seletividade para o isômero *para*.

No caso do rendimento para o isômero *Orto*, ao contrário do rendimento ao isômero *Para*, todos os parâmetros apresentam interferência positiva e, em especial, ele é favorecido pela utilização do maior valor da faixa de D e A. Além disso, AB, AD, BD e ABD também são interações importantes para o rendimento do isômero *Orto*. Mas diferentemente do rendimento ao isômero *Para*, BD apresenta sua maior influência ao isômero *Orto* quando são utilizados o maior valor da faixa de B e D.

Sobre a razão *Para/Orto*, um ponto divergente em relação à influência dos parâmetros no rendimento *Para* é que B e D apresentam interferência positiva, enquanto A e C apresentam interferência negativa. Para a interação AB, existe um ponto comum entre a razão *Para/Orto* e ao rendimento *Para* que em ambos são obtidos os maiores valores nos experimentos em que foi utilizado o menor valor de A e maior de B. Outro ponto comum é a respeito da interação AD e ABD, onde os maiores valores de razão

foram obtidos no menor valor da faixa de A e maior valor da faixa de D. No caso da interação ABD e AD, os experimentos que obtiveram os maiores rendimentos *Para* utilizaram o maior valor da faixa de A associado ao menor de D, ou o contrário, o menor valor da Faixa de A associado ao maior de D. No caso da interação AB, novamente foi observado que o maior rendimento *Para* foi obtido, quando se utiliza o maior valor da faixa de A, associado ao menor valor da faixa de B, ou vice versa. Para a interação CD, os maiores valores de rendimento foram obtidos ao se usar os menores valores da faixa de ambos os parâmetros.

Dessa forma, os experimentos 4, 8, 10, 11 e 15 concentraram as melhores condições de processo para a obtenção do isômero *Para*. Entretanto, alguns destes apresentaram rendimentos totais abaixo de 70% (experimentos 4,10 e 11).

Capítulo VII- Análise Mercadológica e Estudo da Viabilidade Econômica

Foi utilizado o Sistema de Análise das Informações de Comércio Exterior, denominado ALICE-Web, desenvolvido pela Secretaria de Comércio Exterior - SECEX, do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior - MDIC. Este Sistema apresenta os dados estatísticos mensais e acumulados das exportações e importações brasileiras, a partir de janeiro de 1989.

Além disso, também, foi utilizado o Sistema Radar Comercial, desenvolvido pela Secretaria de Comércio Exterior - SECEX, do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior - MDIC. Este sistema é um instrumento de consulta e análise de dados relativos ao comércio exterior, que tem como principal objetivo auxiliar na seleção de mercados e produtos que apresentam maior potencialidade para o incremento das exportações brasileiras.

VII.1- Resultados:

VII.1.1 – Sistema ALICE-Web:

VII.1.1.1) Reagentes:

VII.1.1.1.1) H₂SO₄:

Os dados obtidos sobre as importações e exportações brasileiras do produto ácido sulfúrico são referentes ao período de janeiro de 1996 a agosto de 2010 e estão sumarizados na tabela VII.1. Nessa tabela, consta que de 1996 a 2010 houve uma grande demanda interna por esse produto e que, tanto seu preço médio de importação (0,05 US\$ FOB/Kg), quanto seu preço médio de exportação (0,02 US\$ FOB/Kg) são extremamente acessíveis, não gerando um grande impacto na balança comercial brasileira.

Tabela VII.1 – Visão geral das Exportações e Importações de Ácido Sulfúrico no período de Jan/96 a ago/2010.

Produto: Ácido Sulfúrico						
	Exportação			Importação		
Período	US\$ FOB	Peso Líquido(Kg)	Preço médio por Kg	US\$ FOB	Peso Líquido(Kg)	Preço médio por Kg
01/1996 até 07/2010	1.658.504	84.992.813	0,02	253.385.225	5.088.965.052	0,05

VII.1.1.1.2) HNO₃

No caso do ácido Nítrico, os dados obtidos sobre as importações e exportações brasileiras referentes ao período de janeiro de 1996 a agosto de 2010 estão sumarizados na tabela VII.2. Nessa tabela, pode-se perceber que, nesse período, praticamente todo ácido nítrico utilizado no Brasil foi produzido por empresas locais, não havendo necessidade de importá-lo.

