



UNIVERSIDADE DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

LUIS GUILHERME FORESTO

**AVALIAÇÃO DE SISTEMA REACIONAL COM DESTILAÇÃO ACOPLADA PARA  
PRODUÇÃO DO INTERMEDIÁRIO DE TENSOATIVOS ANFÓTEROS E  
QUATERNÁRIOS DE AMÔNIO**

CAMPINAS – SP

2023

LUIS GUILHERME FORESTO

**AVALIAÇÃO DE SISTEMA REACIONAL COM DESTILAÇÃO ACOPLADA PARA  
PRODUÇÃO DO INTERMEDIÁRIO DE TENSOATIVOS ANFÓTEROS E  
QUATERNÁRIOS DE AMÔNIO**

*Dissertação de Mestrado apresentada à  
Comissão de Pós-Graduação da  
Faculdade de Engenharia Química da  
Universidade Estadual de Campinas,  
como parte dos requisitos para a  
obtenção do título de Mestre em  
Engenharia Química.*

Orientador: Prof. Dr. Raphael Soeiro Suppino

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO  
FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO  
ALUNO LUIS GUILHERME FORESTO, E  
ORIENTADO PELO PROF. DR. RAPHAEL  
SOEIRO SUPPINO

Campinas - SP

2023

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

F762a Foresto, Luis Guilherme, 1995-  
Avaliação de sistema reacional com destilação acoplada para produção do intermediário de tensoativos anfóteros e quaternários de amônio / Luis Guilherme Foresto. – Campinas, SP : [s.n.], 2023.

Orientador: Raphael Soeiro Suppino.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Tensoativos. 2. Destilação em batelada. 3. Aspen Plus. 4. Simulação de processos. I. Suppino, Raphael Soeiro, 1984-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações Complementares

**Título em outro idioma:** Avaliation of reaction system with distillation coupled for production of amphoteric and quaternary ammonium surfactants's intermediate

**Palavras-chave em inglês:**

Surfactants

Batch distillation

Aspen Plus

Process simulation

**Área de concentração:** Engenharia Química

**Titulação:** Mestre em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

Raphael Soeiro Suppino [Orientador]

Mariana Conceição da Costa

Félix Monteiro Pereira

**Data de defesa:** 13-06-2023

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química

**Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)**

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0003-2198-0741>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/8499176597509410>

Folha de Aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado defendida por **LUIS GUILHERME FORESTO**, aprovada em 13 de junho de 2023, pela Comissão Examinadora composta pelos seguintes doutores:

Prof. Dr. Raphael Soeiro Suppino

Presidente e Orientador

FEQ / UNICAMP

Profa. Dra. Mariana Conceição da Costa

FEQ / UNICAMP

Dr. Félix Monteiro Pereira

Universidade de São Paulo - Escola de Engenharia de Lorena – EEL

Videoconferência

A ATA da Defesa com as respectivas assinaturas dos membros, encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação / Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

*Dedico este trabalho à minha família, mestres e aos meus grandes amigos. Mãe e Pai, suas presenças significam segurança e certeza de que não estou sozinho nesta caminhada.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida.

A minha família. Aos meus pais, José Roberto e Giani, pelo apoio e todas as vezes que não mediram esforços para ter a certeza do meu melhor.

Aos meus professores, os verdadeiros mestres que tive a honra de conviver ao longo de toda a minha jornada acadêmica. Àqueles em que desde criança, tornaram possível o meu interesse pela ciência, em especial minha tia Sueli e minha mãe; aos presentes no ensino médio e superior, que acompanharam de tão perto meu desenvolvimento; e finalmente, ao corpo docente da FEQ – Unicamp, aqui representados na suma deste trabalho, por toda capacitação intelectual que me proporcionaram. Dentre todos os muito queridos, agradeço especialmente ao meu orientador, Raphael Suppino e ao seu aluno de doutorado, Diogo Jorqueira, pelo imenso cuidado e atenção que sempre tiveram ao longo do meu crescimento acadêmico, aqui consumado neste trabalho.

Por fim, à Capuani do Brasil<sup>®</sup>, pelo financiamento e oportunidade de desenvolvimento proporcionado ainda mais em um momento de grande dificuldade mundial enfrentada, a pandemia de 2019. Em especial, agradeço ao meu eterno professor de química e colega de trabalho, João Paulo Arruda.

