



**Mickael Robert
Resende Coelho
Pereira**

Sulfonação da anilina por aquecimento óhmico



**Mickael Robert
Resende Coelho
Pereira**

Sulfonação da anilina por aquecimento óhmico

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Doutor Artur Manuel Soares da Silva, Professor Catedrático, da Doutora Vera Lúcia Marques da Silva, Investigadora em Pós-doutoramento, do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e do Doutor Alejandro França Gomes Ribeiro, Químico da CUF Químicos Industriais.

Dedico este trabalho à minha família, em especial à minha mãe, por todo o tipo de apoio, emocional e financeiro, e por ter sido incansável em todos os momentos, mesmo nos mais difíceis.

o júri

presidente

Prof. Doutor Maria Inês Purcell de Portugal Branco
Professora auxiliar, Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Artur Manuel Soares da Silva
Professor catedrático, Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Luís Miguel Palma Madeira
Professor associado da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

agradecimentos

À Doutora Vera L. M. Silva, por toda a ajuda que deu, quer durante a realização dos ensaios, como pela disponibilidade para tirar dúvidas.

À Doutora Mónica Susana Gonçalves de Almeida Válega, técnico superior, por toda a ajuda que deu relativamente às análises de HPLC.

A todos os meus amigos, em especial ao Jorge Leite, por me terem acompanhado por todo este percurso e por toda a ajuda prestada.

À minha mãe, sem a qual não teria tido a oportunidade de ter chegado até onde cheguei.

À Universidade de Aveiro e ao QOPNA/DQ pela disponibilização dos meios necessários à realização deste trabalho.

À CUF Químicos Industrias pelo envolvimento neste processo, pela colaboração dada pelo meu orientador Doutor Alejandro França Gomes Ribeiro, como também pelos materiais fornecidos.

Ao meu orientador Doutor Artur Silva pelo apoio e disponibilidade demonstrada ao longo deste trabalho.

Ao Doutor Hilário Tavares pelo contributo prestado na obtenção dos espetros de RMN.

palavras-chave

anilina, ácido sulfanílico, aquecimento óhmico, sulfonação, substituição aromática electrofílica.

resumo

A sulfonação da anilina é uma reação importante que origina o ácido sulfanílico (AS), o qual é aplicado nas indústrias têxtil, de papel, de tintas, entre outras. Vários reagentes têm sido usados na sulfonação da anilina, sendo o ácido sulfúrico concentrado o único utilizado à escala industrial.

O processo de produção do AS utiliza o ácido sulfúrico e é levado a cabo em reatores convencionais agitados, apresentando alguns inconvenientes, tais como longo tempo de reação e alta temperatura, levando a rendimentos e seletividades desfavoráveis.

O presente trabalho tem como objetivo realizar ensaios à escala laboratorial para avaliar a viabilidade da aplicação da tecnologia de aquecimento óhmico, à sulfonação da anilina, suas vantagens e limitações, com o intuito de se obter ácido sulfanílico. Pretende-se comparar esta tecnologia com o processo de aquecimento convencional, avaliando parâmetros como a conversão da anilina em AS, a seletividade e o tempo de reação.

Inicialmente efetuaram-se alguns ensaios de modo a identificar possíveis limitações da tecnologia de aquecimento óhmico, quando aplicada à sulfonação da anilina, e a estudar algumas condições reacionais. Depois de se terem identificado os parâmetros mais importantes da reação, as experiências seguintes tiveram como finalidade encontrar as melhores condições reacionais de modo a obter uma elevada taxa de rendimento da anilina em AS. Foram-se alterando as condições experimentais ao longo dos ensaios realizados (a temperatura da reação, a proporção molar dos reagentes, o uso de vácuo para remover água durante a reação, o tempo de aquecimento e a geometria dos elétrodos). Nas melhores condições reacionais encontradas, obteve-se o AS como produto maioritário, com elevada conversão, tendo sido identificados alguns produtos secundários, como o hidrogenossulfato de anilíneo (HSA), o ácido 4-aminobenzeno-1,3-dissulfónico (1,3-ADS) e o ácido *o*-aminobenzenossulfónico (AO), em percentagens muito baixas relativamente ao AS. O controlo analítico e a identificação dos produtos obtidos em todos os ensaios realizados foram efetuado por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

Os resultados obtidos permitiram concluir que a temperatura é um parâmetro crucial para que a conversão de anilina em AS seja elevada. O aumento de temperatura permite ter uma maior conversão num espaço de tempo mais curto, sendo a temperatura ótima 180°C a 200°C. A estas temperaturas conseguem-se conversões mais elevadas usando anilina e ácido sulfúrico em quantidade quase equimolar, ou usando o ácido sulfúrico em excesso.

No entanto, no segundo caso a mistura reacional encontra-se mais fluida, o que facilita a sua agitação no reator de aquecimento ôhmico. O uso de vácuo para retirar água no decorrer da reação promove a transformação da anilina em ácido sulfanílico num menor tempo de reação. Os elétrodos retangulares de aço inox 316 permitiram um aquecimento eficiente, enquanto os elétrodos em forma de varão não funcionaram, tendo ficado isolados rapidamente do meio reacional.

Após este trabalho foi possível concluir que a tecnologia de aquecimento ôhmico permite obter resultados semelhantes aos do método convencional, podendo ser usada como processo alternativo para a reação em causa. Adicionalmente esta tecnologia apresenta vantagens a nível energético (menor inércia térmica), contudo a agitação do reator apresenta ainda algumas limitações, necessitando de desenvolvimentos adicionais para se poder construir um reator à escala piloto.

keywords

aniline, sulfanilic acid, ohmic heating, sulfonation, electrophilic aromatic substitution

abstract

Sulfonation of aniline is an important reaction that gives sulfanilic acid, a value-added product, for the textile, paper and paint industry, among others. Several reagents have been used in the sulfonation of aniline, being concentrated sulfuric acid the only used on an industrial scale.

The sulfonation of aniline is carried out in conventionally stirred batch reactors using concentrated sulfuric acid. This process presents some disadvantages, such as long reaction times, high temperature, leading to unfavorable yields and selectivities.

The present study aims to assess on a laboratory scale the feasibility of using ohmic heating technology in the sulfonation of aniline, its advantages and limitations, in order to obtain sulfanilic acid in high yields. It is intended to compare this technology with conventional heating, evaluating process parameters such as the conversion of aniline, selectivity and reaction time. Some experiments to identify possible limitations of ohmic heating technology applied to sulfonation of aniline and the study of some reaction conditions were initially made. Once the most important parameters of the reaction were identified, the following experiments were intended to find the best reaction conditions to obtain a high yield of aniline into sulfanilic acid, by changing several experimental reaction conditions such as the temperature, the molar ratio of the reactants, the use of vacuum to remove water during the reaction, the reaction time and the geometry of the electrodes. In the best reaction conditions encountered, sulfanilic acid was obtained as a major product together with some byproducts, such as aniline hydrogen sulfate, 4-aminobenzene-1,3-disulfonic acid and *o*-aminobenzenesulfonic acid have been identified in very low percentages relative to sulfanilic acid. The analytical detection and identification of the obtained products in all experiments was performed by high performance liquid chromatography (HPLC).

The results showed that the temperature is a crucial parameter of the reaction. The increase in temperature allows a higher transformation of aniline into sulfanilic acid in a short time, the optimum temperature being at 180 °C to 200 °C. At these temperatures high yields can be achieved using sulfuric acid and aniline in almost equimolar amount or using an excess of sulfuric acid. However, in the second case the reaction mixture is more fluid which facilitates agitation in the ohmic heating reactor. The use of vacuum to remove water during the reaction promotes the conversion of aniline to sulfanilic acid in a shorter reaction time.

The rectangular electrodes made of 316 stainless steel allowed an efficient heating while the use of other electrodes geometries (rods of 316 stainless steel) was not viable.

At the end of this work it is possible to state that ohmic heating can be an alternative technology to conduct sulfonation of aniline with similar results to the conventional method. In addition, this technology is more energy-efficient due to the low thermal inertia of the heating process, however the agitation of the reactor still has some limitations and needs to be further developed at a pilot scale.

Índice Geral

| | |
|------------------------|-------|
| Agradecimentos..... | VII |
| Resumo..... | IX |
| Abstract..... | XI |
| Índice..... | XIII |
| Índice de Figuras..... | XV |
| Índice de Tabelas..... | XVIII |
| Abreviaturas..... | XIX |
| Preâmbulo..... | XX |

Índice

| | |
|---|----|
| 1. Introdução e Objetivos | 1 |
| 1.1. Introdução..... | 2 |
| 1.1.1. Sulfonação da anilina..... | 3 |
| 1.1.2. Metodologias de produção de ácido sulfanílico..... | 5 |
| 1.1.3. Aquecimento Óhmico | 9 |
| 1.2. Objetivos..... | 12 |
| 2. Observações Experimentais | 13 |
| 2.1. Observações experimentais | 14 |
| 2.2. Procedimento Geral | 28 |
| 3. Análise e Discussão dos Resultados..... | 31 |
| 3.1. Análise e discussão dos resultados obtidos | 32 |
| 3.1.1. Preparação da amostra de referência..... | 32 |
| 3.1.2. Método de análise da amostra de referência e dos produtos obtidos..... | 33 |
| 3.1.3. Ensaio realizados..... | 34 |
| 3.1.4. Resultados dos ensaios preliminares..... | 34 |
| 3.1.5. Efeito da temperatura..... | 39 |
| 3.1.6. Efeito do excesso de ácido sulfúrico..... | 42 |
| 3.1.7. Efeito da geometria dos elétrodos..... | 48 |
| 3.1.8. Aquecimento convencional vs. Aquecimento óhmico | 49 |
| 3.1.9. Efeito do uso de vácuo | 50 |
| 3.1.10. Efeito do tempo de reação | 51 |

| | |
|---|----|
| 4. Conclusões e Perspetivas Futuras | 55 |
| 4.1. Conclusões e Perspetivas Futuras | 56 |
| 5. Bibliografia..... | 59 |
| 5.1. Bibliografia..... | 60 |
| 6. Apêndice..... | 61 |
| 6.1. Apêndice: Determinação da temperatura média para cada ensaio | 62 |

Índice de Figuras

| | |
|---|----|
| Fig. 1 – Estrutura química da anilina. ^[1] | 2 |
| Fig. 2 – Sulfonação da anilina. | 3 |
| Fig. 3 - Primeira etapa: pré-reação. | 3 |
| Fig. 4 – Segunda etapa: cozimento. | 4 |
| Fig. 5 – Produtos monossustituídos obtidos na reação de sulfonação da anilina. | 4 |
| Fig. 6 – Compostos dissustituídos obtidos na reação de sulfonação da anilina. | 5 |
| Fig. 7 - Composto trissustituído obtido na reação de sulfonação da anilina. | 5 |
| Fig. 8 – Representação esquemática do reator ôhmico (PAT 105908). ^[14] | 11 |
| Fig. 9 – Ensaio 2: fotografia tirada após 2:40h de aquecimento. | 15 |
| Fig. 10 – Ensaio 4: fotografia tirada após 1:30h de aquecimento. | 16 |
| Fig. 11 – Ensaio 5: fotografias tiradas ao longo do ensaio; a da esquerda tirada após 13 minutos, a do centro tirada após 28 minutos e a da direita tirada após 3:50h de aquecimento. | 18 |
| Fig. 12 – Representações gráficas da temperatura (°C) (em cima) e da potência (W) (em baixo) em função do tempo (s) de aquecimento para os ensaios 4 (esquerda) e 5 (direita). | 18 |
| Fig. 13 – Ensaio 6: fotografias tiradas ao longo do ensaio; a da esquerda tirada após 54 minutos, a do centro tirada após 1:36h e a da direita tirada no final do ensaio após 4:30h. | 19 |
| Fig. 14 – Fotografia da montagem experimental adaptada para usar vácuo durante a reação. | 20 |
| Fig. 15 – Ensaio 7: fotografias tiradas ao longo do ensaio; a primeira (esquerda) tirada após 21 minutos, a segunda tirada após 40 minutos, a terceira tirada após 1:20h e a quarta (direita) tirada no final do ensaio, após 6:00h. | 21 |
| Fig. 16 – Ensaio 8: fotografia da esquerda tirada após 1:18h e da direita tirada após 4:53h. | 22 |
| Fig. 17 – Ensaio 9: fotografias tiradas ao longo do ensaio; a da esquerda tirada após 6 minutos, a do meio tirada após 19 minutos e a da direita tirada após 4:39h. | 23 |
| Fig. 18 – Ensaio 13: fotografia tirada após a adição da anilina (formação do composto intermediário). | 25 |
| Fig. 19 – Representações gráficas da potência (W) (acima) e da temperatura (°C) (abaixo) em função do tempo (s) de aquecimento para os ensaios 7 (esquerda) e 10 (direita). | 25 |

| | |
|---|----|
| Fig. 20 - Ensaio 10: fotografias tiradas ao longo do ensaio; a da esquerda tirada após 5 minutos, a do centro tirada após 1:46h e da direita tirada após 3:17h..... | 26 |
| Fig. 21 – Ensaio 11 (primeira e segunda) e 12 (últimas três): fotografias tiradas ao longo dos ensaios; a primeira tirada após 1:01h, a segunda tirada após 1:57h, a terceira tirada após 1:02h, a quarta tirada após 1:58h e a quinta tirada após 4:55h. | 26 |
| Fig. 22 – Ensaio 13: fotografias tiradas ao longo do ensaio; a primeira tirada às 0h (tempo zero), a segunda tirada após 18 minutos, a terceira tirada após 30 minutos, a quarta tirada após 52 minutos, a quinta tirada após 1:36h e a sexta tirada no final do ensaio, após 5:29h. | 27 |
| Fig. 23 – Cromatograma da amostra de referência preparada. Área relativa: AS (40,40%), AM (10,46%), Anilina (8,47%), 1,3-ADS (17,42%), 1,4-ADS (8,22%), AO (15,05 %). .. | 32 |
| Fig. 24 – Espectro de RMN de ¹ H do produto obtido no primeiro ensaio. | 35 |
| Fig. 25 – Cromatograma do produto obtido no primeiro ensaio. Área relativa: 100% de anilina. | 35 |
| Fig. 26 – Cromatograma da análise ao sólido obtido no segundo ensaio. Área relativa: AS (0,3%) e anilina (99,7%) | 36 |
| Fig. 27 – Cromatograma do produto obtido no terceiro ensaio. Área relativa: AS (28,3%), anilina (65,5%), 1,3-ADS (2,9%) e AO (3,3%). | 37 |
| Fig. 28 – Cromatograma do produto obtido no quarto ensaio. Área relativa: AS (23,4%), anilina (71,5%), 1,3-ADS (2,1%) e AO (3,0%). | 38 |
| Fig. 29 – Cromatograma do produto obtido no quinto ensaio. Área relativa: AS (28,1%), anilina (67,5%), 1,3-ADS (0,8%) e AO (3,7%). | 38 |
| Fig. 30 – Cromatograma do produto obtido no sexto ensaio. Área relativa: AS (76,6%), anilina (20,3%), 1,3-ADS (0,8%) e AO (1,3%). | 41 |
| Fig. 31 – Cromatograma do produto obtido no sétimo ensaio. Área relativa: AS (83,8%), anilina (13,5%), 1,3-ADS (0,9%) e AO (1,8%). | 41 |
| Fig. 32 – Representação gráfica da formação de AS e 1,3-ADS (%) a partir de anilina, no ensaio 13, ao longo do tempo (h) de aquecimento. | 44 |
| Fig. 33 – Cromatogramas obtidos no 11º ensaio (amostras retiradas de meia em meia hora até às 2:30h de aquecimento)..... | 45 |
| Fig. 34 – Cromatogramas obtidos no 11º ensaio (amostras retiradas de meia em meia hora das 3:00h até às 5:00h de aquecimento). | 46 |

| | |
|--|----|
| Fig. 35 – Cromatogramas obtidos no 12º ensaio (amostras retiradas ao fim de períodos de um hora até às 5:00h de aquecimento). | 47 |
| Fig. 36 – Cromatogramas obtidos no 13º ensaio (amostras retiradas ao fim de períodos de um hora até às 5:29h de aquecimento).. | 48 |
| Fig. 37 – Cromatograma do produto obtido no oitavo ensaio. Área relativa: AS (91,3%) e anilina (7,6%). | 50 |
| Fig. 38 – Cromatograma do produto obtido no nono ensaio. Área relativa: AS (93,2%) e anilina (6,8%). | 50 |
| Fig. 39 – Representação dos efeitos dos grupos amina e hidrogenossulfato na molécula de ácido sulfanílico..... | 52 |
| Fig. 40 – Cromatograma obtido no décimo ensaio. Área relativa: AS (92,3%), anilina (1,3%), 1,3-ADS (6,4%). | 53 |
| Fig. 41 – Representação gráfica da temperatura (°C) em função do tempo (s) de aquecimento, relativa ao ensaio 9..... | 62 |

Índice de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – Resumo das condições experimentais para cada um dos ensaios realizados..... | 28 |
| Tabela 2 - Compostos utilizados na preparação da amostra de referência e respectivos tempos de retenção (min.) e comprimentos de onda de absorção (nm): | 33 |
| Tabela 3 - Resumo dos parâmetros experimentais e resultados obtidos nos ensaios preliminares 1-5..... | 39 |
| Tabela 4 – Estudo do efeito da temperatura na síntese de ácido sulfanílico em aquecimento ôhmico. | 40 |
| Tabela 5 – Resumo dos resultados obtidos ao longo do tempo para os ensaios 11, 12 e 13. | 42 |
| Tabela 6 – Estudo do efeito do uso de excesso de ácido sulfúrico na síntese de ácido sulfanílico em aquecimento ôhmico: comparação entre os ensaios 7 e 12 e os ensaios 9 e 13. | 43 |
| Tabela 7 – Estudo do efeito do método de aquecimento aplicado na síntese do ácido sulfanílico: comparação entre os ensaios 8 e 9..... | 49 |
| Tabela 8 – Estudo do efeito do vácuo na síntese de ácido sulfanílico em aquecimento ôhmico: comparação entre os ensaios 6 e 7 e os ensaios 11 e 12..... | 51 |
| Tabela 9 – Resumo dos resultados obtidos nos ensaios 10 e 12, evidenciando o tempo de aquecimento..... | 52 |

Abreviaturas

| | |
|--------------------|--|
| 1,3 – ADS | Ácido 4-aminobenzeno-1,3-dissulfónico |
| 1,4 – ADS | Ácido 2-aminobenzeno-1,4-dissulfónico |
| AM | Ácido <i>m</i> -aminobenzenossulfónico |
| AO | Ácido <i>o</i> -aminobenzenossulfónico |
| AS | Ácido sulfanílico ou ácido <i>p</i> -aminobenzenossulfónico |
| $C_{H_2SO_4}$ | Concentração de ácido sulfúrico |
| CH | Aquecimento clássico ou convencional (<i>Conventional Heating</i>) |
| HSA | Hidrogenossulfato de anilíneo |
| HPLC | Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (<i>High Performance Liquid Chromatography</i>) |
| OH | Aquecimento óhmico (<i>Ohmic Heating</i>) |
| PEEK | Poliéter éter cetona (<i>PoliEther Ether Ketone</i>) |
| RMN | Ressonância Magnética Nuclear |
| T | Temperatura |
| $\bar{T}_{aquec.}$ | Temperatura de aquecimento média |
| t | Tempo |
| $t_{ad.}$ | Tempo de adição da anilina |
| $t_{aquec.}$ | Tempo de aquecimento |
| TBAHS | Hidrogenossulfato de tetrabutílamónio (<i>Tetrabutylammonium Hydrogen Sulfate</i>) |
| TLC | Cromatografia em camada fina (<i>Thin Layer Chromatography</i>) |
| V | Volume de reagente usado |

Preâmbulo

Recentemente, foi desenvolvido na Universidade de Aveiro, em colaboração com as Universidades do Porto e do Minho, um reator com aquecimento óhmico para efetuar transformações químicas, tendo este reator sido objeto de uma patente Portuguesa (PAT 105908). Presentemente, a Universidade de Aveiro tem realizado esforços no sentido da transferência desta tecnologia para o setor industrial.

A tecnologia por aquecimento óhmico pode constituir uma alternativa para assistir o processo de sulfonação da anilina. Neste sentido, a CUF, como único produtor europeu de ácido sulfanílico por sulfonação da anilina, em parceria com a Universidade de Aveiro, pretende explorar esta viabilidade tecnológica, de modo a estudar o seu efeito no rendimento e seletividade da reação de sulfonação em comparação com o processo convencional usado na empresa. Neste contexto, foi proposto o tema para esta dissertação: sulfonação da anilina por aquecimento óhmico, a ser desenvolvido na Universidade de Aveiro em colaboração com a CUF Químicos Industriais.