Tabela VII.2 – Visão geral das Exportações e Importações de Ácido Nítrico no período de Jan/96 a ago/2010.

Produto: Ácido Nítrico						
	Exportação			Importação		
Período	US\$ FOB	Peso Líquido(Kg)	Preço médio por Kg	US\$ FOB	Peso Líquido(Kg)	Preço médio por Kg
01/1996 até 07/2010	9.758.676	35.570.932	0,27	159.289	12.213	13,04

VII.1.1.1.3) CloroBenzeno

Por outro lado, pode-se perceber, pela análise da tabela VII.3, que, no caso do clorobenzeno, existe uma elevada demanda nacional, como também, uma grande dependência da produção internacional. Como o clorobenzeno é um dos reagentes

necessários para a produção do *p*-nitroclorobenzeno, isto poderia afetar diretamente no custo de produção, podendo até se tornar um fator limitante de sua produção nacional.

Tabela VII.3 – Visão geral das Exportações e Importações de Clorobenzeno no período de Jan/89 a ago/2010.

Produto: CloroBenzeno						
Período	Exportação			Importação		
	US\$ FOB	Peso Líquido(Kg)	Preço médio por Kg	US\$ FOB	Peso Líquido(Kg)	Preço médio por Kg
01/1989 até 12/1995	104.365	173.020	0,60	1.415.955	1.871.379	0,76
01/1996 até 07/2010	0	0	0	5.130.883	5.705.933	0,90
Total	104.365	173.020	0,60	6.546.838	7.577.312	0,86

VII.1.1.2) *p*-nitroclorobenzeno

Os dados obtidos sobre as importações e exportações brasileiras da mercadoria *p*-NitroCloroBenzeno são referentes ao período de janeiro de 1989 a agosto de 2010 e estão sumarizados na tabela VII.4. Deve-se ressaltar que no período de 01/1996 a 07/2010, os valores são apenas estimativos, e quantidades inferiores a 1Kg não aparecem computadas, fornecendo uma relação de valor irreal no sumário de importações.

Nessa tabela, consta que, no início da década de 90, uma grande demanda por este isômero e seu preço médio chegou a 0,92 US\$ por Kg. Sabe-se que a década de 90 foi marcada por uma grande abertura comercial e pela forte apreciação do real em relação ao dólar, impulsionando o incremento das importações de maneira geral. De 1996 a 2010, houve uma grande modificação no panorama das importações desse produto, sendo citado apenas a aquisição de 1 Kg durante esses 14 anos, traduzindo um mercado em desaquecimento.

Tabela VII.4 – Visão geral das Exportações e Importações de *p*-Nitroclorobenzeno no período de Jan/89 a ago/2010.

Produto: p-NitroCloroBenzeno						
	Exportação			Importação		
Período	US\$ FOB	Peso Líquido(Kg)	Preço médio por Kg	US\$ FOB	Peso Líquido(Kg)	Preço médio por Kg
01/1989 até 12/1995	81.454	90.000	0,91	1.095.789	1.197.488	0,92
01/1996 até 07/2010	0	0	0	124	1	124,00
Total	81.454	90.000	0,91	1.095.913	1.197.489	0,92

A seguir foram elaborados alguns detalhamentos da análise generalizada mostrada acima. O primeiro detalhamento teve como objetivo, mostrar as exportações e importações brasileiras no período de jan/89 a ago/2010, ano a ano. O resultado deste detalhamento pode ser observado na tabela VII.5.

Tabela VII.5- Detalhamento Ano a Ano das exportações e importações Brasileiras no período de Jan/89 a ago/2010.