*“We wish to pursue the truth, no matter where it leads. But to find the truth, we need imagination and skepticism both. We will not be afraid to speculate, but we will be careful to distinguish speculation from fact.”*

*(Carl Sagan)*

## RESUMO

Os tensoativos quaternários de amônio e anfóteros são amplamente utilizados pela indústria no setor de higiene pessoal, cosméticos e domissanitários apresentando uma demanda continuamente crescente ao decorrer da última década, intensificada durante a pandemia de COVID-19, por conta da procura por produtos que forneçam sensação de segurança e proteção à vida. Para a produção de alguns destes tensoativos é necessária a síntese de intermediários provenientes da N,N-dimetilaminopropilamina (DMAPA), destacando-se a Palmitoamidopropil Dimetilamina (*N*-[3-(Dimethylamino)propyl] hexadecanamide) e, assim, melhorias no processo de produção destes intermediários se tornam importantes. Dentre estas melhorias, há a intensificação do processo produtivo, com o acoplamento de uma coluna de destilação ao reator, foco deste trabalho. Portanto, o objetivo deste trabalho foi simular este sistema e identificar as melhores condições de operação assim como destacar as melhorias adquiridas frente o sistema sem coluna de destilação. Para isto, utilizou-se do *software Aspen Plus*<sup>®</sup> sendo necessário validar suas configurações e determinar experimentalmente a entalpia padrão de formação do *N*-[3-(Dimethylamino)propyl] hexadecanamide por não constar no banco de dados do programa ou na literatura. As simulações realizadas foram validadas com resultados do processo real e sugerem não haver diferenças significativas entre colunas com diâmetros de 8 in ou 12 in (20 cm ou 30 cm) sendo a última preferível por questões de construção. Adicionalmente, as simulações sugerem que a razão de refluxo no valor 5,0 apresenta melhor desempenho no consumo de energia e refino de destilado promovendo uma economia aproximada de 570 kg de DMAPA/20 ton de alimentação a cada batelada, sendo que esse valor é perdido para o destilado no sistema sem coluna de destilação.

**Palavras-chave:** tensoativo quaternário de amônio, tensoativo anfótero, destilação em batelada, simulação em *Aspen Plus*<sup>®</sup>, bloco *BatchSep*.

## ABSTRACT

Quaternary ammonium and amphoteric surfactants are widely used by personal care, cosmetics and household market showing a continuous growing demand over the last decade, intensified during the COVID-19 pandemic, due to the search products that provide safety sensation and life protection. Some of these surfactants require the synthesis of intermediates from Dimethylaminopropylamine (DMAPA) highlighting N-[3-(Dimethylamino)propyl] hexadecanamide as a case study in this work, then improvement in their production became relevant. Among these improvements, intensification of the production process through couples a distillation column to the reactor is the focus of this work. The main goal is simulate this system, identify the best operation conditions and highlight the improvements acquired against the system without distillation column. For that to happen, the Aspen Plus<sup>®</sup> software was used requiring to validate its settings and determine the formation's standard enthalpy of N-[3-(Dimethylamino)propyl] hexadecanamide because it is not included in the program's or literature. The simulations suggest that there are no significant differences between columns with 8 in of diameter or 12 in, the second being preferable for construction reasons. In addition, the operation system with reflux ratio of 5.0 presents better performance in energy consumption and refining the distillate getting a reduction around of 570 kg of DMAPA lost to the distillate compared to the system without column for a feed of 20 tons by batch.