Este trabalho teve como objetivo estudar a sulfonação da anilina à escala laboratorial, usando o reator de aquecimento óhmico da Universidade de Aveiro, e efetuar testes comparativos em condições de aquecimento convencionais, com intuito de avaliar as vantagens e limitações do uso do aquecimento óhmico neste processo.

Esta dissertação está organizada em cinco capítulos. No primeiro capítulo apresenta-se uma breve introdução sobre este tema e os objetivos do trabalho. No segundo capítulo são apresentadas as observações experimentais e no terceiro é feita a análise e discussão dos resultados obtidos. No quarto capítulo são apresentadas as principais conclusões deste trabalho e perspetivas futuras. No quinto capítulo apresenta-se a bibliografia.

1. Introdução e Objetivos

1.1. Introdução

A anilina (Fig. 1), composto aromático utilizado como reagente neste trabalho, apresenta-se em estado líquido e incolor, ficando amarelada quando oxidada. A anilina pertence à família das aminas, sendo a amina aromática com a estrutura mais simples que existe.^[1] Este composto tem uma vasta gama de aplicações, usado maioritariamente na indústria de poliuretanos. A CUF – Químicos industriais, como empresa produtora de anilina, tem capacidade de cerca de 200 mil toneladas por ano.

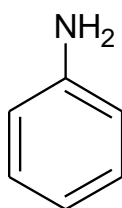


Fig. 1 – Estrutura química da anilina.^[1]

A sulfonação de compostos aromáticos, e em particular da anilina, é uma reação de substituição aromática eletrofílica com grande relevância em síntese orgânica, havendo já vários métodos reportados na literatura para este tipo de reação utilizando ácido sulfúrico concentrado,^[2] ácido trifluoroacético – ácido sulfúrico,^[3] trióxido de enxofre em diclorometano,^[4] sulfonação de Grignard usando reagentes de lítio,^[5] substituição nucleofílica aromática com sulfato de sódio^[6] e sulfonação com o complexo trióxido-dioxano de enxofre.^[7] Os métodos aplicados até ao momento têm várias desvantagens como, por exemplo, longos tempos de reação, temperaturas elevadas, baixos rendimentos e concentrações elevadas de ácido sulfúrico.

As aminas sulfonadas têm um grande interesse a nível económico, sendo o ácido sulfanílico (AS), também conhecido por ácido *p*-aminobenzenossulfónico, uma dessas aminas sulfonadas. Este composto é obtido através da substituição aromática eletrofílica da anilina, na qual um átomo de hidrogénio do anel aromático é substituído por um grupo SO₃H (Fig. 2). O AS é um produto químico, sintético e orgânico, apresenta-se sob a forma de um sólido cristalino branco, com alto ponto de fusão, podendo ser comercializado em estado puro (pureza: $\geq 98\%$), em estado bruto (pureza $\approx 75\%$) ou em solução de 30 % de sulfanilato de sódio.^[8]

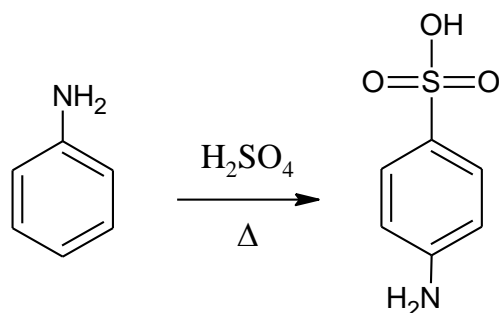


Fig. 2 – Sulfonação da anilina.

A importância económica desta reação, já mencionada anteriormente, provém da existência de diversas aplicações do AS a nível industrial e comercial, tais como: agentes branqueadores na indústria têxtil, de detergentes e de papel, em tintas de especialidade, corantes alimentares, aditivos para betão (plasticizantes), produtos de cuidado pessoal, entre outros. Os principais produtores a nível mundial são a China, com capacidade total anual superior a 65 mil toneladas, e a Índia, com uma capacidade total anual superior a 13 mil toneladas. ^[8, 9] A CUF – Químicos Industriais em Portugal, única empresa a nível europeu a produzir ácido sulfanílico, tem uma capacidade total anual superior a 4 mil toneladas. Esta quantidade corresponde a cerca de 2% da anilina que é produzida pela empresa.

1.1.1. Sulfonação da anilina

A reação de sulfonação da anilina apresentada anteriormente na Fig. 2 pode ser dividida em duas etapas. A primeira etapa, denominada pré-reação, consiste na adição da anilina ao ácido sulfúrico (H_2SO_4) e a segunda consiste no cozimento ou aquecimento.

A primeira etapa, Fig. 3, é uma reação exotérmica na qual se obtém um composto intermediário designado por hidrogenossulfato de anilíneo (HSA).

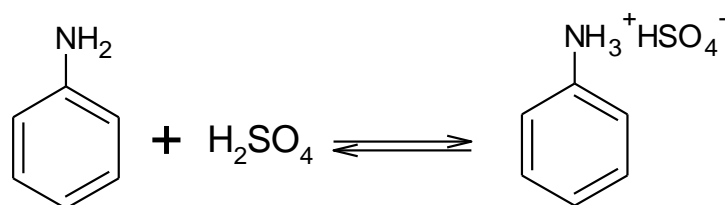


Fig. 3 - Primeira etapa: pré-reação.

Uma vez obtido o HSA (composto apresentado à direita na Fig. 3), segue-se a segunda etapa (Fig. 4), na qual ocorre o cozimento, obtendo-se o AS, através do rearranjo do composto intermediário (HSA). Este rearranjo (Fig. 4) é uma reação endotérmica que em condições de aquecimento convencional ocorre a elevadas temperaturas (entre 170 e 200°C).

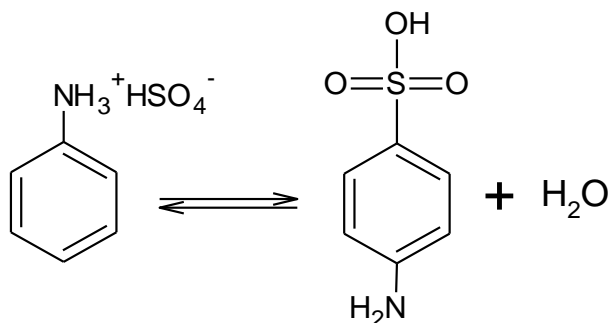
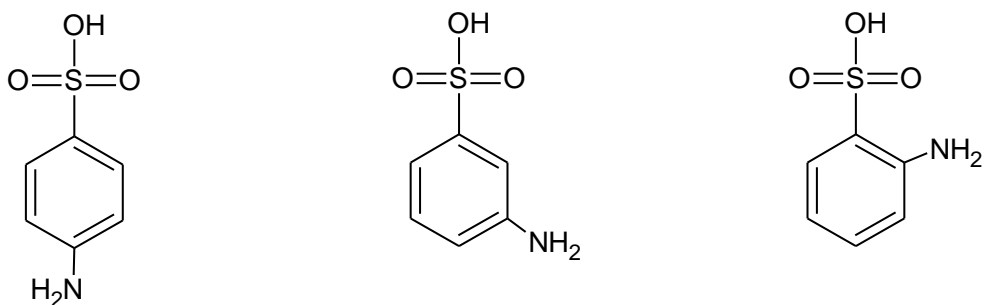


Fig. 4 – Segunda etapa: cozimento.

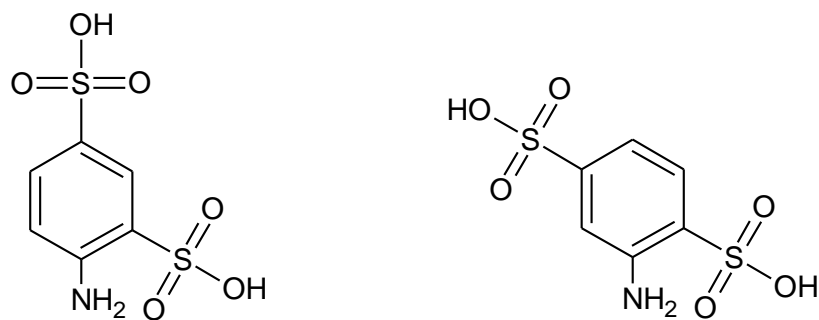
Durante esta segunda etapa o sólido antes formado (HSA) solubiliza-se no meio reacional e vai formando o AS. Uma vez que este é pouco solúvel em água, aproximadamente 1 g / 100 ml de água, o meio reacional vai-se tornando cada vez mais viscoso até obter um sólido de cor acinzentada, o qual necessita de ser purificado posteriormente.^[9, 10]

Para além do AS, é possível obter outros produtos secundários nesta reação, sendo estes isómeros do AS (Fig. 5) ou compostos dissustituídos (Fig. 6), e um composto trissustituído (Fig. 7).



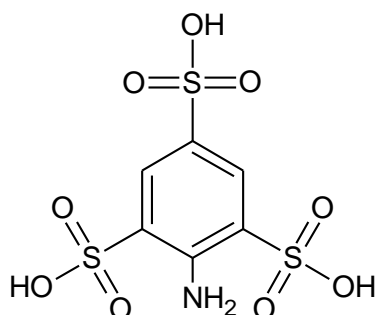
ácido *p*-aminobenzenossulfónico ácido *m*-aminobenzenossulfónico ácido *o*-aminobenzenossulfónico

Fig. 5 – Produtos monossustituídos obtidos na reação de sulfonação da anilina.



ácido 4-aminobenzeno-1,3-dissulfônico ácido 2-aminobenzeno-1,4-dissulfônico

Fig. 6 – Compostos dissubstituídos obtidos na reação de sulfonação da anilina.



ácido 2-aminobenzeno-1,3,5-trissulfônico

Fig. 7 - Composto trissubstituído obtido na reação de sulfonação da anilina.

O referido rearranjo do HSA é normalmente levado a cabo em reatores convencionais agitados e em batch, processo no qual o aquecimento do reator é conseguido recorrendo a uma fonte de energia externa. Neste trabalho pretende-se avaliar se o aquecimento óhmico pode ser usado como um processo alternativo para assistir a etapa de cozimento da sulfonação da anilina e comparar este método de síntese de AS com outros métodos já conhecidos.

1.1.2. Metodologias de produção de ácido sulfanílico

São apresentados em seguida alguns dos métodos mais usados na síntese do ácido sulfanílico.

Método 1: sulfonação da anilina ou sulfato de anilina com ácido sulfúrico concentrado (96,8% a 100°C ou 99,9% entre 60-100°C) em diferentes condições; obtendo-se 68 a 75% de AS, 9 a 20% de AO e 5 a 16% de AM.^[11]

Método 2: sulfonação de fenilsulfamato de potássio com ácido sulfúrico concentrado a baixas e altas temperaturas; obtendo-se maioritariamente o AS e algum AO.^[11]

Método 3: sulfonação de anilina ou sulfato de anilina com ácido sulfúrico fumante em excesso a 25°C, obtendo-se 49 a 61,4% de AM, 37,5 a 51% de AS e quantidades residuais de AO.^[11]

Os métodos supracitados são realizados segundo o método convencional que consiste na adição dos reagentes num reator onde é aplicado calor pelas paredes (reator encamisado) em modo descontínuo. Segundo o estudo realizado no artigo onde é usado o ácido fumante, é possível converter maior parte do isómero *o*- em isómero *p*- utilizando temperaturas superiores a 120°C.

Método 4: sulfonação da anilina em reator do tipo moinho de haste (“rod mill”).^[10]

Método 5: sulfonação da anilina em forno de túnel.^[10]

Os métodos 4 e 5 são os mais usados dentro dos processos a seco, os quais se baseiam no uso de uma proporção equimolar dos reagentes, nomeadamente a anilina e o ácido sulfúrico. Os reatores “rod mill” necessitam ser aquecidos e arrefecidos entre cada ciclo de produção e têm a capacidade de evitar a solidificação do produto (AS) no seu interior. Têm a desvantagem de ter grandes consumos energéticos.

Método 6: imersão de secador de tambor rotativo em solução de hidrogenossulfato de anilíneo (HSA).^[10]

Parte do tambor é imersa em HSA, sendo o seu interior aquecido com vapor de alta pressão ou outro fluido de aquecimento. O HSA adere à parede externa do tambor, sendo posteriormente emerso e aquecido acima da temperatura de rearranjo do HSA. A velocidade de rotação e a temperatura estão correlacionadas de modo a obter AS antes de voltar a imergir o tambor na solução de HSA. Apesar do processo ser praticável, não é economicamente viável devido à dificuldade do controlo durante o processo.

Método 7: sulfonação da anilina em presença de uma pequena porção de água a 125°-145°C com posterior dispersão na forma de aerossol.^[10]

A mistura passa na forma de aerossol num secador de aerossóis com uma corrente de ar quente a 400°C, saindo do secador esta corrente a 260°-270°C contendo partículas de AS, as quais são separadas por um ciclone e filtros de saco. Devido a requerimentos ambientais, seriam necessários grandes investimentos para a utilização deste método tornando-se deste modo economicamente inviável.

Método 8: sulfonação da anilina em tecnologia de leito fluidizado.^[10]

Neste método é utilizada uma corrente quente, de um gás inerte, como meio de fluidização, como fonte de calor e como gás de arraste do vapor de água gerado durante a reação. Este é um processo que ocorre em contínuo, sendo o produto removido de forma contínua ou periódica. O facto de este método necessitar de equipamento dispendioso (ciclones, filtros de saco, filtros metálicos porosos) torna-o economicamente inviável.

Método 9: sulfonação da anilina sob condições de Vilsmeier-Haack assistida por ultrassons.^[12]

Este método consiste em efetuar a sulfonação da anilina em (DMF+POCl₃) ou (DMF+SOCl₂), na presença de NaHSO₃, usando ultrassons. As vantagens deste método em relação ao método convencional consistem em obter melhores rendimentos num espaço de tempo mais reduzido. A principal desvantagem deste método é a dificuldade em fazer o scale up da reação e também a necessidade de usar um solvente orgânico, aumentando assim os custos de produção.

Método 10: sulfonação da anilina com ácido sulfúrico em proporção estequiométrica aplicando destilação a pressão parcial ou de vapor.^[13]

Neste método são usadas frações de querosene (diluyente) com diferentes pontos de ebulição. Estas misturas são previamente refluxadas com agitação durante várias horas com ácido sulfúrico concentrado. No final, a matéria carbonácea que se formou é removida e as duas fases, água e querosene, são separadas. A fase de querosene é destilada após a lavagem com água e carbonato de sódio.

Este método tem vantagens em relação ao método convencional, sendo possível neste obter maiores rendimentos de AS e, sendo um processo contínuo, reutilizar o diluyente.

Método 11: sulfonação da anilina com excesso de ácido sulfúrico, proporção entre 1:2 e 1:1,4, recorrendo a destilação para remoção e condensação de água.^[10]

Neste método, o excesso de ácido sulfúrico é adicionado de modo equilibrado à anilina a fim de garantir que o calor gerado durante a reação entre estes dois reagentes permita ter uma temperatura entre 165°C e 288°C (temperatura mínima de rearranjo e temperatura de decomposição do AS, respetivamente) e que esta se mantenha por tempo suficiente para avançar substancialmente a segunda etapa da reação e para que parte da água formada durante a reação seja destilada. Recorre-se a destilação simples para remover a água durante a reação, sendo esta reutilizada como água de lavagem. O ácido presente na água é reaproveitado, juntando a este uma mistura de H₂SO₄ e SO₃, designada por óleo.

O produto obtido no final da reação tem cerca de 85% de AS, sendo o restante produto intermediário. Este método é vantajoso em relação aos métodos supracitados atendendo a consumos energéticos, à produção de impurezas, não necessita de equipamentos dispendiosos, toda a anilina é consumida e o ácido é reconcentrado e reutilizado, não havendo desperdício de matérias-primas. Este processo pode ser realizado em modo contínuo e descontínuo.

Método 12: sulfonação da anilina com ácido sulfúrico em proporção estequiométrica recorrendo ao uso de vácuo.

Estas reações ocorrem segundo o método convencional obtendo-se o ácido sulfanílico após um longo tempo de reação (superior a 7 horas), com grandes consumos energéticos (temperaturas entre 160-200°C).

1.1.3. Aquecimento Óhmico

O aquecimento óhmico é um método de aquecimento no qual a mistura reacional ou o material a aquecer funciona como uma resistência elétrica sendo aquecido pela passagem de corrente elétrica alternada no seu interior. O aquecimento ocorre sob a forma de transformação interna de energia (transformação de energia elétrica em energia térmica) no interior da mistura de reação, sendo os fenómenos de condução e convecção pouco relevantes.^[14] Deste modo, o aquecimento óhmico é uma tecnologia que gera energia térmica internamente, o que significa que o aquecimento não depende de transferências de calor de uma região mais quente para o meio reacional. A energia elétrica é dissipada em calor (por efeito de Joule) com elevada eficiência, o que resulta num aquecimento rápido e uniforme e num aumento do movimento das espécies carregadas presentes no meio reacional. O sucesso do aquecimento óhmico depende da taxa de geração de calor e da condutividade elétrica do meio a aquecer e das características do próprio meio.

Este método de aquecimento distingue-se de outros como, por exemplo, o aquecimento clássico ou o aquecimento com micro-ondas, pela presença de elétrodos em contacto direto com o meio a aquecer, possibilidade de usar diferentes frequências e diferentes tipos de onda (quadrada, triangular ou sinusoidal), embora tipicamente seja usada a onda sinusoidal.

As aplicações desta tecnologia são vastas (podendo ser utilizada em processos de branqueamento, evaporação, desidratação, fermentação, esterilização, pasteurização, eletroporação das membranas celulares, ente outros), sendo esta tecnologia utilizada, sobretudo na indústria alimentar em processamento e aquecimento de alimentos e em processos de extração, como por exemplo, na extração de óleos essenciais da *Mentha piperita* ou na extração de farelo de arroz preto.^[15-17]

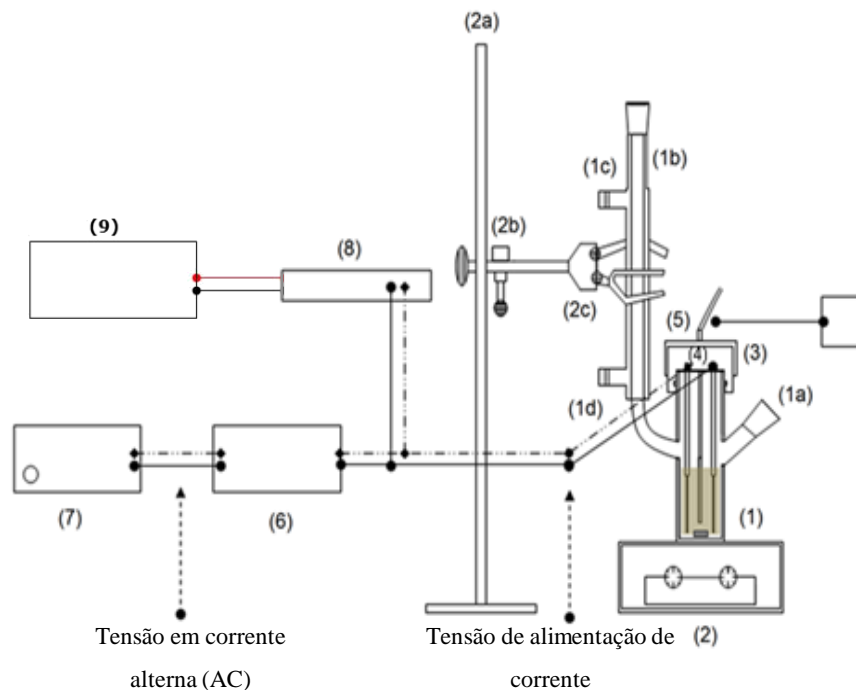
Mais recentemente esta tecnologia tem vindo a ser usada, na Universidade de Aveiro, como um método alternativo para aquecimento de reações químicas e já foi utilizada em diversas reações, em meio aquoso, nomeadamente: na cicloadição de Diels-Alder do 9-hidroximetilantraceno com a *N*-metilmaleimida,^[14] substituição nucleofílica do 1,3-dinitrofluorobenzeno com glicina,^[14] *N*-alquilação da piperidina,^[14] na síntese de 3-arylquinolin-4(1*H*)-onas através da reação de acoplamento cruzado de Suzuki-Miyaura de uma 3-iodoquinolin-4(1*H*)-ona apropriada com ácidos arilborónicos,^[18] na síntese de

derivados de porfirinas via reação sequencial de Knoevenagel / Hetero-Diels Alder,^[19] e na síntese de 1-haloalcenilos promovida por índio em líquidos iônicos.^[20]

Tendo por base os dados obtidos nas reações supracitadas, realizadas utilizando esta tecnologia, são demonstradas várias vantagens, como o *design* simples e económico do reator de aquecimento óhmico, o seu fácil manuseamento e manutenção, a capacidade de acompanhar a reação visualmente e a obtenção do produto desejado num período de tempo mais curto, com melhores rendimentos e em alguns casos com melhores seletividades.^[14]

Há parâmetros a ter em conta na aplicação deste método de aquecimento, sendo os mais importantes, a condutividade elétrica do meio a aquecer e a frequência. Em relação à condutividade elétrica, o meio a aquecer tem de ser condutor ou, quando não o for, pode recorrer-se à adição de um eletrólito (por exemplo, o NaCl), desde que este não interfira com a reação a efetuar ou então pode-se usar um solvente naturalmente condutor, como por exemplo líquidos iônicos. Relativamente à frequência, é usada corrente elétrica alternada de elevada frequência, de modo a minimizar a ocorrência de polarização do meio, e deste modo a formação de produtos secundários, devido à ocorrência de reações eletroquímicas indesejáveis na interface eletrodo:solução. Outro parâmetro importante a ter em consideração é o tipo de eletrodo (material, geometria do eletrodo, área de contato entre este e o meio a aquecer). Durante o funcionamento do reator de aquecimento óhmico são registados dados de temperatura, potência, voltagem e intensidade de corrente elétrica. O reator laboratorial possui agitação magnética, o que pode ser importante em alguns casos para garantir um aquecimento mais uniforme e pode-se ainda registar o valor da velocidade de agitação selecionado. Por exemplo, na reação de sulfonação da anilina, devido à natureza do meio reacional, cuja viscosidade vai variando ao longo da reação, a agitação é um parâmetro muito importante.