Valores em US\$ FOB				
Período		Exportação	Importação	Saldo
jan/91	dez/91	81.454	84.219	-2.765
jan/92	dez/92	0	684.416	-684.416
jan/93	dez/93	0	207.194	-207.194
jan/94	dez/94	0	17.447	-17.447
jan/95	dez/95	0	102.513	-102.513

Valores em US\$ FOB				
Período		Exportação	Importação	Saldo
jan/00	dez/00	0	12	-12
jan/02	dez/02	0	15	-15
jan/04	dez/04	0	8	-8
jan/05	dez/05	0	7	-7
jan/06	dez/06	0	7	-7
jan/07	dez/07	0	6	-6
jan/08	dez/08	0	25	-25
jan/09	dez/09	0	44	-44
jan/10	Ago/10	0	0	0
Total		81.454	1.095.913	-1.014.459

Pela análise da Tabela VII.5, pode-se perceber que houve um déficit na balança comercial brasileira em relação ao produto *p*-nitroclorobenzeno de US\$ FOB 1.014.459 ao final desse Período. Além disso, outro fato que chama atenção é que, a partir de 1992, não houve mais exportações brasileiras desse produto. Isto pode ser explicado pela falência da indústria responsável por tal feito.

Outro detalhamento feito foi o que mostra de quais países o Brasil importava tal produto e suas respectivas quantidades e valores. Pode-se observar que grande parte do *p*-nitroclorobenzeno importado pelo Brasil, foi exportado por países que possuem uma indústria química forte como, por exemplo, Alemanha, França, Estados Unidos, ou por países com elevado crescimento econômico nos últimos anos, como a China. A tabela VII.6 mostra o resumo dos resultados obtidos:

Tabela VII.6 – Países que exportaram *p*-nitroclorobenzeno para o Brasil.

Importações Brasileiras		
País	Kg Líquido	US\$ FOB
Alemanha	88000	119987
Estados Unidos	638488	565520
França	471000	410309
China	0	15
Suiça	1	82
Total	1197489	1095913

Além disso, foi feito o detalhamento de quais estados brasileiros realizaram tal importação. A Tabela VII.7 resume os resultados obtidos.

Tabela VII.7 – Estados importadores de P-NitrocloroBenzeno.

Importação		
Estados	Kg Líquido	US\$ FOB
Bahia	1109488	975829
São Paulo	88001	120057
Rio de Janeiro	0	27
Total	1197489	1095913

Pode-se perceber, pela análise da tabela VII.7, que os principais estados importadores de *p*-nitroclorobenzeno foram Bahia, São Paulo e Rio de Janeiro. Acredita-se que essa grande demanda de *p*-nitroclorobenzeno pelo estado da Bahia se deva a presença do pólo petroquímico de Camaçari na região.

Também foi realizado o detalhamento que mostra para quais países o Brasil exportou tal produto e suas respectivas quantidades e valores em 1991. A tabela VII.8 mostra o resumo dos resultados obtidos:

Tabela VII.8 – Países que importaram do Brasil.

Exportações Brasileiras em 1991		
País	Kg Líquido	US\$ FOB
Índia	90000	81454

Por fim, foi feito o detalhamento de quais estados brasileiros realizaram tal exportação. Um ponto importante que deve ser destacado é que somente houve exportação brasileira durante o ano de 1991 pelo estado da Bahia. A Tabela VII.9 resume os resultados obtidos.

Tabela VII.9 – Estado exportador de *p*-NitrocloroBenzeno.

Estado Exportador em 1991		
Estados	Kg Líquido	US\$ FOB
BAHIA	90000	81454

VII.1.2 – Radar Comercial:

Foi analisado o grupo que apresenta NCM igual a 290490 que compreende derivados nitroalogenados, nitrossulfonados, sulfonados, nitrados dos hidrocarbonetos, pois não foi possível analisar o *p*-nitroclorobenzeno separadamente. Os dados obtidos sobre as exportações totais mundiais deste grupo são referentes ao período de janeiro de 2005 a agosto de 2007 e estão sumarizados na tabela VII.10.