**Keywords:** quaternary ammonium surfactant, amphoteric surfactant, batch distillation, *Aspen Plus*<sup>®</sup> simulation, *BatchSep* block.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma de processo de produção de reator semi batelada com coluna de destilação com retificação acoplada. ....	20
Figura 2: Exemplos de cada classe dos tensoativos .....	23
Figura 3: Reação de produção da amidoamina (1ª fase) .....	24
Figura 4: Reação de produção da amidobetaína e do óxido de amina provenientes da amidoamina de cadeia coco .....	26
Figura 5: Recheio estruturado do tipo BX e Mellapak da Sulzer .....	34
Figura 6: Curvas de eficiência e queda de pressão por altura de coluna para quatro tipos de recheios estruturados Mellapak® (colunas de 1 metro de diâmetro sob pressão de 25 mbar, 100mbar e 960 mbar).....	35
Figura 7: Fotografia do calorímetro utilizado para medição da variação de entalpia da reação entre ácido palmítico e DMAPA. ....	37
Figura 8: Gráfico P-xy do sistema binário DMAPA (1) e Água (2) em temperaturas entre 283,15 K e 363,15 K.....	41
Figura 9: Esquema do reator com coluna de destilação acoplada inserido através da seleção do bloco <i>BatchSep</i> em <i>Flowsheet</i> . ....	45
Figura 10: Curva analítica do ácido palmítico .....	49
Figura 11: Gráfico T-xy do sistema binário Água (1) e DMAPA (2) na pressão de 1,0 atm utilizando do modelo UNIQUAC em que os parâmetros binários de interação foram determinados pelo método R-PCES. ....	53
Figura 12: Gráfico do logaritmo natural do coeficiente de atividade para Água (1) e para o DMAPA (2) na pressão de 1,0 atm utilizando o pacote termodinâmico UNIQUAC em que os parâmetros binários de interação foram determinados pelo método R-PCES .....	53
Figura 13: Fração mássica dos componentes presentes na fase líquida e vapor do processo sem coluna de destilação .....	55
Figura 14: Perfil do calor adicionado e retirado do reator e da temperatura do reator para o processo sem coluna de destilação .....	56
Figura 15: Perfil do calor adicionado e retirado do reator e da temperatura do reator para o processo com coluna de destilação.....	59
Figura 16: Perfil do calor retirado do condensador e da vazão de condensado.....	60
Figura 17: Perfil da composição e da massa acumulada do destilado.....	61
Figura 18: Perfil da produção de Palmitoamidopropil Dimetilamina .....	62

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores da constante cinética em diferentes temperaturas para a reação de amidação entre ácido palmítico e DMAPA. ....	25
Tabela 2: Parâmetros da equação de Arrhenius para a reação de amidação entre ácido palmítico e DMAPA.....	25
Tabela 3: Parâmetros da equação de Antoine para água e DMAPA.....	30
Tabela 4: Grupos presentes em cada componente da reação de produção da amidoamina e seus respectivos parâmetros e código de número do <i>Aspen Plus</i> <sup>®</sup> .....	32
Tabela 5: Parâmetros do modelo UNIQUAC para o sistema binário DMAPA (1) e água (2).32	
Tabela 6: Parâmetros da coluna de destilação da Capuani do Brasil <sup>®</sup> .....	38
Tabela 7: Parâmetros da reação de amidação entre ácido palmítico e DMAPA inseridos na simulação do <i>software Aspen Plus</i> <sup>®</sup> .....	42
Tabela 8: Massa e temperatura medidas para calibração do calorímetro, valores do calor cedido pela fonte quente e recebido pela água destilada a temperatura ambiente e capacidade calorífica do calorímetro.....	48
Tabela 9: Temperatura inicial e final, massa de solvente e calor de reação entre ácido palmítico e DMAPA iniciando-se a reação a temperatura ambiente próxima de 25 °C.....	49
Tabela 10: Volume do meio reacional, área média e desvio padrão das injeções no GC, concentração e número de mols final de ácido palmítico no meio reacional, número de mols inicial de ácido palmítico, grau de avanço e variação de entalpia da reação a 25 °C.....	50
Tabela 11: Massa de ácido palmítico e DMAPA, temperatura inicial, temperatura final e calor de reação a 100 °C. ....	51
Tabela 12: Volume do meio reacional, área média e desvio padrão das injeções no GC, concentração e número de mols final de ácido palmítico no meio reacional, número de mols inicial de ácido palmítico, grau de avanço e variação de entalpia da reação a 100 °C.....	51
Tabela 13: Massa e Fração mássica de Água e DMAPA presentes na fase vapor e massa acumulada da fase vapor do processo sem coluna de destilação ao se processar 14 horas de reação pela simulação. ....	56
Tabela 14: Acidez, fração mássica de ácido palmítico e variação de tempo da reação para medição da primeira acidez dos oito lotes aleatórios produzidos entre 2021 e 2023 consultados na Capuani do Brasil <sup>®</sup> .....	57
Tabela 15: Fração mássica do ácido palmítico de cada lote e seu valor correspondente da simulação retirado para mesma variação de tempo. ....	57

Tabela 16: Principais resultados da simulação sem coluna e da melhor operação com coluna de destilação (razão de refluxo no valor de 5,0 e 12 in de diâmetro da coluna) após 14 horas de reação .....	62
---	----