Apresenta-se em seguida, na Fig. 8, uma representação esquemática do reator óhmico utilizado à escala laboratorial.



Legenda:

1. Reator de vidro;
 - 1a. Entrada lateral para introduzir reagentes;
 - 1b. Condensador;
 - 1c. Bocal de saída de água do condensador;
 - 1d. Bocal de entrada de água do condensador;
2. Prato de agitação magnética e agitador magnético cilíndrico com 1 cm de comprimento (2a., 2b. e 2c. são suportes);
3. Tampa do reator em PEEK;
4. Eléttodos de aço inox 316 retangulares com dimensões: 40 mm comprimento x 25 mm largura x 1 mm de espessura. Espaçamento entre eléctrodos: 23 mm;
5. Termopar do tipo J revestido com um tubo de vidro com 6 mm de diâmetro externo, 4 mm de diâmetro interno, 1 mm de espessura e com uma extremidade cônica;
6. Amplificador MOSFET (Velleman QUBIC VPA21300MB, 2600 Watts max Power, Bridge Mode);
7. Gerador de sinal (Topward function generator 8110);
8. Unidade de aquisição de dados Agilent 34972A LXI (a aquisição de dados de temperatura, voltagem, frequência, corrente eléctrica e potência dentro do reator é feita através do software desenvolvido na Agilent VEE).
9. Computador.

Fig. 8 – Representação esquemática do reator óhmico (PAT 105908).^[14]

1.2. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho consiste no estudo da sulfonação da anilina à escala laboratorial usando o reator de aquecimento óhmico da Universidade de Aveiro e realização de testes comparativos em condições de aquecimento convencionais, com intuito de avaliar as vantagens, as limitações e a viabilidade do uso desta tecnologia de aquecimento óhmico na sulfonação da anilina.

Os objetivos específicos do trabalho são:

- a. Estudo do processo reacional de síntese do ácido sulfanílico;
- b. Implementação dos meios experimentais necessários para a realização do trabalho;
- c. Execução de ensaios de sulfonação da anilina em condições de aquecimento convencionais;
- d. Execução de ensaios de sulfonação da anilina em condições de aquecimento óhmico;
- e. Execução de ensaios de sulfonação com vista ao estudo de diferentes parâmetros da reação, tais como a temperatura, a proporção molar dos reagentes, o efeito da concentração do ácido sulfúrico, o uso de vácuo com o objetivo de ir removendo água do sistema no decorrer da reação e o tempo de aquecimento;
- f. Execução de ensaios de sulfonação com vista ao estudo de parâmetros operatórios do aquecimento óhmico, tais como a geometria dos eletrodos ou o tipo de onda utilizado;
- g. Controlo analítico e avaliação dos resultados em todos os ensaios efetuados.

2. Observações Experimentais

2.1. Observações experimentais

De modo a avaliar as vantagens e as limitações da tecnologia de aquecimento ôhmico foram efetuados 13 ensaios experimentais. Em todos estes ensaios mantiveram-se constantes os seguintes parâmetros: a distância entre os elétrodos (posicionados paralelamente entre si a uma distância de 23 mm), a frequência da corrente (25 kHz), a área de contacto entre os elétrodos e o meio reacional, o material dos elétrodos utilizados (aço inox 316), as dimensões do agitador e a velocidade de agitação (700 rpm).

As condições experimentais dos 13 ensaios realizados encontram-se tabeladas na página 28.

Os primeiros dois ensaios foram realizados utilizando ácido sulfúrico diluído, em proporção equimolar (ensaio 1) e em pequeno excesso (ensaio 2). O objetivo foi avaliar a possibilidade de efetuar a reação nestas condições, em aquecimento ôhmico, uma vez que a maior parte dos métodos descritos usa ácido sulfúrico concentrado (93-98%).

No ensaio 1 foi preparada uma solução de ácido sulfúrico 10 M e colocaram-se 15 mL desta solução no reator de aquecimento ôhmico, ao qual se foi adicionando anilina (13,8 mL), 1,01:1 (anilina:H₂SO₄) gota a gota, obtendo-se no final da adição um produto pastoso de cor branca com tom rosado. De seguida o reator foi fechado, introduzindo-se a tampa com os elétrodos de formato retangular, de forma a iniciar-se a segunda etapa da reação, que é a etapa de aquecimento. A temperatura da reação foi mantida aproximadamente constante a 120 °C, através do controlo da potência fornecida ao sistema. Após 15 minutos de aquecimento, a mistura adquire duas fases distintas, uma líquida amarelada e outra com o sólido pastoso inicial. Passados mais 5 minutos, observou-se apenas uma única fase com uma tonalidade entre o amarelo e o cinzento, e após 2 horas de aquecimento a mistura adquiriu cor verde escura sem presença de sólido. Durante este ensaio ocorreu uma interrupção aos 48 minutos, tendo-se apenas verificado até esse momento a mudança de cor do meio reacional para verde-escuro.

Deixou-se arrefecer o meio, o qual solidificou dentro do reator. Após a remoção do sólido formado, este foi lavado com diclorometano com o intuito de remover qualquer ácido que ainda estivesse por reagir.

No ensaio 2, alterou-se a proporção molar dos reagentes para 1:1,22 (anilina:H₂SO₄), e prolongou-se o tempo de reação para 4,30 horas de aquecimento. Adicionada a anilina à solução de ácido sulfúrico (50%) obteve-se uma pasta

esbranquiçada, à semelhança do que foi observado para o primeiro ensaio. Em seguida iniciou-se a etapa de aquecimento e a temperatura foi mantida a 121 °C. A mistura foi mudando de cor, passando de um líquido amarelado para um líquido verde-escuro, tal como no ensaio anterior. Ao longo deste ensaio a mistura foi ficando com uma tonalidade mais escura, verificando-se a formação de bolhas à superfície do líquido e de sólido branco no fundo do reator (Fig. 9). Verificou-se que o aquecimento do meio reacional foi mais irregular havendo necessidade de aumentar a posição no amplificador para manter a temperatura no valor desejado.

No final, isolou-se o sólido branco que se formou após o arrefecimento do líquido verde no interior do reator.



Fig. 9 – Ensaio 2: fotografia tirada após 2:40h de aquecimento.

No ensaio 3 foi usado ácido sulfúrico concentrado (a 95%) em excesso, 1:2,47 (anilina:H₂SO₄), e uma temperatura mais elevada (145°C) de modo a poder verificar os efeitos provenientes destas alterações.

Durante este ensaio registaram-se observações semelhantes às que foram descritas para os ensaios anteriores. Ao adicionar a anilina obteve-se um produto sólido pastoso de cor branca com tons rosados. Dois minutos após ter iniciado o aquecimento, ($T_{\text{inicial}} =$

50°C), o sólido começou a solubilizar tendo o meio ficado completamente líquido e com um tom amarelado ao fim de 5 minutos ($T = 98^{\circ}\text{C}$). Durante as quatro horas de aquecimento a 145°C não se registaram grandes diferenças, tendo havido apenas um ligeiro escurecimento e a formação de bolhas no meio reacional. O produto obtido tornou-se sólido quando arrefeceu.

O uso de excesso de ácido sulfúrico no processo de síntese do ácido sulfanílico em *batch* traz consigo a necessidade de se implementar novas etapas de purificação, tornando o processo mais dispendioso. Assim, considerou-se a hipótese de se usar os reagentes em proporção equimolar.

No ensaio 4 utilizaram-se quantidades quase equimolares, 1:1,08 (anilina: H_2SO_4), tendo-se obtido um sólido branco no final da primeira etapa da reação. Doze minutos após se ter iniciado a segunda etapa (etapa de aquecimento) encontraram-se dificuldades em aquecer o meio reacional, pelo que se adicionou 1 mL da solução de H_2SO_4 a 50% a fim de promover o aquecimento do meio, passando deste modo a proporção molar para 1:1,14. Mesmo após a adição da solução de ácido sulfúrico continuou-se a ter dificuldades em aquecer a mistura, tendo esta um aspeto sólido e acinzentado como se pode visualizar na Fig. 10.



Fig. 10 – Ensaio 4: fotografia tirada após 1:30h de aquecimento.

Manteve-se o aquecimento a 150°C durante aproximadamente 4 horas, com o intuito de ter um tempo de reação semelhante ao do ensaio 3, para comparar os resultados, e após este período obteve-se um sólido de cor verde com algumas manchas brancas. É de realçar que o meio reacional se manteve maioritariamente sólido durante todo o ensaio.

Dada a necessidade de manter a proporção molar dos reagentes quase estequiométrica e tendo em conta o problema de haver dificuldades em aquecer o meio reacional, começou-se a juntar uma pequena porção de água (2-3 mL) antes de se iniciar a reação. Esta adição foi também feita nos ensaios subsequentes de modo a conseguir tornar o meio reacional mais fluido, sendo mais fácil aquecê-lo e ao mesmo tempo conseguir uma agitação mais eficiente de modo a manter a temperatura uniforme e constante ao longo do tempo de aquecimento.

Ao realizar o ensaio 5, teve-se em conta os dados presentes na literatura, que referem que a temperatura elevada ($T \geq 160^\circ\text{C}$) é um fator crucial para que ocorra o rearranjo da molécula intermediária em AS, pelo que se aumentou a temperatura cerca de 12°C ($T = 162^\circ\text{C}$) em relação ao ensaio 4. Para além deste parâmetro, alterou-se também o tempo de aquecimento para 5 horas e 38 minutos.

No ensaio 5, o aspeto do meio reacional foi alterando ao longo do tempo, tendo passado de amarelo a verde com formação de algum sólido nas paredes do reator (Fig. 11). As dificuldades que existiram no quarto ensaio em manter a temperatura constante ao longo do tempo já não se verificam, como também se pode ver na Fig. 12, e a potência usada na reação é também menor neste ensaio do que no anterior.



Fig. 11 – Ensaio 5: fotografias tiradas ao longo do ensaio; a da esquerda tirada após 13 minutos, a do centro tirada após 28 minutos e a da direita tirada após 3:50h de aquecimento.

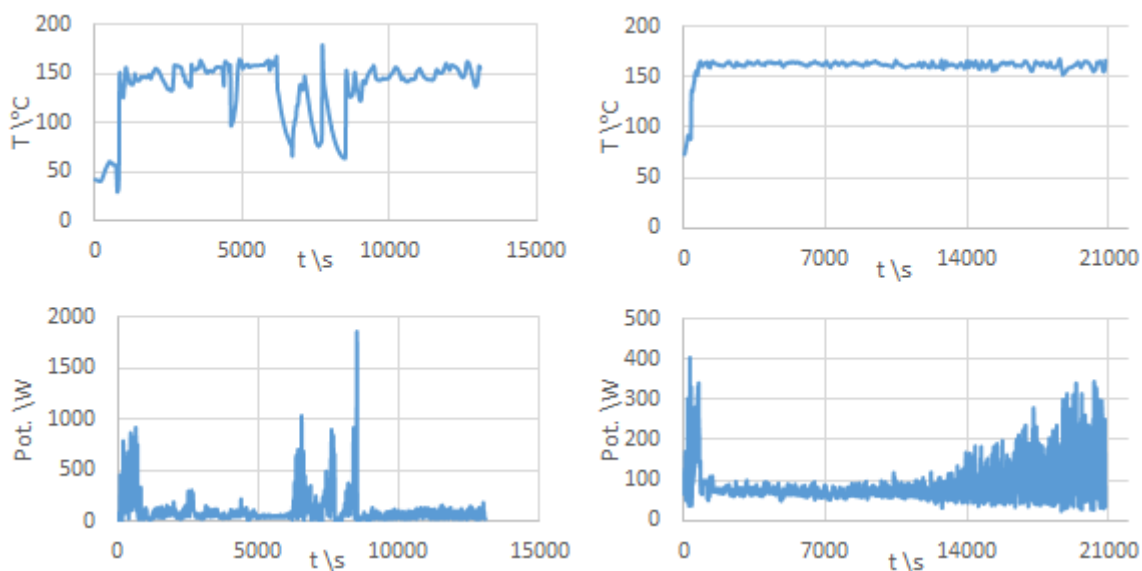


Fig. 12 – Representações gráficas da temperatura (°C) (em cima) e da potência (W) (em baixo) em função do tempo (s) de aquecimento para os ensaios 4 (esquerda) e 5 (direita).

Dada a presença de vapor de água junto ao bocal lateral do reator, após a primeira mudança de tonalidade da cor do meio reacional, considerou-se a remoção de água como um parâmetro essencial a ser estudado, tendo em conta que a remoção de água do meio desloca o equilíbrio no sentido direto, favorecendo a formação de produtos.

Dados da literatura,^[10] mostram que a reação de sulfonação de anilina apenas ocorre para temperaturas elevadas ($T \geq 160^{\circ}\text{C}$), ocorrendo o rearranjo molecular a temperaturas entre 180°C e 230°C . Assim, aumentou-se a temperatura para 182°C no ensaio 6. No final da primeira etapa obteve-se um sólido pastoso branco com tons rosados,

o qual passou a estado líquido após 4 minutos de se ter iniciado a etapa de aquecimento ($T = 114^{\circ}\text{C}$). As alterações de cor observadas durante os primeiros 54 minutos de aquecimento foram semelhantes às do ensaio 5. Após este período, a mistura começou a ficar com cor quase preta, tendo evoluído esta para tonalidades roxas (ficando cada vez mais clara) como se pode ver na Fig. 13.

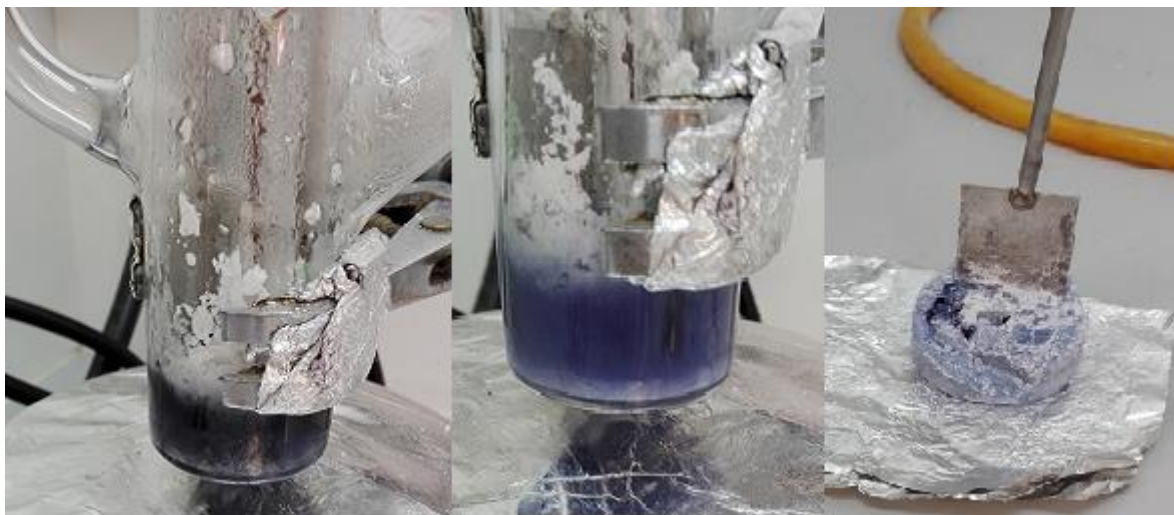
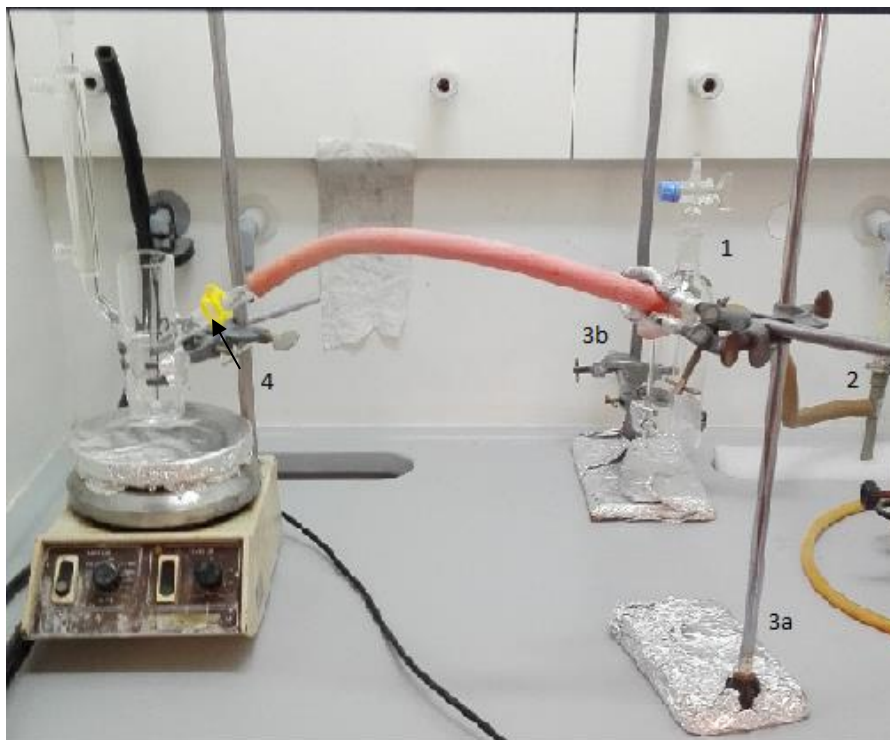


Fig. 13 – Ensaio 6: fotografias tiradas ao longo do ensaio; a da esquerda tirada após 54 minutos, a do centro tirada após 1:36h e a da direita tirada no final do ensaio após 4:30h.

Na fotografia da Fig. 13 que se apresenta à direita já se visualiza a presença de algum sólido cristalino no fundo do reator. A turbidez presente na imagem do centro demonstra que existe algum sólido em suspensão, enquanto que a imagem que se encontra à esquerda já apresenta um bloco sólido de AS (o produto obtido empedrou dentro do reator tendo o eletrodo ficado preso). É de referir que após 1 hora 57 minutos verificava-se que o agitador se movia mais lentamente, demonstrando dificuldades na agitação, isto é, o reator já continha bastante sólido no seu interior.

Considerando que a remoção de água pode ser um fator importante nesta reação, adaptou-se a montagem experimental de modo a se poder realizar os ensaios seguintes sob o efeito de vácuo, como se pode ver na Fig. 14.