Tabela VII.10- Exportações mundiais do grupo que compreende derivados nitroalogenados, nitrossulfonados, sulfonados, nitrados dos hidrocarbonetos.

Importações Mundo Agregado 2005 – 2007								
Código SH6: 290490 - Outros derivados nitroalogenados, nitrossulfonados, sulfonados, nitrados dos hidrocarbonetos								
País	US\$ mil - FOB			Participação			Variação	
							No Valor	Na Participação
	2005	2006	2007	2005	2006	2007	2005 - 2007	2005 - 2007
Total	207.910	229.753	222.170	100,00%	100,00%	100,00%	6,86%	

Pela análise da mesma tabela citada acima, pode-se perceber que houve uma variação positiva no valor de 6,86% ao se comparar esse triênio.

Após essa análise geral, foi feita uma análise detalhada da participação e valor exportado dos principais países exportadores dos componentes deste grupo mundialmente. Os resultados, contendo os 15 principais países, estão sendo mostrados na tabela VII.11.

Tabela VII.11- Os 15 principais países exportadores deste grupo.

Importações Mundo Agregado 2005 – 2007								
Código SH6: 290490 - Outros derivados nitroalogenados, nitrossulfonados, sulfonados, nitrados dos hidrocarbonetos								
País	US\$ mil – FOB			Participação(%)			Variação	
	2005	2006	2007	2005	2006	2007	No Valor 2005 - 2007	Na Participação 2005 - 2007
China	66.042	75.064	73.390	31,764	32,671	33,033	11,126	4,1
Índia	24.550	26.951	25.689	11,807	11,73	11,562	4,639	-2,542
Estados Unidos	21.724	24.853	22.444	10,448	10,817	10,102	3,314	-2,884
Itália	14.889	13.805	19.169	7,161	6,008	8,628	28,746	21,126
Alemanha	15.356	14.848	15.300	7,385	6,462	6,886	-0,364	-6,849
Japão	9.777	10.842	15.288	4,702	4,718	6,881	56,366	44,68
França	15.519	18.297	11.774	7,464	7,963	5,299	-24,131	-29,729
Reino Unido	10.496	20.982	8.042	5,048	9,132	3,619	-23,38	-28
Países Baixos	6.069	5.391	6.408	2,919	2,346	2,884	5,585	-3,448
Rússia	2.132	2.098	4.093	1,025	0,913	1,842	91,979	80
Brasil	6.542	3.409	3.801	3,146	1,483	1,71	-41,898	-45,161
Coréia	2.666	2.042	3.359	1,282	0,888	1,511	25,993	25
Bélgica	3.012	2.241	3.181	1,448	0,975	1,431	5,61	0
Cingapura	774	1.095	2.158	0,372	0,476	0,971	178,811	200
Espanha	2.244	1.537	1.779	1,079	0,668	0,8	-20,721	-20
Suíça	1.876	2.062	1.575	0,902	0,897	0,708	-16,044	-22,222

Pode-se perceber, pela observação dos dados da tabela VII.11, que este grupo dos 15 maiores exportadores é composto por países que possuem uma indústria química competitiva e consolidada como, por exemplo, Alemanha, França, Estados Unidos, Japão, Reino Unido, e também, por países com elevado crescimento econômico nos últimos anos, como a China, Índia, Brasil.

No caso do Brasil, pode-se constatar que houve uma redução tanto no valor exportado de 41%, quanto na participação de 45%, ao se comparar esse triênio.

VII.2- Discussão

Acreditava-se, antes da elaboração desse estudo, que devido ao grande leque de possibilidades de aplicação, o *p*-nitroclorobenzeno estivesse em alta no mercado. Como tal fato não foi confirmado, procuramos duas alternativas para justificar a viabilidade econômica da produção nacional desse intermediário:

- A primeira seria a de que o *p*-nitroclorobenzeno pode ser a matéria-prima utilizada para a produção do *p*-Aminofenol e *p*-NitroFenol, que são utilizados como intermediários de síntese de fármacos importantes como o paracetamol;
- Uma segunda opção seria a de, a partir de informações obtidas neste trabalho, priorizar a obtenção seletiva do isômero *orto* que se mostra mais vantajoso na conjuntura atual pela análise das importações via Aliceweb.

No período de 1996 a 2010, pela análise das tabelas VII.12 e VII.13, pode-se perceber que, principalmente no caso do *p*-aminofenol, existe uma grande demanda interna por esse produto (aproximadamente 546000 Kg) e seu preço médio por Kg é elevado (4 US\$ por Kg).

Tabela VII.12- Visão geral das Exportações e Importações de *p*-AminoFenol no período de Jan/89 até Dez/1996 e Jan/97 a Jul/2010.

Produto: <i>p</i> -AminoFenol						
Período	Exportação			Importação		
	US\$ FOB	Peso Líquido(Kg)	Preço médio por Kg	US\$ FOB	Peso Líquido(Kg)	Preço médio por Kg
01/1989 até 12/1995	6.266	338	18,54	5.251.578	459.461	11,43
01/1996 até 07/2010	1.746	100	17,46	2.362.469	546.581	4,32
Total	8.012	438	18,29	7.614.047	1.006.042	7,57

Tabela VII.13- Visão geral das Exportações e Importações de *p*-Nitrofenol no período de Jan/89 até Dez/1996 e Jan/97 a Jul/2010.

Produto: <i>p</i> -NitroFenol						
Exportação				Importação		
Período	US\$ FOB	Peso Líquido(Kg)	Preço médio por Kg	US\$ FOB	Peso Líquido(Kg)	Preço médio por Kg
01/1989 até 12/1995	0	0	0	400.614	201.934	1,98
01/1996 até 07/2010	0	0	0	26.381	930	28,37
Total	0	0	0	426.995	202.864	2,10

O incremento na produção nacional de *p*-nitroclorobenzeno e a sua posterior conversão em *p*-aminofenol e *p*-nitrofenol, propiciariam a redução da importação destes intermediários, reduzindo o impacto que estes causam na balança comercial brasileira.

Além disso, para que o setor de química fina, em especial o de fármacos, se torne competitivo internacionalmente no longo prazo, deve ser buscado, desde já, a implantação de uma indústria química orgânica destinada a fabricar as matérias-primas requeridas para os diversos segmentos da química fina nacional, com porte suficiente para também acessar mercados externos.

Com relação a segunda opção de obtenção seletiva do isômero *orto*, pela análise da tabela VII.14, podemos observar que o volume de exportações não é muito animador de um período a outro, porém observa-se que o volume de importações aumentou e o preço diminuiu, mostrando que tal produto vem ganhando importância comercial, o que nos leva a crer que caso o *o*-nitroclorobenzeno fosse produzido no Brasil, tal fato reduziria o impacto na balança comercial brasileira.

Tabela VII.14- Visão geral das Exportações e Importações de o-Nitroclorobenzeno no período de Jan/89 até Dez/1996 e Jan/97 a Jul/2010.

Mercadoria: o-NitroCloroBenzeno						
Período	Exportação			Importação		
Período	US\$ FOB	Peso Líquido (Kg)	US\$FOB/Kg	US\$ FOB	Peso Líquido (Kg)	US\$FOB/Kg
Jan/89 até Dez/1996	1279153	1529305	0,8364	24967	13508	1,8483
Jan/97 até Jul/2010	0	0	0	11118051	8379150	1,3268
Total	1279153	1529305	-	11143018	8392658	-

Como o isômero *orto* é produzido pela mesma reação proposta, esse trabalho também mostra-se importante pois fornece informações para selecionar preferencialmente o isômero *orto*, necessitando apenas de adequação das condições reacionais para melhorar a seletividade para este isômero.