Legenda:

- 1 – *Trap*;
- 2 – Trompa de vácuo;
- 3a e 3b – Suportes;
- 4 – Adaptador.

Fig. 14 – Fotografia da montagem experimental adaptada para usar vácuo durante a reação.¹

Além da alteração efetuada para ligar o vaso do reator à trompa de vácuo, fez-se uma outra modificação que consistiu em introduzir um copo de vidro no interior do vaso do reator de forma a facilitar a remoção do produto sólido sem correr o risco de partir este vaso.

No ensaio 7 (temperatura de 183°C com 2mL de água adicionada antes da anilina e proporção molar 1:1,04 de anilina:H₂SO₄), foi possível visualizar várias transformações do meio reacional, obtendo-se, ao fim de 6 horas, um bloco de produto sólido de cor prateada (Fig. 15). Foi também possível visualizar a saída de vapor de água através do embaciamento da *trap*, e verificou-se que as paredes do vaso do reator estavam secas durante a reação. A mudança de cor da sílica introduzida dentro da *trap* também confirma a remoção de água do meio reacional. Com uma observação mais atenta do bloco sólido do produto obtido conseguiram-se distinguir duas cores distintas; uma cor prateada na parte

¹ Utilizou-se sílica gel e NaOH na *trap* para absorver a água e algum do ácido removido durante os ensaios em que se usou vácuo.

exterior do sólido mais junto às paredes do copo e uma cor azul escura quase preta na parte interior do bloco sólido, na zona mais junto aos elétrodos. É de salientar que, após 2 horas de aquecimento, o meio reacional se tornou praticamente sólido ficando, deste modo, o agitador magnético preso no sólido formado. A agitação tornou-se menos eficiente e, por conseguinte, o meio deixou de estar homogêneo (gradientes de temperatura e concentração). A solidificação do meio reacional aumentou a dificuldade da corrente elétrica passar através deste (condutividade elétrica reduzida devido à menor mobilidade dos íons no meio reacional), obtendo-se no final um produto com duas cores distintas (uma junto aos elétrodos e outra junto às paredes do reator).

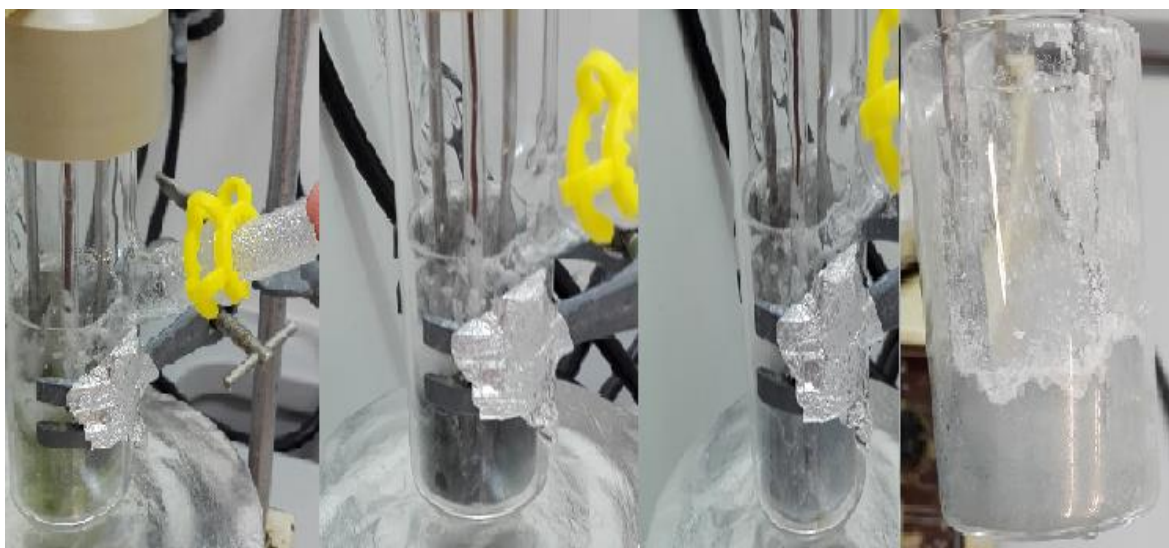


Fig. 15 – Ensaio 7: fotografias tiradas ao longo do ensaio; a primeira (esquerda) tirada após 21 minutos, a segunda tirada após 40 minutos, a terceira tirada após 1:20h e a quarta (direita) tirada no final do ensaio, após 6:00h.

O ensaio 8 tinha como objetivo inicial verificar se a mudança de geometria dos elétrodos teria grande influência no aquecimento e no resultado final da reação, usando as mesmas condições experimentais do ensaio 7. Os elétrodos usados neste ensaio têm uma forma cilíndrica (varões de aço inox 316) com um diâmetro de 7 mm. Usando estes elétrodos, a temperatura do meio reacional não passou acima dos 96°C, observa-se muita dificuldade em aquecer, o que indica que os elétrodos podem ter ficado isolados dificultando a passagem de corrente através do meio reacional. Conseqüentemente não foi atingida a temperatura necessária para que ocorresse o rearranjo do produto intermediário (HSA) no produto desejado (AS). Deste modo, o HSA já formado foi aproveitado para

realizar um ensaio pelo método clássico (aquecimento convencional), sendo um dos objetivos deste trabalho a comparação entre este método e o aquecimento ôhmico. O vaso de reação foi aquecido usando um banho de areia a temperaturas superiores a 180°C, sendo a temperatura registada pelo termómetro do banho cerca de 218°C, e mediu-se ainda a temperatura no interior do vaso de reação usando o termopar do tipo J, utilizado nos ensaios anteriores, tendo-se registado uma temperatura máxima de 175°C.

A mudança de cor observada no meio reacional foi diferente da que ocorreu nos ensaios anteriores, uma vez que após ter ficado com um tom verde-escuro passou a ser quase preto, obtendo-se no final um produto fluido que, quando arrefecido, solidificou com uma cor azul escura, Fig. 16.



Fig. 16 – Ensaio 8: fotografia da esquerda tirada após 1:18h e da direita tirada após 4:53h.

Relativamente à Fig. 16, na imagem da esquerda, a temperatura do banho de areia era 180°C e a temperatura no interior do vaso de reação era 138°C ($\Delta T = -42^\circ\text{C}$), enquanto que na imagem da direita a temperatura do banho de areia era 210°C e a temperatura no interior do vaso era de 175°C ($\Delta T = -35^\circ\text{C}$). Verifica-se que há um gradiente de temperatura, uma vez que há transferência de calor do banho de areia para o interior do vaso de reação, havendo perdas de calor significativas durante o aquecimento. Verifica-se ainda que o aquecimento começa junto ao fundo do reator e junto às paredes, zonas do reator onde se começa a observar o escurecimento da mistura durante a reação.

No ensaio 9, aumentou-se a temperatura para 199°C com o intuito de estudar o efeito do aumento de temperatura no consumo da anilina. Neste ensaio, o HSA formou-se à superfície do ácido, observando-se duas fases distintas no final da adição da anilina ao ácido. Estas duas fases foram misturadas com uma vareta. Ao fim de 6 minutos (163°C), uma vez que as fases ainda não se encontravam bem misturadas, interrompeu-se o aquecimento. O resto de HSA sólido que se encontrava nas paredes do reator foi misturado, recomeçando posteriormente o aquecimento.

A fase líquida anteriormente obtida passou de cor amarela para esverdeado, Fig. 17, tornando-se cada vez mais escuro até aos 19 minutos. Após este período de aquecimento, o meio reacional apresentava uma cor cinzenta clara (Fig. 17), estando o líquido bastante turvo, possivelmente devido à existência de sólido na mistura reacional. Ao longo da reação foi sendo cada vez mais difícil manter a temperatura constante como também foi diminuindo a quantidade de vapor de água libertado (a *trap* deixou de estar embaciada), havendo a necessidade de aumentar a potência fornecida ao meio reacional. O produto final, tal como no sétimo ensaio, apresentou duas cores distintas, cor prateada junto à parede do reator e cor azul escura junto aos elétrodos.



Fig. 17 – Ensaio 9: fotografias tiradas ao longo do ensaio; a da esquerda tirada após 6 minutos, a do meio tirada após 19 minutos e a da direita tirada após 4:39h.

Com base nos resultados obtidos nos ensaios apresentados anteriormente, verificou-se que é possível efetuar a reação de sulfonação da anilina usando proporções quase equimolares dos reagentes, e vácuo para retirar água do interior da mistura reacional ao longo da reação. Contudo, verifica-se que à medida que a reação vai evoluindo o meio reacional vai-se tornando mais viscoso, o produto começa a solidificar no interior do reator

dificultando ou até mesmo interrompendo a agitação do meio reacional. O facto de a partir de determinada altura a agitação ser menos eficiente pode levar a que o aquecimento não seja tão uniforme como seria desejável e por isso o bloco de sólido obtido apresenta cores distintas nas zonas mais junto à parede do vaso de reação e no interior mais junto aos eléctrodos. Foram analisadas amostras do sólido retirado destas duas zonas, em HPLC, tendo-se obtido diferentes rendimentos de conversão da anilina em AS nestas amostras.

A solução para este problema implica alterar o modo como é feita a agitação do reator, contudo não foi efetuado nenhum estudo nesse sentido durante a realização deste trabalho.

Segundo a literatura, a reação de sulfonação da anilina é passível de ser realizada em modo contínuo,^[10] ao contrário do efetuado até ao momento. Contudo nestas condições é necessário usar um grande excesso de ácido sulfúrico concentrado (1:2 a 1:2,5) de modo a que este possa funcionar também como o solvente da reação mantendo a mistura reacional mais fluida. Um processo deste tipo só será viável se o ácido sulfúrico que não reage for sendo reciclado durante o processo em modo contínuo.

Assim os ensaios seguintes tiveram como objetivo estudar a reação de sulfonação da anilina em aquecimento óhmico usando um grande excesso de ácido sulfúrico concentrado a 95%, proporção molar 1:2,65 (anilina:H₂SO₄), a 180°C e a 200°C mas em *batch*.

Como a proporção molar dos reagentes usada nos ensaios 10, 11, 12 e 13 foi igual, era expectável, após a adição da anilina, visualizar-se a formação de duas fases distintas no meio reacional, fase sólida e fase líquida (Fig. 18), porém no ensaio 12 apenas se observou uma única fase, fase líquida de cor amarelada. O uso de excesso de ácido pode traduzir-se num aumento de cargas iónicas no meio reacional, o qual permitirá efetuar o aquecimento (aquecimento óhmico) de uma forma mais rápida e energeticamente favorável (permite aquecer e manter a temperatura com menor consumo de energia elétrica), Fig. 19.



Fig. 18 – Ensaio 13: fotografia tirada após a adição da anilina (formação do composto intermediário).

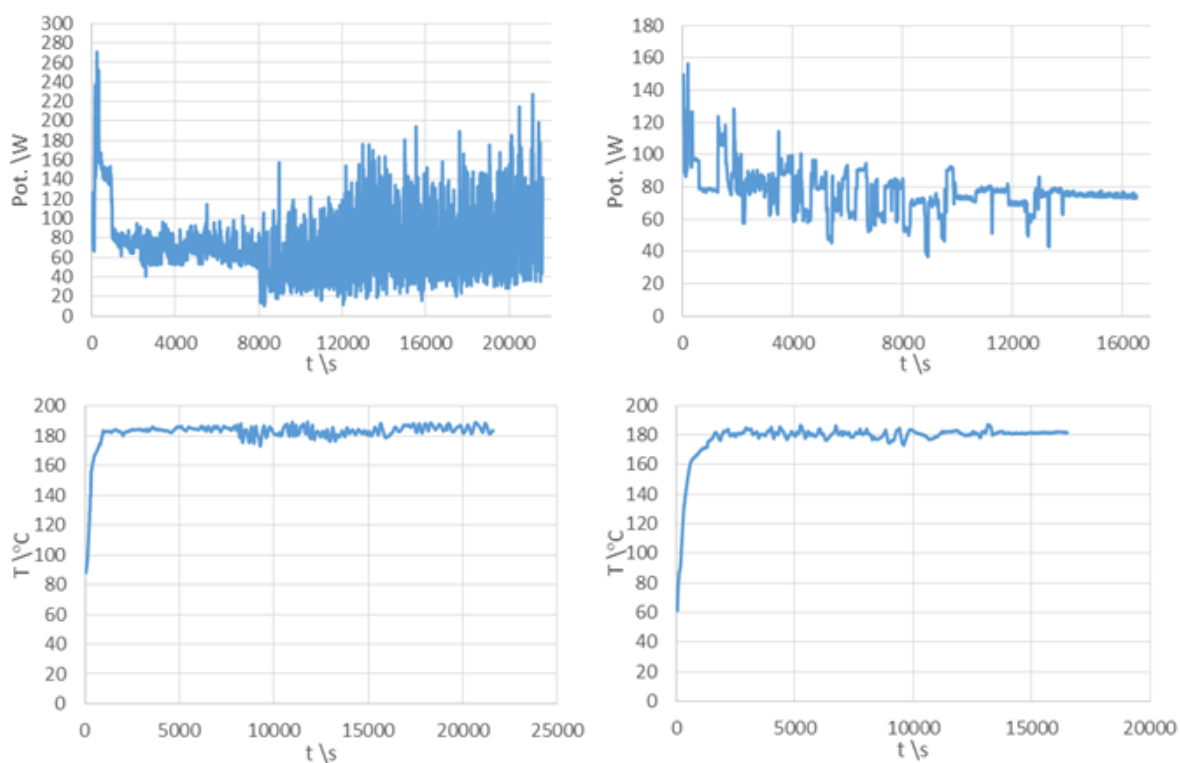


Fig. 19 – Representações gráficas da potência (W) (acima) e da temperatura (°C) (abaixo) em função do tempo (s) de aquecimento para os ensaios 7 (esquerda) e 10 (direita).

No ensaio 10, realizado a 181°C, o composto intermediário (HSA) dissolveu-se completamente ao fim de 5 minutos, ficando líquido até ao final do ensaio. Como se pode ver na Fig. 20, constataram-se algumas alterações no meio reacional, o qual foi ficando cada vez mais viscoso, obtendo-se no final um líquido azul-escuro viscoso, tendo este

solidificado passados cerca de 20 a 30 minutos. Uma vez que o meio reacional se manteve sempre líquido dentro do reator foi possível manter uma agitação constante e mais uniforme, sendo esta uma das vantagens do uso de excesso de ácido sulfúrico em aquecimento óhmico. Este facto permite afirmar que a transformação da anilina foi também mais uniforme.

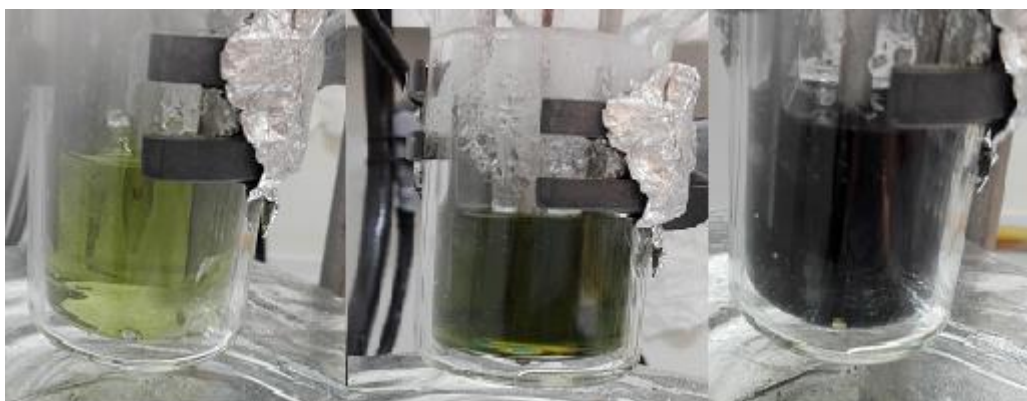


Fig. 20 - Ensaio 10: fotografias tiradas ao longo do ensaio; a da esquerda tirada após 5 minutos, a do centro tirada após 1:46h e da direita tirada após 3:17h.

Os ensaios 11 e 12 foram realizados em condições experimentais semelhantes às do ensaio 10, exceto no tempo de aquecimento (3,48 horas no ensaio 10 e 5 horas nos ensaios 11 e 12). A diferença que existe entre os ensaios 11 e 12 é o uso de vácuo, não tendo sido este usado no ensaio 11. Observou-se em ambos os ensaios as mesmas alterações, isto é, a mudança de aspeto, como se pode ver na Fig. 21, obtendo-se nestes ensaios um produto azul-escuro após o arrefecimento do meio reacional. É de realçar que no final do ensaio 12 o produto obtido apresentava uma maior viscosidade.



Fig. 21 – Ensaios 11 (primeira e segunda) e 12 (últimas três): fotografias tiradas ao longo dos ensaios; a primeira tirada após 1:01h, a segunda tirada após 1:57h, a terceira tirada após 1:02h, a quarta tirada após 1:58h e a quinta tirada após 4:55h.

As duas primeiras imagens da Fig. 21 correspondem ao ensaio 11 enquanto que as outras correspondem ao ensaio 12. Nestes ensaios foram-se retirando amostras do meio reacional ao longo do tempo; no ensaio 11 retiraram-se amostras de meia em meia hora e no ensaio 12 de hora a hora, de modo tentar perceber ao fim de quanto tempo se consegue um consumo total ou máximo da anilina.

O último ensaio, ensaio 13, foi efetuado com o intuito de se estudar o efeito do aumento da temperatura, na presença de excesso de ácido sulfúrico, na transformação da anilina em AS. Assim sendo, aumentou-se a temperatura cerca de 20°C (de 180°C para 199°C).

Após a formação do HSA, observa-se dentro do reator um sólido com um aspeto baço (Fig. 22). Após 18 minutos de aquecimento é apenas visível uma única fase amarela que se vai tornando mais escura com o tempo de aquecimento, apresentando-se verde após 30 minutos. A mistura reacional foi ficando mais escura e mais turva até ficar preta (Fig. 22). No final deste ensaio, depois de mergulhar os elétrodos em água, constatou-se que a cor da mistura reacional não era preta mas sim roxa e também que o produto obtido era um líquido mais viscoso do que os anteriormente obtidos nos ensaios 10, 11 e 12 (Fig. 22).

Durante o ensaio 13 verificou-se igualmente que, apesar de se ter vácuo a funcionar, as paredes do reator encontravam-se cheias de bolhas de água, constatando assim que houve alguma dificuldade em remover a água do meio reacional.

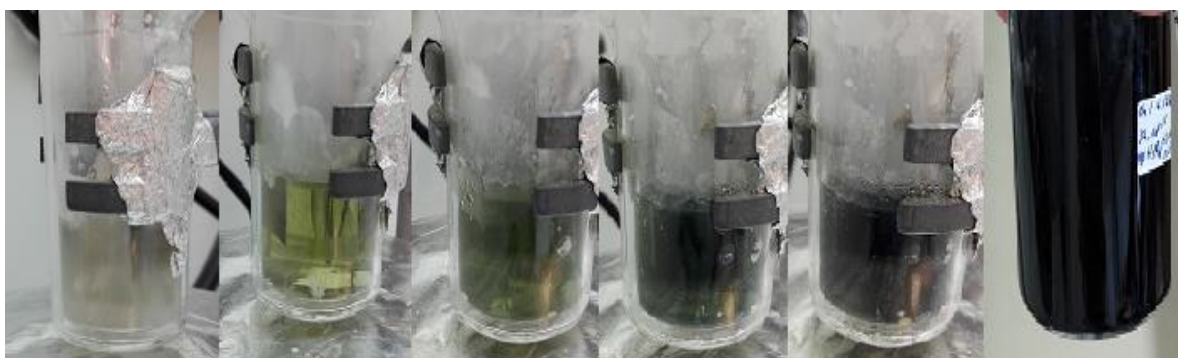


Fig. 22 – Ensaio 13: fotografias tiradas ao longo do ensaio; a primeira tirada às 0h (tempo zero), a segunda tirada após 18 minutos, a terceira tirada após 30 minutos, a quarta tirada após 52 minutos, a quinta tirada após 1:36h e a sexta tirada no final do ensaio, após 5:29h.

Realizados todos os ensaios, os elétrodos não apresentavam sinais de corrosão à vista desarmada.

Na Tabela 1 apresenta-se um resumo das condições experimentais usadas em cada um dos ensaios realizados.