Portanto, são necessárias medidas que venham valorizar a produção local dos intermediários de síntese, através de investimentos na instalação de novas indústrias nacionais para a produção do *p*-nitroclorobenzeno, concessão de incentivos e financiamentos para as indústrias já existentes, além da aplicação da inovação tecnológica na otimização do processo de nitração responsável pela produção destes intermediários.

Estas medidas contribuiriam para o desenvolvimento tecnológico do país, para o incremento da competitividade tanto no cenário internacional, quanto no nacional das indústrias do setor de química fina, para a garantia do fornecimento desse intermediário de síntese a preço competitivo, em suma, para a redução desse “gap” tecnológico existente entre o Brasil e os países do primeiro mundo.

Capítulo VIII- Conclusão

O planejamento fatorial se mostrou uma ferramenta eficaz para a otimização da razão entre os isômeros *para/orto* da reação de nitração do clorobenzeno. Através dele foi possível determinar as condições de processo que propiciam à obtenção seletiva de *p*-nitroclorobenzeno. A principal interação entre os parâmetros, que se mostrou um ponto chave para a obtenção seletiva desse isômero, foi a interação AD. Foi observado que para que seja obtido o maior rendimento ao isômero *para* é necessário que se utilize o maior valor da faixa de A, associado ao menor de D ou vice versa. Além disso, pela análise dos modelos ajustados, ficou claro que, cada isômero depende diferentemente dos parâmetros estudados.

Além disso, o estudo de viabilidade econômica mostrou que é de extrema importância para o desenvolvimento do nosso país que se invista na produção nacional de intermediários orgânicos de síntese, pois isto contribuiria para que, a longo prazo, o setor química fina se torne competitivo internacionalmente. Apesar da grande quantidade importada de produtos, no início dos anos 90, que foi responsável por um grande déficit nesta época, de 2000 a 2010 houve uma reduzida importação em relação ao *p*-nitroclorobenzeno traduzindo um mercado em desaquecimento. Dessa forma, uma das possíveis alternativas encontradas para tornar viável economicamente a produção nacional do *p*-nitroclorobenzeno seria, a de convertê-lo em *p*-aminofenol e *p*-nitrofenol, pois estes apresentam uma elevada demanda e um elevado valor no comércio internacional causando um elevado impacto na balança comercial brasileira, ou a de priorizar a seletividade em relação ao isômero *orto*, pois este está em alta no comércio internacional na atual conjuntura.

Capítulo IX – Sugestões para futuros trabalhos

A partir dos resultados obtidos neste trabalho sugere-se a elaboração da análise de risco para uma planta de produção de *p*-nitroclorobenzeno utilizando como reagentes a mistura sulfonítrica e clorobenzeno e, também, a ampliação do entendimento das influências dos parâmetros sobre a reação de nitração através da aplicação do método superfície resposta como forma de planejamento experimental.

Capítulo X- Bibliografia

[01]- ALBRIGHT, L.F., In Kirk Othmer - Encyclopedia of Chemical Technology. 3^a Edição. New York: Wiley & Sons, 1981. v.15.

[02]- ALICEweb. Desenvolvimento. Consultas Exportações/Importações. Disponível em: <http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br>. Acessado em: 15 de agosto de 2010.

[03]- BAYER AG (1986b), Internal study: Test on water solubility.

[04]- CARDOSO, S.P.; CARNEIRO, J.W.M. Nitração aromática: substituição eletrofílica ou reação com transferência de elétrons?. Quím.Nova, São Paulo, v.24, n.3, 2001.

[05]- ECKERT, J.W.; Fungistatic and Phytotoxic Properties of Some Derivatives of Nitrobenzene, Phytopathology, v.52, p.642-649, 1962.

[06]- FILHO, A.P.O. Alta regio-seletividade das reações de nitração e oxidação com nitratos de acila suportados. 1995. 126 p. Tese de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.