Tabela 1 – Resumo das condições experimentais para cada um dos ensaios realizados.

| Ensaio | V (mL) ² | | | Prop. molar (Anl. : H ₂ SO ₄) | C _{H₂SO₄} | Aquec. | Vácuo | t _{ad.} (min) | t _{aquec.} (h) | T _{aquec.} (°C) ³ |
|--------|---------------------|--------------------------------|------------------|---|--|--------|-------|---------------------------|----------------------------|--|
| | Anl. | H ₂ SO ₄ | H ₂ O | | | | | | | |
| 1 | 13,8 | 15,0 | 0,0 | 1,01:1 | 10 M | OH | Não | 31 | 2,00 | 120 |
| 2 | 10,0 | 15,0 | 0,0 | 1:1,22 | 50% | OH | Não | 15 | 4,30 | 121 |
| 3 | 10,0 | 15,3 | 0,0 | 1:2,47 | 95% | OH | Não | 24 | 4,07 | 145 |
| 4 | 15,0 | 10,0 | 0,0 | 1:1,14 | 95% + 1mL 50% | OH | Não | 24 | 4,00 | 150 |
| 5 | 14,0 | 9,0 | 3,0 | 1:1,04 | 95% | OH | Não | 18 | 5,63 | 162 |
| 6 | 14,0 | 9,0 | 2,0 | 1:1,04 | 95% | OH | Não | 17 | 4,50 | 182 |
| 7 | 14,0 | 9,0 | 2,0 | 1:1,04 | 95% | OH | Sim | 14 | 6,00 | 183 |
| 8 | 14,0 | 9,0 | 2,0 | 1:1,04 | 95% | CH | Sim | 28 | 5,27 | 159 |
| 9 | 14,0 | 9,0 | 2,0 | 1:1,04 | 95% | OH | Sim | 27 | 5,73 | 199 |
| 10 | 10,0 | 15,5 | 0,0 | 1:2,65 | 95% | OH | Sim | 23 | 3,48 | 181 |
| 11 | 10,0 | 15,5 | 0,0 | 1:2,65 | 95% | OH | Não | 19 | 5,05 | 178 |
| 12 | 10,0 | 15,5 | 0,0 | 1:2,65 | 95% | OH | Sim | 16 | 5,00 | 180 |
| 13 | 10,0 | 15,5 | 0,0 | 1:2,65 | 95% | OH | Sim | 18 | 5,48 | 199 |

2.2. Procedimento Geral

No reator contendo o ácido sulfúrico é colocada a tampa à qual estão fixos os eléctrodos. Seguidamente adiciona-se a anilina, gota a gota com uma pipeta de Pasteur, através da abertura lateral de forma a evitar a libertação de vapores. Após a adição da anilina, o reator é ligado começando assim a segunda etapa da reacção.

Antes de ligar o sistema de aquecimento do reator, os sistemas periféricos devem ser ligados nesta ordem: primeiro a unidade de aquisição de dados e o gerador de sinal, em seguida o amplificador e por fim o programa de registo de dados no computador.

Durante a etapa de aquecimento a potência fornecida é controlada manualmente no amplificador de forma a se manter a temperatura aproximadamente constante e registaram-se as alterações observadas durante esta etapa. Após quase 1 hora de aquecimento foi ligado o vácuo (para os ensaios em que este foi usado).

² Os valores de volume utilizados têm um erro de $\pm 0,125$ mL

³ A metodologia utilizada no cálculo das temperaturas médias encontra-se em apêndice.

No final, desliga-se o equipamento e remove-se o produto obtido (ou a mistura reacional), os elétrodos e o agitador magnético de dentro do reator.

Nos ensaios 5, 6, 7, 8 e 9 (ensaios com proporção quase estequiométrica), foi adicionada uma pequena porção de água antes do ácido sulfúrico. As quantidades utilizadas encontram-se na Tabela 1.

3. Análise e Discussão dos Resultados

3.1. Análise e discussão dos resultados obtidos

Os produtos obtidos nos ensaios efetuados foram analisados por HPLC, tendo para isso sido preparada uma amostra de referência com os possíveis produtos que se podem obter durante a reação e também com anilina. Analisada esta amostra (Fig. 23) é possível identificar os tempos de retenção de cada um dos compostos, tornando assim mais fácil a identificação dos compostos presentes no produto obtido em cada ensaio.

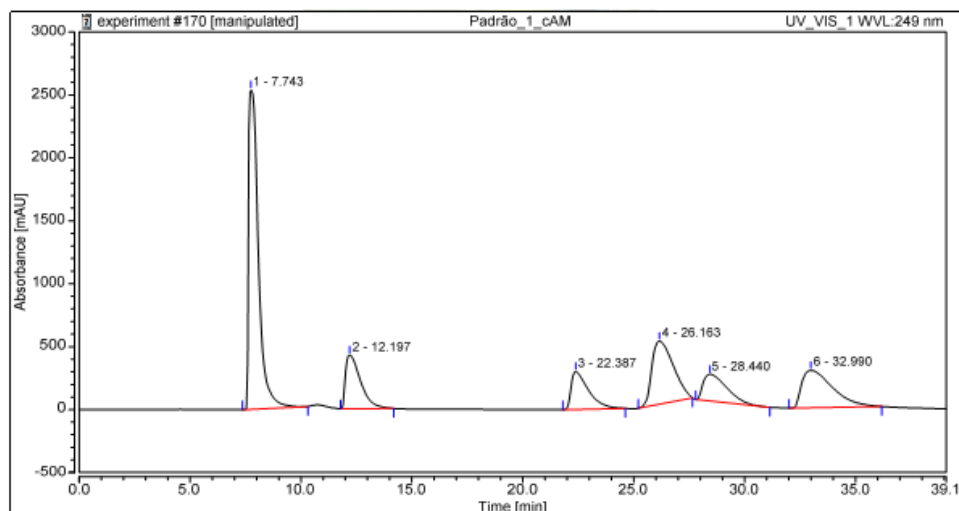


Fig. 23 – Cromatograma da amostra de referência preparada. Área relativa: AS (40,40%), AM (10,46%), Anilina (8,47%), 1,3-ADS (17,42%), 1,4-ADS (8,22%), AO (15,05 %).⁴

Na Tabela 2 encontram-se listados os compostos utilizados na preparação da amostra de referência, os respetivos tempos de retenção e o comprimento de onda de absorção.

Os resultados obtidos nas reações de transformação da anilina em AS apresentados neste capítulo são baseados nas áreas relativas dos picos obtidos nos cromatogramas de HPLC da mistura reacional e pressupõe-se que não há qualquer degradação, mas apenas transformação da anilina noutros produtos.

3.1.1. Preparação da amostra de referência

Na preparação da amostra de referência pesaram-se, numa balança analítica, 5,3 mg de AS; 5,3 mg de anilina; 5,4 mg de 1,3-ADS; 5,1 mg de 1,4-ADS; 5,2 mg de AM e 6,6 mg de AO. Estes compostos foram dissolvidos em 6,57 g de água à qual foi adicionada

⁴ As áreas relativas dos compostos estão descritas pela ordem de saída destes da coluna, ou seja, pela ordem crescente dos tempos de retenção.

gota a gota uma solução de NaOH 1M até acertar o pH a 7-8 (medido com papel indicador).

Tabela 2 - Compostos utilizados na preparação da amostra de referência e respectivos tempos de retenção (min.) e comprimentos de onda de absorção (nm)⁵

| <i>Compostos utilizados</i> | <i>t_{retenção} (min)</i> | <i>λ_{máx} (nm)</i> |
|--|-----------------------------------|-----------------------------|
| Ácido sulfanílico | 7,743 | 249 |
| Ácido <i>m</i> -aminobenzenossulfônico | 12,197 | 237 |
| Anilina | 22,387 | 230 |
| Ácido 4-aminobenzeno-1,3-dissulfônico | 26,163 | 256 |
| Ácido 2-aminobenzeno-1,4-dissulfônico | 28,440 | 218 |
| Ácido <i>o</i> -aminobenzenossulfônico | 32,990 | 239 |

3.1.2. Método de análise da amostra de referência e dos produtos obtidos

Todas as amostras preparadas foram analisadas num cromatógrafo de HPLC Thermo Scientific Ultimate 3000 equipado com:

- ✓ Bomba quaternária Dionex Ultimate 3000;
- ✓ Forno de coluna Dionex Ultimate 3000;
- ✓ Detetor de díodos Dionex Ultimate 3000;
- ✓ Coluna Spherisorb S5 ODS2, 5 µm, 4,6 mm x 250 mm;
- ✓ Seringa Hamilton MICROLITERTM série 700 de 100 µl (agulha fixa);

O eluente utilizado nas análises de HPLC é constituído por 8% de acetonitrilo, 92% de uma solução de acetato de amónio 50 mM e 25 mL de TBAHS para 1L de eluente aferindo-se o conteúdo com água e acertando o pH até 5,4 com ácido acético.

As amostras analisadas dos 13 ensaios realizados foram preparadas retirando uma pequena porção de sólido de várias zonas do produto final, pesada em balança analítica, dissolvendo esta em água, sendo a mistura alcalinizada com uma solução de NaOH 1 M.

⁵ Os tempos de retenção foram obtidos a um comprimento de onda de 249 nm e a identificação dos compostos foi feita por espectro UV, incorporado no *software* do equipamento de HPLC.

3.1.3. Ensaios realizados

Nesta parte do trabalho são discutidos os resultados obtidos nos ensaios preliminares (Ensaio 1-5) que foram efetuados com o objetivo de identificar as limitações do processo de síntese do AS em aquecimento ôhmico e de ajustar alguns parâmetros da reação quando efetuada usando este reator e método de aquecimento. As experiências seguintes (Ensaio 6-13) tiveram como objetivo estudar de modo mais pormenorizado os efeitos de vários parâmetros, tais como, a temperatura, a concentração de ácido sulfúrico, uso de vácuo para retirar água do sistema durante a reação, a geometria dos elétrodos e o tempo de aquecimento, na conversão da anilina em AS e na regioseletividade da reação.

3.1.4. Resultados dos ensaios preliminares

O produto obtido no ensaio 1 foi submetido a vários tipos de análises, nomeadamente, análise por TLC, RMN e HPLC.

Fez-se uma análise de TLC ao produto obtido neste primeiro ensaio em comparação com as amostras de AS, AM e AO provenientes da empresa CUF Químicos Industriais. As amostras foram dissolvidas em acetonitrilo com 4 gotas de ácido acético e foi usado acetonitrilo como eluente.

Tendo por base os resultados do TLC, fez-se uma análise por RMN ao produto obtido a fim de identificá-lo, uma vez que este não era igual a nenhum dos outros compostos observados no TLC.

O espectro de RMN de ^1H (DMSO- d_6 , 300,13 MHz) do composto analisado apresenta os seguintes sinais: 7,29-7,38 ppm (m, 3H, H-1,3,6) e 7,44-7,49 ppm (m, 2H, H-3,5). Analisado o produto, é possível concluir, com base nos resultados presentes na Fig. 24, que se tem, possivelmente, um composto puro que não se encontra substituído e que poderá ser o hidrogenossulfato de anilíneo (HSA) ou a anilina. Verifica-se igualmente a presença de uma lombada centrada aos 6,25 ppm podendo ser este o sinal do grupo amina da anilina.

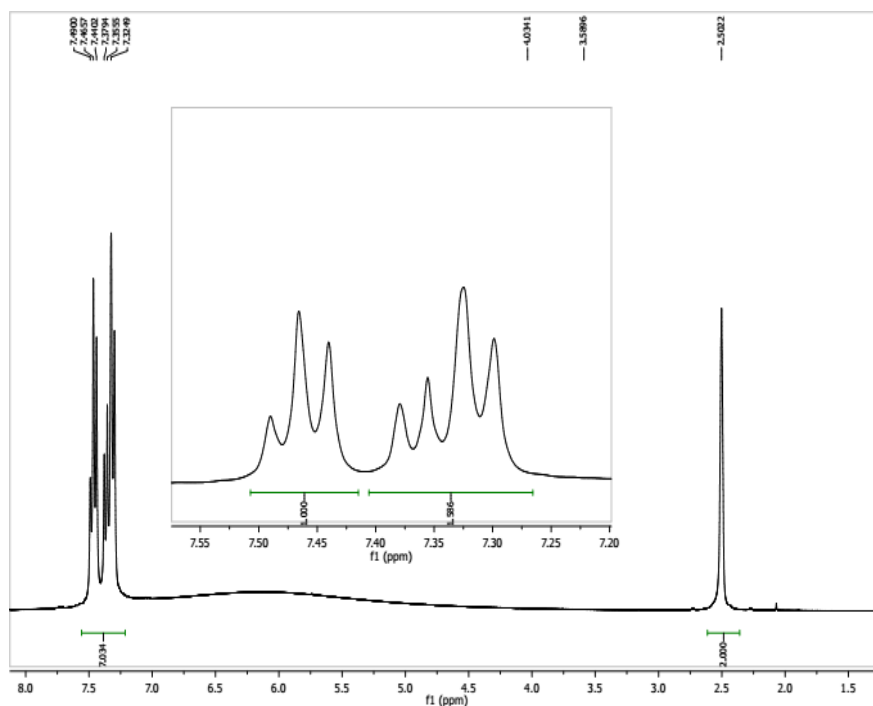


Fig. 24 – Espectro de RMN de ^1H do produto obtido no primeiro ensaio.⁶

Os resultados obtidos na análise do produto por HPLC (Fig. 25) permitem concluir que se tem um composto puro (HSA), que surge ao mesmo tempo de retenção da anilina.⁷

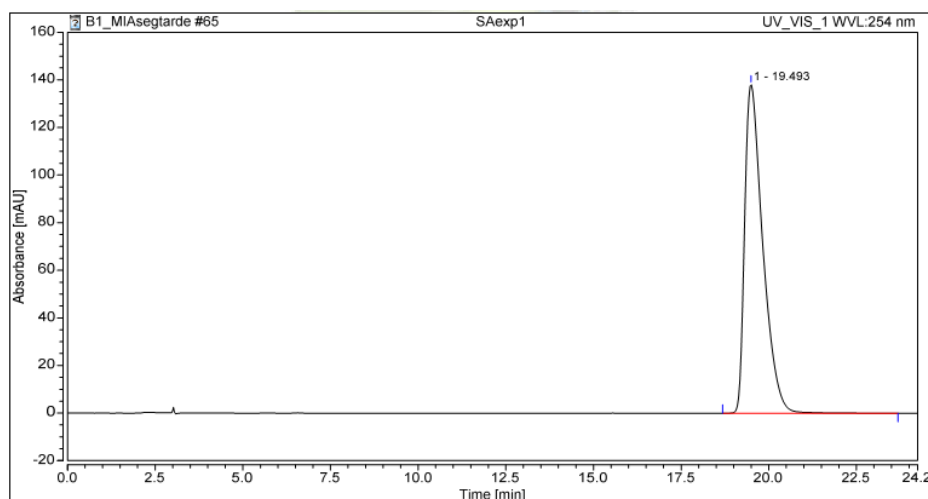


Fig. 25 – Cromatograma do produto obtido no primeiro ensaio. Área relativa: 100% de anilina.⁸

⁶ A análise foi realizada num espectrómetro Bruker Avance 300 [300,13 MHz (^1H)] com TMS como referência interna.

⁷ Após a alcalinização da amostra, o hidrogenossulfato de anilíneo converte-se em anilina.

⁸ A diferença entre os tempos obtidos para cada um dos compostos pode estar relacionada à coluna ou à preparação de eluente, dado que entre análises a coluna não foi devidamente limpa e necessitou-se preparar várias vezes o eluente.

Os produtos obtidos no ensaio 2 e nos ensaios subsequentes foram analisados apenas em HPLC. O cromatograma do produto obtido no segundo ensaio (Fig. 26) permite verificar que não houve grandes melhorias em relação ao ensaio 1, podendo-se concluir que nestas condições, quando se usa ácido diluído não se consegue converter a anilina em ácido sulfanílico, podendo este facto estar associado à presença de água no meio reacional e também à temperatura a que foram efetuados estes ensaios (T=120°C no ensaio 1 e T=121°C no ensaio 2).

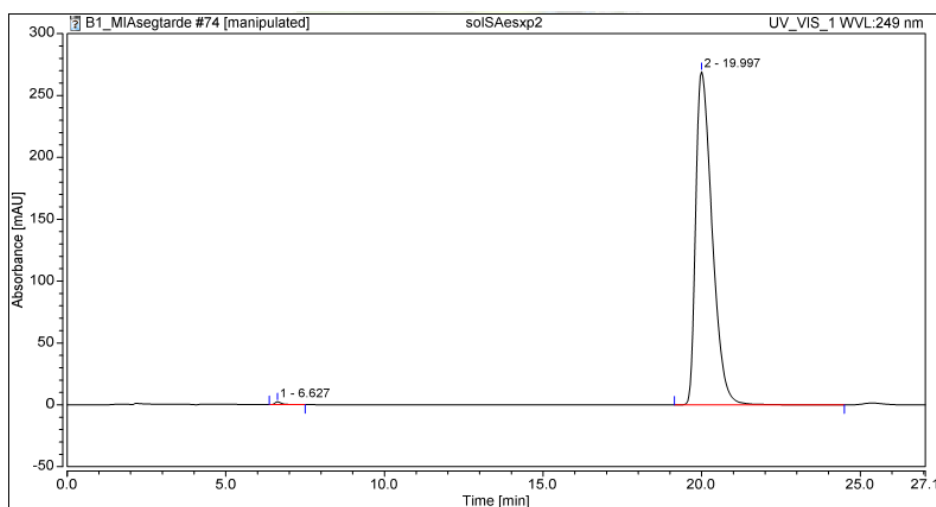


Fig. 26 – Cromatograma da análise ao sólido obtido no segundo ensaio. Área relativa: AS (0,3%) e anilina (99,7%) .

Tendo em conta os resultados obtidos nos dois primeiros ensaios, efetuaram-se alterações da temperatura (de 121°C para 145°C), da concentração de ácido sulfúrico (de 50% para 95%) e da proporção molar anilina:H₂SO₄ (de 1:1,22 para 1:2,47). Pretendia-se averiguar se a formação de quantidades mínimas de ácido sulfanílico nos ensaios anteriores teria a ver com limitações inerentes à tecnologia aplicada ou à reação.

Analisando o cromatograma da amostra correspondente ao terceiro ensaio verificou-se que o produto obtido é uma mistura de AS (28,3%) com anilina (65,5%), 1,3-ADS (2,9%) e AO (3,3%). A presença de maior quantidade de AS (28,3%) relativamente aos ensaios anteriores permite concluir que a alteração dos parâmetros mencionados anteriormente teve um efeito benéfico na reação.

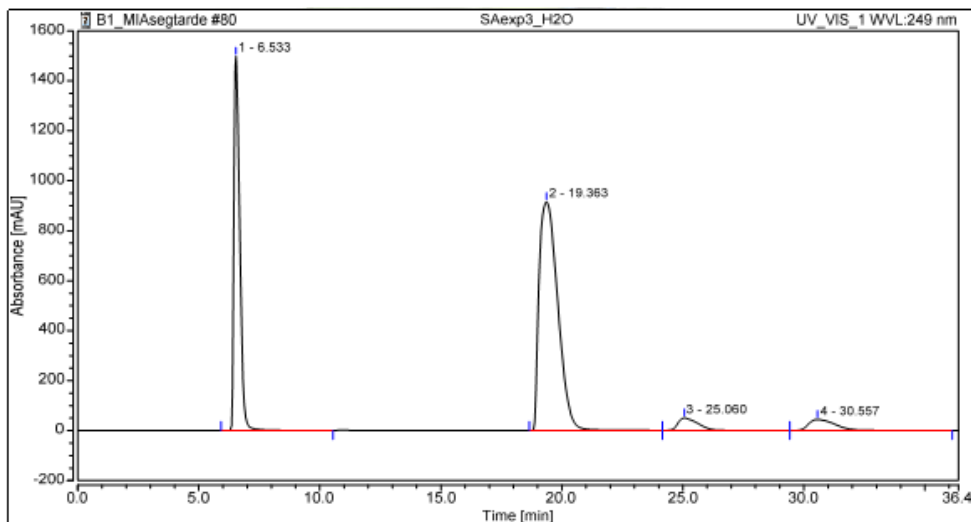


Fig. 27 – Cromatograma do produto obtido no terceiro ensaio. Área relativa: AS (28,3%), anilina (65,5%), 1,3-ADS (2,9%) e AO (3,3%).

Os valores de área relativa apresentados na Fig. 27, permitem concluir que o rendimento da reação foi baixo, nas condições em que a reação foi efetuada, havendo ainda cerca de 65% de anilina por converter. É também possível concluir que a reação é mais seletiva para o ácido sulfanílico, uma vez que este se encontra em maior quantidade.

A análise do cromatograma da amostra relativa ao quarto ensaio (Fig. 28), no qual se usou um menor excesso de ácido (1:1,14), mostra um menor rendimento de conversão da anilina em AS, uma vez que os valores de área relativa para o AS são ligeiramente inferiores aos do ensaio 3. Uma vez que o meio reacional se manteve maioritariamente sólido durante todo o tempo de aquecimento, tendo sido necessário interromper várias vezes o aquecimento, conclui-se que este ensaio foi menos eficiente, com limitações ao nível da condução de corrente através do meio reacional e da agitação.

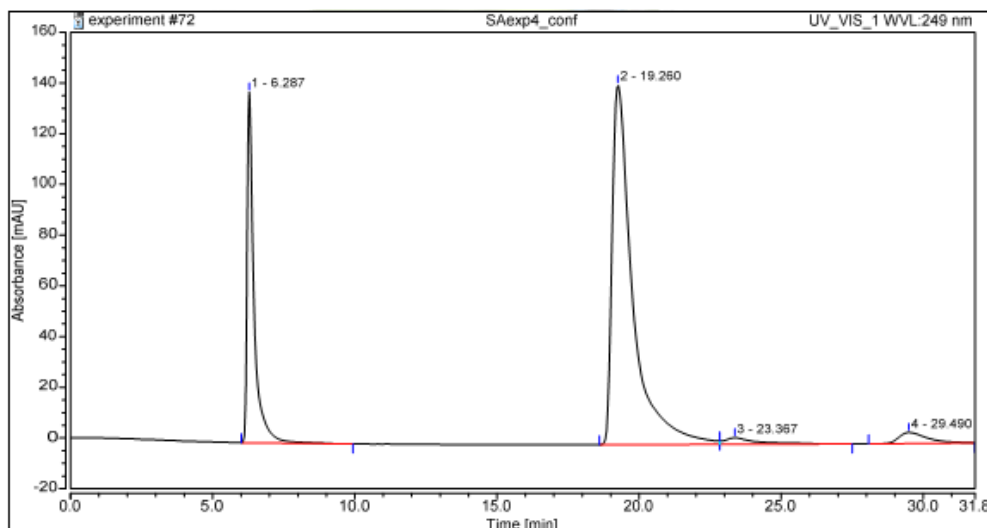


Fig. 28 – Cromatograma do produto obtido no quarto ensaio. Área relativa: AS (23,4%), anilina (71,5%), 1,3-ADS (2,1%) e AO (3,0%).

Comparando os resultados obtidos nos ensaios 3 e 4 pode concluir-se que o excesso de ácido sulfúrico é o parâmetro responsável pela formação de uma maior quantidade de AS, dado que os tempos de aquecimento e as temperaturas foram semelhantes nos dois ensaios. Logo, pode-se afirmar que quanto maior a quantidade de ácido sulfúrico utilizado, mais produto se forma num mesmo intervalo de tempo.

No ensaio 5, no qual se aumentou a temperatura para 162°C e foi usada uma menor quantidade de ácido sulfúrico, a conversão em AS foi similar à do terceiro ensaio (Fig. 29). Tendo em conta este resultado é possível afirmar que o aumento de temperatura, em conjunto com o aumento do tempo de aquecimento de 4 horas para 5,63 horas, teve um efeito positivo na transformação do intermediário (HSA) em AS.

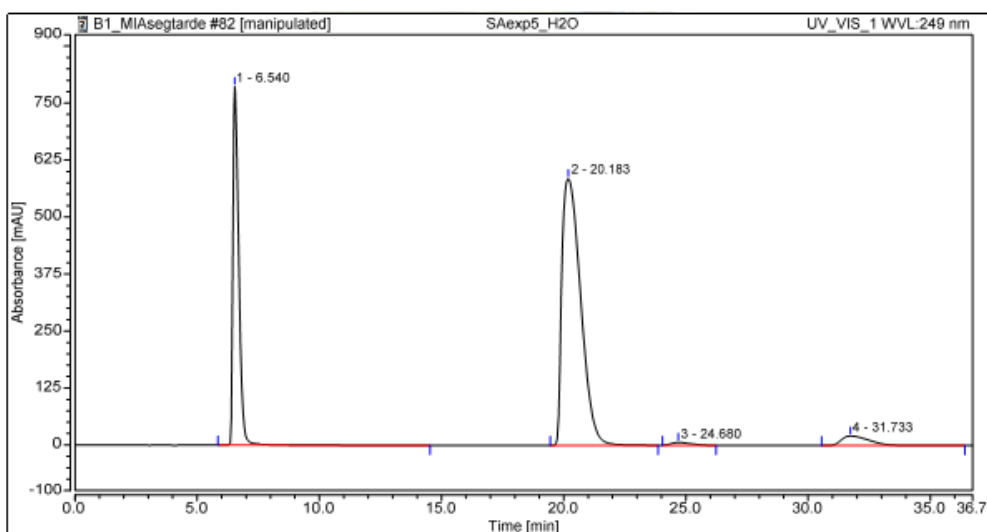


Fig. 29 – Cromatograma do produto obtido no quinto ensaio. Área relativa: AS (28,1%), anilina (67,5%), 1,3-ADS (0,8%) e AO (3,7%).

Apesar de se terem observado algumas melhorias, as alterações efetuadas não se mostraram suficientes, isto é, continuou-se a ter uma baixa conversão de anilina em AS (28,1%, baseado na comparação da área dos picos dos cromatogramas obtidos em HPLC).

Apresenta-se na Tabela 3 um resumo das condições experimentais dos ensaios preliminares e os respetivos resultados da análise por HPLC.

Tabela 3 - Resumo dos parâmetros experimentais e resultados obtidos nos ensaios preliminares 1-5.⁹

| <i>Ensaio</i> | $C_{H_2SO_4}$ | <i>Prop. molar</i> (<i>Anl. : H₂SO₄</i>) | $t_{aquec.}$ (h) | $\bar{T}_{aquec.}$ (°C) ¹⁰ | <i>Área rel.</i> AS (%) | <i>Área rel.</i> anilina (%) | <i>Área rel.</i> 1, 3 – ADS (%) |
|---------------|----------------------|---|---------------------|--|----------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|
| 1 | 10 M | 1,01:1 | 2,00 | 120 | 0,0 | 100 | 0,0 |
| 2 | 50% | 1:1,22 | 4,30 | 121 | 0,3 | 99,7 | 0,0 |
| 3 | 95% | 1:2,47 | 4,07 | 145 | 28,3 | 65,5 | 2,9 |
| 4 | 95% + 1 mL 50% | 1:1,14 | 4,00 | 150 | 23,4 | 71,5 | 2,1 |
| 5 | 95% | 1:1,04 | 5,63 | 162 | 28,1 | 67,5 | 0,8 |

Após estes ensaios preliminares, com base nos quais se tentou perceber a importância dos parâmetros, temperatura, concentração e uso de excesso de ácido sulfúrico e tempo de aquecimento, na síntese do AS em aquecimento óhmico, decidiu-se estudar o efeito da alteração destes parâmetros de forma mais pormenorizada, isto é, foi-se variando um parâmetro de cada vez de forma a se poder verificar o efeito da variação introduzida na conversão da anilina em AS. Foram também estudados outros parâmetros, tais como o uso de vácuo para retirar água do sistema durante a reação e a geometria dos elétrodos.

3.1.5. Efeito da temperatura

Apresenta-se na Tabela 4 os ensaios efetuados para o estudo do efeito da temperatura.

⁹ As amostras destes ensaios para as quais a soma das percentagens não seja igual a 100%, contêm também o isómero *o*- (AO). Resultados baseados na análise das áreas dos picos dos cromatogramas de HPLC.

¹⁰ A metodologia utilizada no cálculo das temperaturas médias encontra-se em apêndice.

Tabela 4 – Estudo do efeito da temperatura na síntese de ácido sulfanílico em aquecimento óhmico.¹¹

| <i>Ensaio</i> | $\bar{T}_{aquec.}$ (°C) ¹² | Área rel. AS (%) | Área rel. anilina (%) | Área rel. 1,3 – ADS (%) |
|---------------|---------------------------------------|------------------|-----------------------|-------------------------|
| 5 | 162 | 28,1 | 67,5 | 0,8 |
| 6 | 182 | 76,6 | 20,4 | 0,8 |
| 7 | 183 | 83,8 | 13,5 | 0,9 |
| 9 | 199 | 93,2 | 6,8 | 0,0 |
| 12 | 180 | 81,4 | 1,6 | 14,5 |
| 13 | 199 | 72,9 | 0,3 | 25,8 |

Analisando a Tabela 4, é possível afirmar que o aumento de temperatura pode ter um efeito positivo (ensaios 5 e 6 e ensaios 7 e 9) na transformação da anilina em AS. Comparando os resultados obtidos nos ensaios 5 e 6, verifica-se que o aumento da temperatura de aproximadamente 160°C para 180°C ($\Delta T = 20$ °C), levou a um aumento significativo da conversão do intermediário (HSA) em AS de 28,1% para 76,6%.

O aumento da temperatura de aproximadamente 180°C (ensaio 7) para cerca de 200°C (ensaio 9), traduz-se num aumento de cerca de 10% na transformação do intermediário em AS que é 93,2% a 200°C. Estes dados mostram que a temperatura é um parâmetro crucial nesta etapa da síntese e que o aumento da temperatura tem um efeito muito significativo na melhoria do rendimento da síntese do ácido sulfanílico. Esta melhoria que se obtém com o aumento de temperatura está de acordo com o expectável dado que a etapa de aquecimento consiste numa reação endotérmica, ou seja, o aumento de temperatura desloca o equilíbrio no sentido direto como também aumenta a cinética da reação (equação de Arrhenius). Os resultados dos ensaios 6 e 7 são apresentados na Fig. 30 e na Fig. 31, respetivamente.

¹¹ Os ensaios para os quais a soma das percentagens não seja igual a 100%, são constituídos também pelo isómero *o*- (AO). Resultados baseados na análise das áreas dos picos dos cromatogramas de HPLC.

¹² A metodologia utilizada no cálculo das temperaturas médias encontra-se em apêndice.

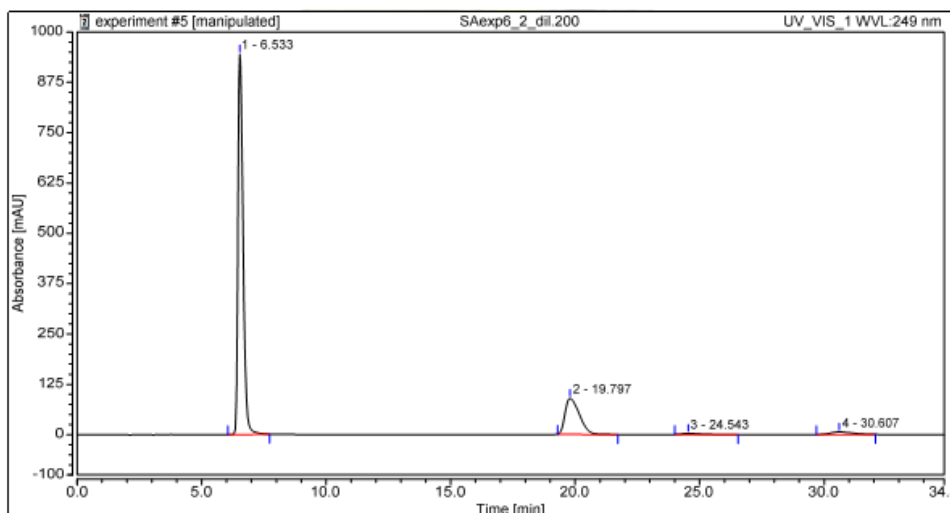


Fig. 30 – Cromatograma do produto obtido no sexto ensaio. Área relativa: AS (76,6%), anilina (20,3%), 1,3-ADS (0,8%) e AO (1,3%).

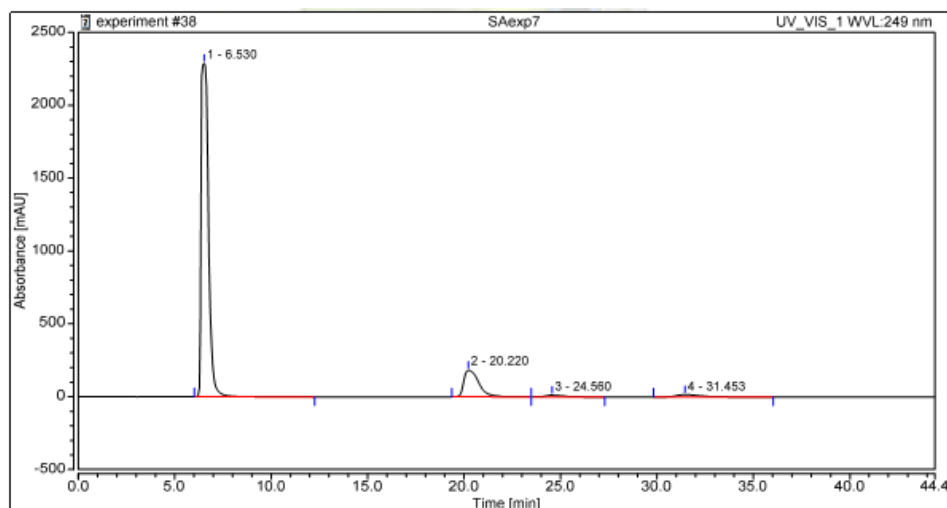


Fig. 31 – Cromatograma do produto obtido no sétimo ensaio. Área relativa: AS (83,8%), anilina (13,5%), 1,3-ADS (0,9%) e AO (1,8%).

Nos casos em que se usou ácido sulfúrico em excesso, como é o caso dos ensaios 12 e 13 (proporção molar anilina:H₂SO₄ de 1:2,65), o aumento de quase 20°C traduz-se numa menor conversão de produto intermediário (HSA) em ácido sulfanílico, de 81,4% para 72,9%, tendo favorecido a formação de um dos produtos secundários, tendo-se formado mais 11,3% de 1,3-ADS no ensaio 13. É de referir igualmente que, com este aumento de temperatura, obteve-se um produto mais viscoso e com uma cor diferente, podendo concluir que houve um maior consumo de anilina.

3.1.6. Efeito do excesso de ácido sulfúrico

Em processos descontínuos, o uso de ácido sulfúrico em excesso acarreta problemas a nível económico, devido à necessidade de se ter que remover o ácido em excesso do produto formado. Porém, segundo a literatura,^[10] o uso de excesso de ácido sulfúrico pode trazer vantagens em processos contínuos, tal como uma maior eficiência energética em termos de agitação, isto é, o trabalho realizado por parte do agitador neste caso (meio mais fluído) é menor do que no caso em que se tem uma proporção quase equimolar (meio mais sólido), logo a energia utilizada por meio da agitação é menor quando se usa excesso de ácido sulfúrico.

Deste modo, decidiu-se realizar ensaios de modo a perceber o efeito do uso de ácido sulfúrico concentrado em excesso na quantidade de anilina consumida em aquecimento óhmico.

Pela análise dos resultados obtidos no ensaio 10 (T=181°C e proporção molar 1:2,65) verificou-se, através do espectro UV incorporado no equipamento de HPLC, que a anilina teria sido toda consumida, ao fim de 3 horas e 29 minutos de aquecimento. Consequentemente efetuaram-se novos ensaios com tempos de aquecimento (5 horas) e proporções molares semelhantes (ensaios 11, 12 e 13) retirando amostras no decorrer dos ensaios, para perceber como evolui a reação e o tempo ao fim do qual se atinge a percentagem máxima de consumo da anilina. É de realçar que os ensaios 11 e 12 foram realizados a 180°C aproximadamente, enquanto o ensaio 13 foi realizado a 199°C. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Resumo dos resultados obtidos ao longo do tempo para os ensaios 11, 12 e 13.

| Ensaio | $t_{aquec.} (h)^{13}$ | | | | | | | | |
|--------|-----------------------|-------------|---------------|--------|-------------|---------------|--------|-------------|---------------|
| | 0 | | | 2 | | | 5 | | |
| | AS (%) | anilina (%) | 1,3 – ADS (%) | AS (%) | anilina (%) | 1,3 – ADS (%) | AS (%) | anilina (%) | 1,3 – ADS (%) |
| 11 | 2,3 | 97,7 | 0,0 | 85,3 | 8,4 | 4,3 | 86,8 | 1,2 | 12,1 |
| 12 | 0,8 | 99,2 | 0,0 | 79,5 | 9,4 | 8,7 | 81,4 | 1,6 | 14,5 |
| 13 | 2,3 | 97,7 | 0,0 | 86,4 | 1,2 | 10,8 | 72,9 | 0,3 | 25,8 |

¹³ Os valores de tempo presentes na Tabela 5 encontram-se arredondados à unidade. Resultados apresentados baseados nas análises das áreas dos picos dos cromatogramas de HPLC.

Obtidos os resultados dos ensaios em que se usou excesso de ácido sulfúrico (proporção molar 1:2,65), compararam-se estes com os ensaios prévios (ensaios 7 e 9) realizados em proporção quase estequiométrica (proporção molar 1:1,04), estando estes listados na Tabela 6.

Tabela 6 – Estudo do efeito do uso de excesso de ácido sulfúrico na síntese de ácido sulfanílico em aquecimento ôhmico: comparação entre os ensaios 7 e 12 e os ensaios 9 e 13.¹⁴

| <i>Ensaio</i> | <i>t_{aquec.} (h)</i> | <i>Prop. molar (Anl.: H₂SO₄)</i> | <i>Área rel. AS (%)</i> | <i>Área rel. anilina (%)</i> | <i>Área rel. 1,3 – ADS (%)</i> |
|---------------|-------------------------------|--|-------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| 7 | 6,00 | 1:1,04 | 83,8 | 13,5 | 0,9 |
| 12 | 5,00 | 1:2,65 | 81,4 | 1,6 | 14,5 |
| 9 | 5,73 | 1:1,04 | 93,2 | 6,8 | 0,0 |
| 13 | 5,48 | 1:2,65 | 72,9 ¹⁵ | 0,3 | 25,8 |

Analisando os resultados presentes na Tabela 6, verifica-se que o uso de excesso de ácido sulfúrico tem um efeito positivo no consumo da anilina, convertendo-se esta num espaço de tempo mais reduzido, restando 13,5% de anilina após 6 horas no ensaio 7, enquanto no ensaio 12 se tem 1,6% de anilina após 5 horas e 6,8% de anilina após 5,73 horas no ensaio 9 enquanto no ensaio 13 se tem 0,3% após 5,48 horas.

Pode concluir-se, pelos dados da Tabela 5, e das Figuras 32-35, que a reação de sulfonação, na presença de excesso de ácido sulfúrico a temperaturas elevadas (200°C), origina maior quantidade do composto dissubstituído, o 1,3-ADS. Após as primeiras 2 horas de reação, observa-se o ácido sulfanílico a ser convertido em ácido 4-aminobenzeno-1,3-dissulfónico com diminuição da área do pico de AS de 86,4% para 72,9%. Assim, é possível concluir que ao fim de 2 horas de reação se obteve a percentagem máxima de transformação em AS, Fig. 32.

¹⁴ Os ensaios para os quais a soma das percentagens não seja igual a 100%, são constituídos também pelo composto AO. Resultados apresentados baseados na análise das áreas dos picos dos cromatogramas de HPLC.

¹⁵ Percentagem de AS ao fim de 5 h de reação, contudo ao fim de 2 h já se tem 86,4 % de AS que com o prolongamento do tempo de aquecimento se vai convertendo noutros produtos secundários nomeadamente em 1,3-ADS.