[07]- GILLIS, P.A.; BRAUN, H.; SCHIMIDT, J.; VERWIJS, J.W.; VELTEN, H.; PLATKOWSKI, K. Process for conducting Liquid/Liquid multiphase reaction in a tubular reactor having static mixing elements separated by coalescing zones. US Patent 6,562,247, 2003.

[08]- GROGGINS, P. H., Unit Processes in Organic Synthesis. 5^a Edição. Tóquio: McGraw- Hill Book Company, Inc, 1958.

[09]- HAIR, J.F; TATHAM, R.L.; ANDERSON, R.E.; BLACK, W. Análise multivariada de dados. Porto Alegre. 5^a edição. Porto Alegre: Artmed Editora S.A., 2005.

- [10]- HEPWORTH, J.D.; WARING, D.R.; WARING, M.J., *Aromatic Chemistry*. Londres: Royal Society of Chemistry, 2002.
- [11]- HERMAN, H.; GEBAUER, J. Process for the nitration of aromatic compounds. US Patent 5,763,697, 1998.
- [12]- HOGGETT, J.G., MOODIE, R. B., PENTON, J.R., SCHOFIELD, K., *Nitration and aromatic reactivity*. Reino Unido: Cambridge University Press, 1971.
- [13]- Kochi, J. K. Inner-sphere electron transfer in organic chemistry. Relevance to electrophilic aromatic nitration. *Acc. Chem. Res.*, Texas, v.25, n.1, p. 39-47, 1992.
- [14]- MACEDO, R.M.P.R. Aplicação da metodologia de planejamento de experimentos para formulação de massas cerâmicas para telhas. 2007. 117 p. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.
- [15]- MCMURRY, J., *Química Orgânica I*. Trad. Sob a direção de Ana Flávia Nogueira e Izilda Aparecida Bagatin. 6ª edição. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2005.
- [16]- MONTGOMERY, D.C. *Design and Analysis of Experiments*. 5ª edição. New York: John Wiley & Sons, 2001.
- [17]- OLAH, A.G., MALHOTRA, R., NARANG, C.S., *Nitration: Methods and Mechanisms*. New York: VCH Publishers, 1989.
- [18]- QUADROS, P.A. *Reacção de Nitração de Compostos Aromáticos: Transferência de massa e reacção química*. 2004. 336 p. Tese de Doutorado, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2004.
- [19]- QUADROS, P.A.; BAPTISTA, C.M.S.G. Effective interfacial área in agitated liquid-liquid continuous reactors. *Chemical Engineering Science*, v.58, n.17, p. 3935-3945, 2003.

[20]- Radar Comercial. Análise de Mercados e Produtos. Disponível em: <http://radarcomercial.desenvolvimento.gov.br/radar>. Acessado em: 15 de agosto de 2010.

[21]- SCHOFIELD, K., Aromatic Nitration. Cambridge: Cambridge University Press, 1980.

[22]- SPEIGHT, J. G., Chemical and process design handbook. New York: The McGraw-Hill Companies, Inc., 2002.

[23]- SROUR, R., Aromatic Intermediates and Derivatives, Monochloronitro-benzenes Production and Demand, p-Nitrochlorobenzene, Paris, 1996.

[24]- VAN-WOEZIK, B.A.A.; WESTERTERP, K.R. Measurement of interfacial areas with the chemical method for a system with alternating dispersed phases. Chemical Engineering and Processing, v.39, n.4, p. 299-314, 2000.

[25]- WISS, J., FLEURY, C., FUCHS, V. Modelling and optimization of semi-batch and continuous nitration of chlorobenzene from safety and technical viewpoints. J.Loss Prev. Process Ind., v. 8, n.4, p. 205-213, 1995.

[26]- ZALDIVAR, J.M; MOLGA, E.; ALÓS, M.A.; HERNANDEZ, H.; WESTERTERP, K.R. Aromatic Nitration by mixed acid. Slow Liquid-Liquid reaction regime. Chemical Engineering and Processing, v.34, p. 543-559, 1995.