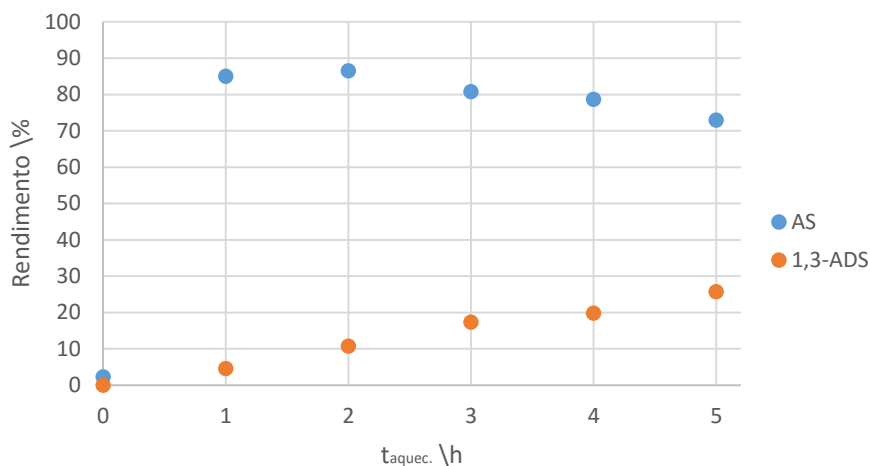


Fig. 32 – Representação gráfica da formação de AS e 1,3-ADS (%) a partir de anilina, no ensaio 13, ao longo do tempo (h) de aquecimento.

É de realçar que nos ensaios 7 e 9 obteve-se um bloco de sólido heterogéneo, o qual apresentava duas zonas distintas, uma prateada junto à parede do vaso de reação e outra azul escura junto aos elétrodos. Analisadas as frações de sólido de ambas as zonas em HPLC, verificou-se que, devido à agitação ter sido interrompida pelo empedramento do meio reacional, a formação de AS junto à parede (74,9% no ensaio 7 e 81,2% no ensaio 9) era inferior à formação de AS junto aos elétrodos (90,7% no ensaio 7 e 96,0% no ensaio 9)¹⁶. É possível assim concluir que a agitação é o principal problema no caso em que se usam os reagentes em proporção equimolar.

O uso de excesso de ácido, de um modo geral, permite ter um meio reacional mais fluido e homogéneo, tendo vantagens ao nível da agitação em relação aos ensaios em que se usam proporções quase equimolares. Conseguem-se igualmente maiores consumos de anilina, porém o prolongamento do tempo de reação leva à formação de maiores quantidades de 1,3-ADS com consequente diminuição da percentagem de AS (93,2% de AS no ensaio 9 e 72,9% de AS no ensaio 13 ao fim de aproximadamente 5 horas e 30 minutos).

Os resultados obtidos na presença de excesso de ácido sulfúrico podem ser explicados de acordo com o princípio de Le Chatelier dado que quando se tem um excesso de reagentes, a reação desloca-se no sentido direto, favorecendo o consumo de anilina e de ácido, até ser atingido o equilíbrio do sistema. Quanto maior for a perturbação do

¹⁶ Valores de concentração de AS baseados em resultados obtidos na análise das áreas dos picos dos cromatogramas de HPLC.

equilíbrio (excesso de ácido), maior é a cinética da reação, obtendo-se o produto num menor espaço de tempo. Parte do produto desejado (AS) é convertido em 1,3-ADS uma vez que o equilíbrio não foi atingido após a formação do AS.

Os resultados obtidos nos ensaios 11, 12 e 13 estão apresentados na Fig. 33, na Fig. 34, na Fig. 35 e na Fig. 36, respetivamente.

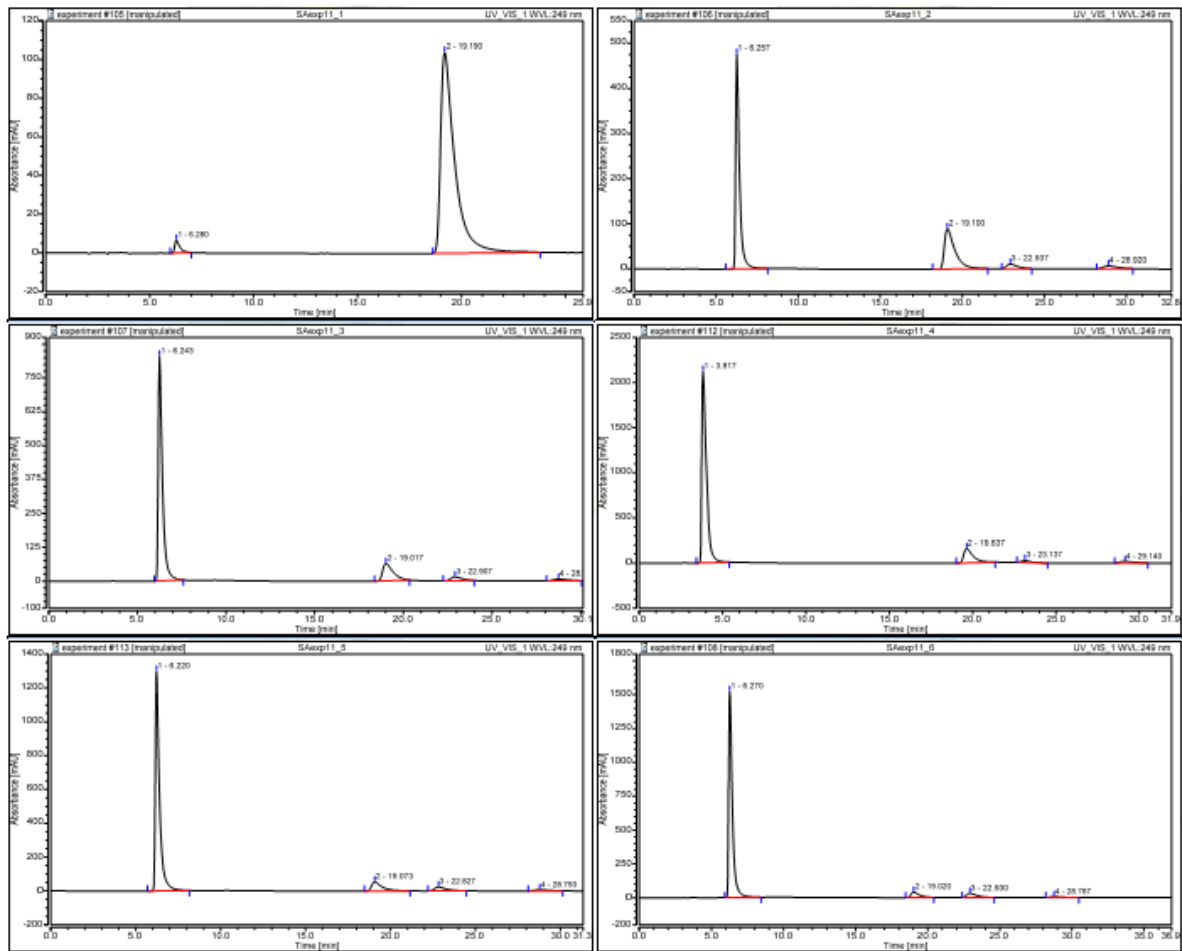


Fig. 33 – Cromatogramas obtidos no 11º ensaio (amostras retiradas de meia em meia hora até às 2:30h de aquecimento).

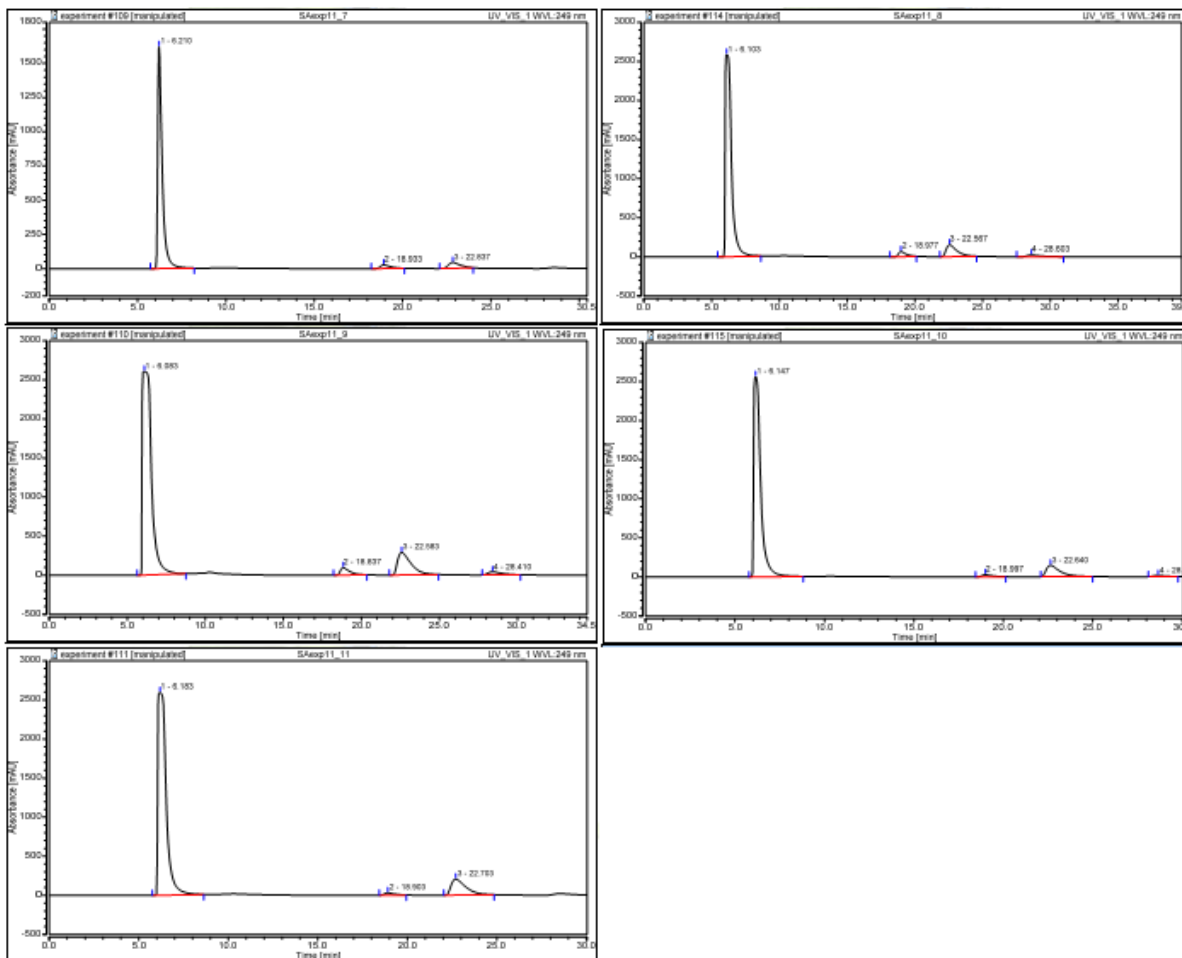


Fig. 34 – Cromatogramas obtidos no 11º ensaio (amostras retiradas de meia em meia hora das 3:00h até às 5:00h de aquecimento).

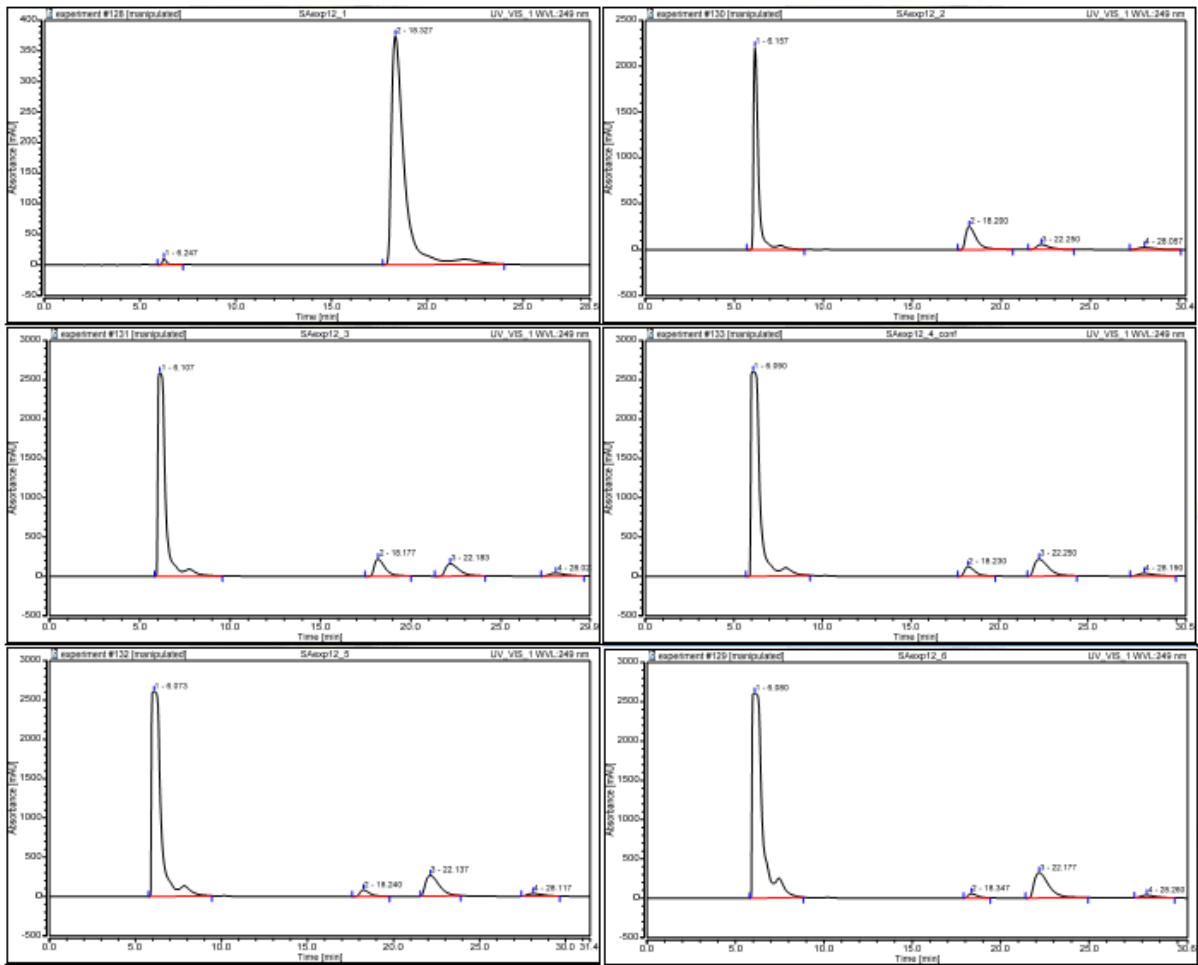


Fig. 35 – Cromatogramas obtidos no 12º ensaio (amostras retiradas ao fim de períodos de um hora até às 5:00h de aquecimento).

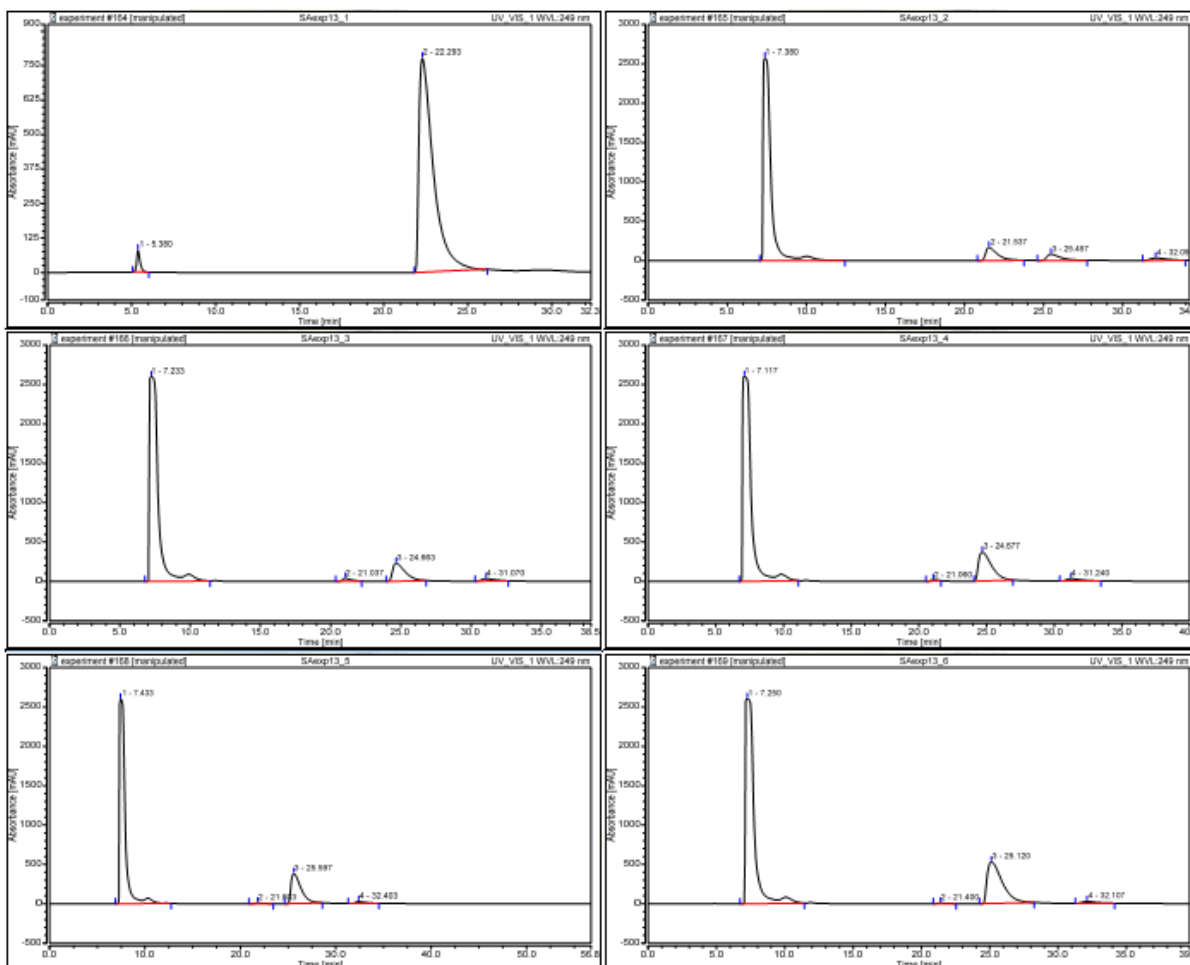


Fig. 36 – Cromatogramas obtidos no 13º ensaio (amostras retiradas ao fim de períodos de um hora até às 5:29h de aquecimento)..

Os cromatogramas da Fig. 33, da Fig. 34, da Fig. 35 e da Fig. 36 estão organizados da esquerda para a direita e de cima para baixo (ordem em que foram retiradas as amostras).

3.1.7. Efeito da geometria dos elétrodos

No ensaio 8 estudou-se o efeito do uso de elétrodos com uma geometria diferente. Este ensaio foi efetuado usando uma proporção molar 1:1,04 (anilina:H₂SO₄) e pretendia-se efetuar a reação a 180°C, tendo sido o meio reacional aquecido usando elétrodos com uma geometria cilíndrica (dois varões de aço inox 316 com 8 mm de diâmetro). Iniciada a segunda etapa da reação (etapa de aquecimento), os elétrodos deixaram de passar corrente não permitindo atingir temperaturas superiores a 96°C, uma vez que ficaram isolados do meio reacional.

Deste modo, conclui-se que a geometria cilíndrica não é indicada no caso em que se usa uma proporção quase equimolar dos reagentes. Uma vez que se continuava a ter o produto intermediário por converter, este foi utilizado para realizar o ensaio aplicando o método convencional.

3.1.8. Aquecimento convencional vs. Aquecimento óhmico

Apresenta-se na Tabela 7 os ensaios efetuados para o estudo do efeito do método aplicado.

Tabela 7 – Estudo do efeito do método de aquecimento aplicado na síntese do ácido sulfanílico: comparação entre os ensaios 8 e 9.¹⁷

| <i>Ensaio</i> | <i>Método aplicado</i> | $\bar{T}_{aquec.} (°C)^{18}$ | | <i>Área rel. AS (%)</i> | <i>Área rel. anilina (%)</i> | <i>Área rel. 1,3 – ADS (%)</i> |
|---------------|------------------------|------------------------------|--------------|-------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| | | <i>Reator</i> | <i>Banho</i> | | | |
| 7 | Óhmico | 183 | --- | 83,3 | 13,5 | 0,9 |
| 8 | Convencional | 159 | 205 | 91,3 | 7,6 | 0,0 |
| 9 | Óhmico | 199 | --- | 93,2 | 6,8 | 0,0 |

Os resultados apresentados na Tabela 7 permitem afirmar que, no método convencional, apesar da temperatura média registada pelo termopar ser 159°C, o meio reacional deveria estar a uma temperatura de aproximadamente 200°C, uma vez que a quantidade de ácido sulfanílico obtido pelo método convencional (91,3% de AS) parece ser mais próxima à quantidade obtida no nono ensaio (93,2% de AS), o qual foi realizado a uma temperatura de 199°C e com um tempo de aquecimento semelhante.

O facto do gradiente térmico observado entre as temperaturas registadas pelo termómetro (banho de areia) e as registadas pelo termopar inserido no reator ser grande (aproximadamente 40°C), mostra a existência de uma grande inércia térmica e dificuldades de transferência de calor para o meio reacional.

Os resultados obtidos nos ensaios 8 e 9 estão apresentados na Fig. 37 e na Fig. 38, respetivamente.

¹⁷ Resultados apresentados baseados na análise das áreas dos picos dos cromatogramas de HPLC.

¹⁸ Os dados utilizados para o cálculo das temperaturas médias encontram-se em apêndice.

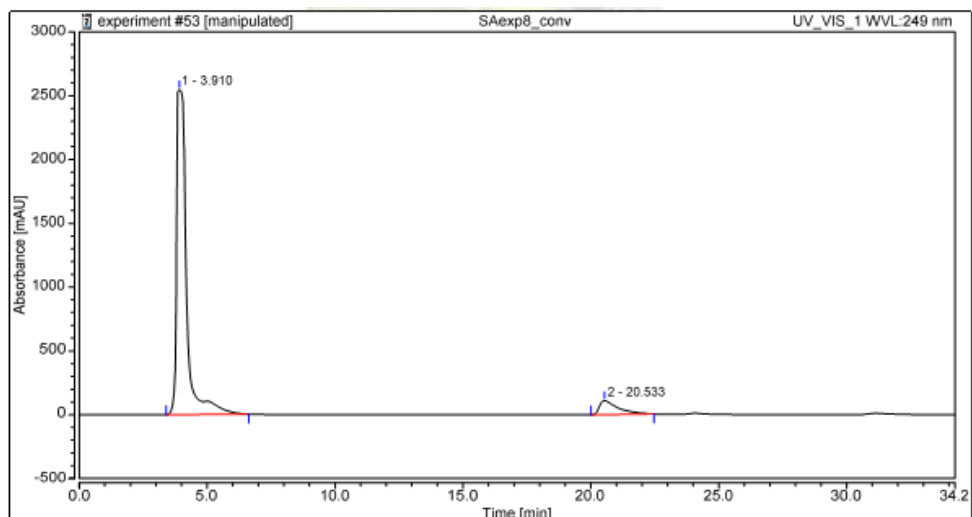


Fig. 37 – Cromatograma do produto obtido no oitavo ensaio. Área relativa: AS (91,3%) e anilina (7,6%).

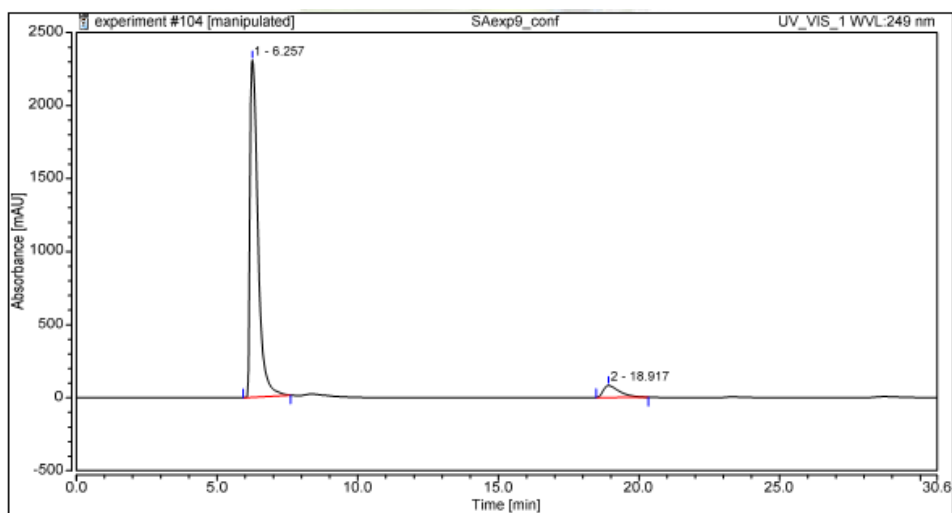


Fig. 38 – Cromatograma do produto obtido no nono ensaio. Área relativa: AS (93,2%) e anilina (6,8%).

3.1.9. Efeito do uso de vácuo

Apresenta-se na Tabela 8 os ensaios efetuados para o estudo do efeito do uso de vácuo.

Tabela 8 – Estudo do efeito do vácuo na síntese de ácido sulfanílico em aquecimento óhmico: comparação entre os ensaios 6 e 7 e os ensaios 11 e 12.¹⁹

| <i>Ensaio</i> | <i>Vácuo</i> | <i>Área rel. AS</i> (%) | <i>Área rel. anilina</i> (%) | <i>Área rel. 1,3 – ADS</i> (%) |
|---------------|--------------|----------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| 6 | Não | 76,6 | 20,3 | 0,8 |
| 7 | Sim | 83,8 | 13,5 | 0,9 |
| 11 | Não | 86,8 | 1,2 | 12,1 |
| 12 | Sim | 81,4 | 1,6 | 14,5 |

Comparando os ensaios 6 e 7 (Tabela 8), realizados com proporção quase equimolar (1:1,04) de anilina e ácido sulfúrico, verifica-se que a remoção de água com vácuo propiciou a transformação da anilina em AS, aumentando de 76,6% (ensaio 6) para 83,8% (ensaio 7). Convém, no entanto, salientar que no sétimo ensaio a reação durou mais 1 hora e meia. Contrariamente, o efeito que se observou entre os ensaios 11 e 12, nos quais se usou excesso de ácido sulfúrico (1:2,65), foi negativo, verificando-se um decréscimo de 86,8% para 81,4% de AS. O uso de vácuo também favoreceu a formação de 1,3-ADS, sendo este facto mais visível nos casos em que se usou ácido sulfúrico em excesso (ensaios 11 e 12).

Em teoria, pelo princípio de Le Chatelier quando se perturba o sistema do lado dos produtos, este tende a deslocar-se no sentido direto, de forma a atingir o equilíbrio. Sendo a perturbação feita sob a forma de vácuo removendo a água que se forma durante a reação (diminuição da pressão do sistema e da concentração de um dos produtos), é esperado que a quantidade de reagente (anilina) seja menor nos ensaios em que se usou vácuo. De acordo com os resultados obtidos nos ensaios 6 e 7, este facto verifica-se ser verdadeiro, porém nos ensaios 11 e 12 (realizados em excesso de ácido) a quantidade de anilina é maior, não se verificando melhorias relativas ao uso de vácuo.

3.1.10. Efeito do tempo de reação

Como já abordado no tópico anterior, quando se usa ácido sulfúrico em excesso, é possível verificar que a reação ocorre mais rapidamente, tornando-se este facto também

¹⁹ Os ensaios para os quais a soma das percentagens não seja igual a 100%, são constituídos também pelo isómero *o*- (AO). Resultados baseados na análise das áreas dos picos dos cromatogramas de HPLC.

evidente quando comparados os ensaios 10 e 12, os quais apenas diferem no tempo de aquecimento, ver Tabela 9.

Tabela 9 – Resumo dos resultados obtidos nos ensaios 10 e 12, evidenciando o tempo de aquecimento.²⁰

| <i>Ensaio</i> | <i>t_{aquec.} (h)</i> | <i>Área rel. AS(%)</i> | <i>Área rel. anilina(%)</i> | <i>Área rel. 1,3 – ADS(%)</i> |
|---------------|-------------------------------|----------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| 10 | 3,48 | 92,3 | 1,3 | 6,4 |
| 12 | 5,00 | 81,4 | 1,6 | 14,5 |

Analisando os dados da Tabela 9, observa-se que, em condições similares com excesso de ácido sulfúrico, a transformação da anilina em AS ocorre de forma mais rápida, 92,3% de AS ao fim de 3,48 horas (ensaio 10). O prolongamento do tempo de aquecimento, para além deste período, leva a uma diminuição da área do pico de AS, uma vez que este começa a converter-se em 1,3-ADS. Esta formação de 1,3-ADS, como já explicado anteriormente, advém da presença de um excesso de ácido, o qual propicia a evolução da reação no sentido da formação dos produtos mesmo após já ter convertido quase toda a anilina em AS (tem-se reações consecutivas).

A ligação ocorre na posição 3 devido aos grupos presentes na molécula. O grupo amina (-NH₂) ativa as suas posições *o*- e *p*- do anel benzénico (a verde), enquanto o grupo hidrogenossulfato (-HSO₃⁻) desativa as suas posições *o*- e *p*- (a vermelho), Fig. 39. Desta forma, o AS passa a ser substituído electrofilicamente na posição 3 do anel benzénico (corresponde à posição *o*- em relação ao grupo amina) pelos iões HSO₃⁻, formando assim o 1,3-ADS.

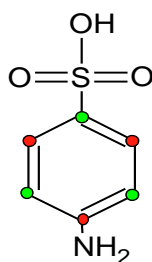


Fig. 39 – Representação dos efeitos dos grupos amina e hidrogenossulfato na molécula de ácido sulfanílico.

²⁰ Os ensaios para os quais a soma das percentagens não seja igual a 100%, são constituídos também pelo isómero *o*- (AO). Resultados baseados na análise das áreas dos picos dos cromatogramas de HPLC.

Os resultados do ensaio 10 estão apresentados na Fig. 40.

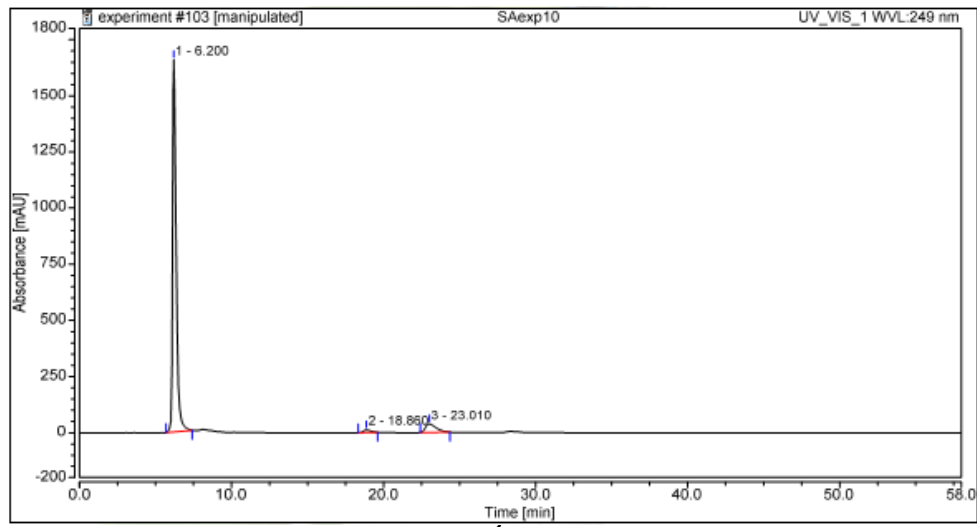


Fig. 40 – Cromatograma obtido no décimo ensaio. Área relativa: AS (92,3%), anilina (1,3%), 1,3-ADS (6,4%).

4. Conclusões e Perspetivas Futuras

4.1. Conclusões e Perspetivas Futuras

Finalizado o trabalho, é possível concluir que a tecnologia em estudo (aquecimento óhmico) apresenta resultados comparáveis com os obtidos pelo método clássico, isto é, para condições experimentais similares, obtiveram-se quantidades de AS aproximadamente iguais (91,3% de AS no aquecimento convencional e 93,2% de AS no aquecimento óhmico). Os ensaios realizados com a tecnologia de aquecimento óhmico apresentam algumas vantagens e desvantagens, sendo estas:

➤ Vantagens:

- ✓ Empiricamente, a inércia térmica no método de aquecimento óhmico é menor do que no método convencional, uma vez que a energia é transformada diretamente no meio reacional (transformação interna de energia elétrica em energia térmica). Assim, tudo indica que as perdas de calor deverão ser menores no método de aquecimento óhmico do que no método convencional onde é perceptível maior dissipação de energia para o exterior no processo de aquecimento.

➤ Desvantagens:

- ✓ Tem desvantagens em relação à agitação quando se tem uma proporção quase equimolar, uma vez que o meio reacional solidifica interrompendo a agitação.

Finalizados os ensaios e detetados os problemas inerentes à tecnologia disponível de momento a nível laboratorial, verifica-se que o maior problema, para a reação em causa, é a agitação. Para tal, recomenda-se o uso de agitação mecânica. Como já referido anteriormente, uma vez que se tem meio fortemente ácido carregado de iões e é utilizada eletricidade para o aquecer, a fim de se poder implementar o tipo de agitação referida, seria necessário fazer um estudo sobre este tópico, que poderá implicar uma reformulação da tampa do reator, de modo a garantir um vácuo eficiente, pela escolha dos materiais a usar no revestimento ou na constituição do agitador. O material deverá ser escolhido de forma a evitar a condução da corrente ao longo do veio do agitador (possibilidade de danificação do motor deste durante o processo) e a ser resistente a ambientes ácidos e com temperaturas elevadas, entre outros.

Para estudos futuros neste tema, sugere-se a possibilidade de realizar ensaios com as seguintes condições:

- Ácido sulfúrico diluído em proporção estequiométrica de anilina e ácido sulfúrico a uma temperatura de 180°C, usando vácuo para remover água e com elétrodos de geometria retangular;
- Ácido sulfúrico concentrado em excesso usando vácuo, a uma temperatura de 180°C e usando os elétrodos com geometria cilíndrica.
- Ácido sulfúrico concentrado, proporção molar de 1:1,04 (anilina:H₂SO₄), uso de vácuo, geometria retangular, temperatura 180°C e recolhendo amostras de forma periódica;
- Ácido sulfúrico concentrado, proporção molar de 1:1,04 (anilina:H₂SO₄), uso de vácuo e elétrodos com geometria retangular, temperatura 200°C e recolhendo amostras de forma periódica; no entanto nestas condições, em que se usam proporções quase equimolares de reagentes pode ser mais difícil retirar amostras do meio reacional, ao longo da reação, uma vez que com o tempo vai ocorrendo a solidificação do produto no reator;
- Ácido sulfúrico concentrado, proporção molar de 1:1,04 (anilina:H₂SO₄), uso de vácuo e elétrodos com geometria retangular, temperatura 200°C, usando diferentes frequências e/ou alterando o tipo de onda.

5. Bibliografia

5.1. Bibliografia

- [1] “Anilina”, *Wikipédia*, 2007. [Online]. Available: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Anilina>. [Accessed: 17-May-2016].
- [2] H. J. A. Cerfontain, Z. R. Schaasberg, R. G. Coombes, P. Hadjigeorgion, G. P. Tucker, *J. Chem. Soc., Perkin Trans*, **1985**, 2, 603–742.
- [3] B. W. Corby, A. D. Gary, P. J. Meaney, M. Falvey, G. P. Lawrence, T. J. P. Smyth, *J. Chem. Res. S*, **2002**, 7, 326–327.
- [4] T. P. Bochkareva, I. P. Yakovlev, B. V. Passet, M. A. Sheiko, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)*, **1989**, 25, 1346-1350.
- [5] K. Smith, H. J. Duanjie, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 1530-1532.
- [6] T. Umemoto, G. Tomizawa, *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 6563–6570.
- [7] P. G. . Wuts, K. E. Wilson, *Synth. Int. J. Meth. Synth. Org. Chem.*, **1998**, 1593–1595.
- [8] C. R. Lane, D. R. Pearson, *U. S. International Trade Commission*, **2011**, 561, 1-69.
- [9] “4-Aminobenzenesulfonic acid,” *PubChem*, 2004. [Online]. Available: <https://goo.gl/9iRJdO>. [Accessed: 12-Feb-2016].
- [10] R. B. Lund, M. C. Pass, Production of sulfonated amines, **1989**, Patent US4808342A.
- [11] P. K. Maarsen, H. Cerfontain, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1974**, 9, 1970–1975.
- [12] K. C. Rajanna, P. Venkanna, M. S. Kumar, S. R. Gopal, E. T. Al, *Int. J. Org. Chem.*, **2012**, 336–340.
- [13] A. Hokanson, D. F. Othmer, J. J. Jacobs Jr., *Ind. Eng. Chem.*, **1943**, 35, 321–322.
- [14] a) V. L. M. Silva, A. M. S. Silva, L. M. N. B. F. Santos, A. M. G. Silva, J. Pinto, R. Enes, J. A. S. Cavaleiro, A. A. M. O. S. Vicente, J. A. C. Teixeira, A. Morais and J. C. S. Costa, Reator para síntese química com aquecimento óhmico, método e suas aplicações, **2011**, Patente PT105908. b) J. Pinto, V. L. M. Silva, A. M. G. Silva, A. M. S. Silva, J. C. S. Costa, L. M. N. B. F. Santos, R. Enes, J. A. S. Cavaleiro, A. A. M. O. S. Vicente, and J. A. C. Teixeira, *Green Chem.*, **2013**, 15, 970-975.
- [15] M. C. Knirsch, C. A. Santos, A. A. M. O. S. Vicente, T. C. V. Penna, *Trends Food Sci. Technol.*, **2010**, 21, 436–441.
- [16] M. Gavahian, A. Farahnaky, R. Farhoosh, K. Javidnia, F. Shahidi, *Food Bioprod. Proc.*, **2015**, 94, 50–58.
- [17] P. Loypimai, A. Moongngarm, P. Chottanom, T. Moontree, *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, **2015**, 27, 102–110.
- [18] J. Pinto, V. L. M. Silva, A. M. G. Silva, L. M. N. B. F. Santos, A. M. S. Silva, *J. Org. Chem.*, **2015**, 80, 6649–6659.
- [19] M. F. C. Cardoso, A. T. P. C. Gomes, V. L. M. Silva, A. M. S. Silva, M. G. P. M. S. Neves, F. C. Silva, V. F. Ferreira, J. A. S. Cavaleiro, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 66192–66199.
- [20] R. G. Soengas, V. L. M. Silva, J. Pinto, H. Rodriguez-Solla, A. M. S. Silva, *Eur. J. Org. Chem.*, **2016**, 99–107.

6. Apêndice

6.1. Apêndice: Determinação da temperatura média para cada ensaio

A metodologia utilizada para determinar os valores de temperatura média apresentados na Tabela 1 consistiu, numa primeira etapa, em representar os valores de temperatura em função do tempo de aquecimento, como se pode ver na Fig. 41.

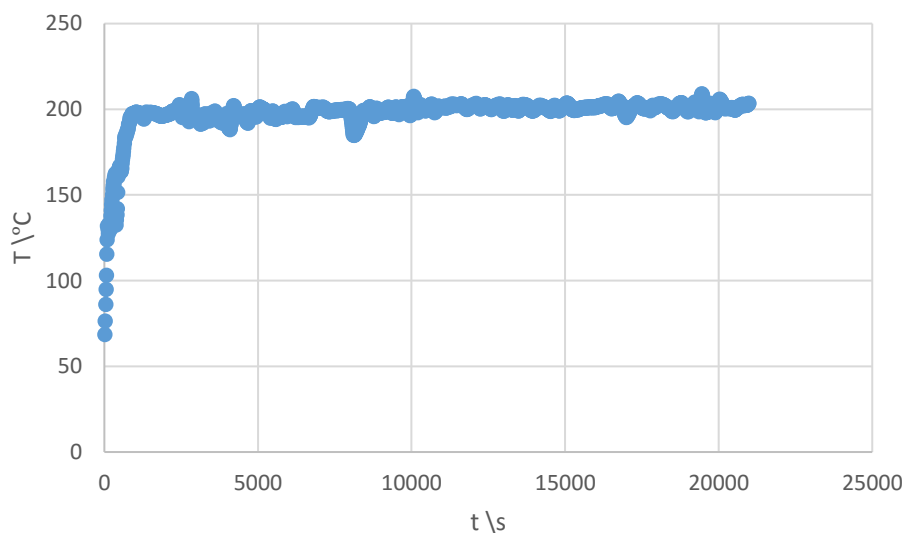


Fig. 41 – Representação gráfica da temperatura (°C) em função do tempo (s) de aquecimento, relativa ao ensaio 9.

Obtidas e analisadas as representações gráficas $T = f(t)$, utilizaram-se os valores correspondentes ao intervalo de tempo onde se observa a temperatura aproximadamente constante, para calcular a temperatura média de cada um dos ensaios realizados, excluindo os valores de tempo e temperatura da rampa de aquecimento inicial.