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIHPEC	Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos
ACIDPAL	Nomeação da molécula de ácido palmítico na simulação
AMIDEPAL	Nomeação da molécula <i>N</i> -[3-( <i>Dimethylamino</i> )propyl] <i>hexadecanamide</i> na simulação
<i>BatchSep</i>	Denominação para destilação em batelada pelo <i>Aspen Plus</i> <sup>®</sup>
CMC	Concentração Micelar Crítica
CNTP	Condições normais de temperatura e pressão
COVID-19	<i>Coronavirus Disease 2019</i>
DHFORM	Denominação para variação de entalpia padrão de formação pelo <i>Aspen Plus</i> <sup>®</sup>
DMAPA	N,N-Dimetilaminopropilamina
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
ELV	Equilíbrio Líquido-Vapor
FEQ	Faculdade de Engenharia Química
GC	<i>Gas Chromatography</i>
HETP	<i>Height equivalent to a theoretical plate</i>
IFA	<i>Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung</i>
MUP	Denominação para momento de dipolo pelo <i>Aspen Plus</i> <sup>®</sup>
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
NTPM	<i>Number of theoretical plates per meter of packing height</i>
<i>RBatch</i>	Denominação para reator em batelada pelo <i>Aspen Plus</i> <sup>®</sup>
R-PCES	<i>Property Constant Estimation regression</i>
TDE	<i>ThermoData Engine</i>
UNICAMP	Universidade de Campinas
UNIFAC	<i>Uniquac Functional-group Activity Coefficients</i>
UNIQUAC	<i>Universal Quasichemical</i>

## LISTA DE SÍMBOLOS

$A$		Fator pré-exponencial
$a_{mn}$		Parâmetro de interação entre grupos
$C$	(mol/L)	Concentração molar
$C_{A_0}$	(mol/L)	Concentração molar inicial do componente A (DMAPA)
$C_{Cal}$	(cal/°C)	Capacidade calorífica do calorímetro
$C_F$	(g/L)	Concentração final de ácido palmítico
$C_{P(ACT)}$	(J/g.°C)	Calor específico sensível da acetona
$E_a$	(J/mol)	Energia de ativação
$H_r^\circ$	(kJ/mol)	Entalpia padrão da reação
$H_f^\circ$	(kJ/mol)	Entalpia padrão de formação
$k$	(L/mol.min)	Constante de reação
$m_{(ACD)}$	(g)	Massa de ácido palmítico
$m_{(ACT)}$	(g)	Massa de acetona (solvente)
$m_C$	(g)	Massa de água destilada a temperatura ambiente
$m_H$	(g)	Massa de água destilada quente
$m_V$	(kg)	Massa de vapor acumulada
$n_F$	(mol)	Quantidade final de ácido palmítico
$n_i$	(mol)	Quantidade inicial de ácido palmítico
$P$	(bar)	Pressão
$P_i^{sat}$	(bar)	Pressão de saturação
$Q_C$	(cal)	Calor recebido pela água a temperatura ambiente
$Q_H$	(cal)	Calor cedido pela fonte quente
$Q_k$		Parâmetro de área do grupo k
$Q_r$	(J)	Calor liberado pela reação
$q_i$		Parâmetro de área da espécie i
$R$	(J/mol.K)	Constante universal dos gases
$R_k$		Parâmetro de volume do grupo k
$r_i$		Parâmetro de volume da espécie i

$T$	(K)	Temperatura
$T_C$	(°C)	Temperatura ambiente da água destilada
$T_F$	(°C)	Temperatura final do sistema
$T_H$	(°C)	Temperatura da água destilada quente
$T_i$	(°C)	Temperatura inicial do sistema
$t$	(min)	Tempo
$u_g$		Velocidade superficial do vapor
$u_L$		Velocidade superficial do líquido
$V_r$	(L)	Volume de acetona no meio reacional
$v_i^l$	(L/mol)	Volume molar da fase líquido
$x$		Fração molar da fase líquida
$X_A$		Conversão do reagente A
$y$		Fração molar da fase vapor
$z$		Número médio de coordenação
$W$		Fração mássica
$W_{(ACD)}$		Fração mássica de ácido palmítico

## LISTA DE SÍMBOLOS GREGOS

$\Gamma_k$		Coeficiente de atividade do grupo k
$\gamma_i^l$		Coeficiente de atividade
$\Theta_m$		Fração de área do grupo m na mistura
$\theta$		Relação entre as quantidades alimentadas
$\theta_i$		Fração de área da espécie i
$\nu_k^{(i)}$		Número de grupos k na molécula i
$\xi$	(mol)	Grau de avanço
$\rho_{m,v}$		Densidade mássica do vapor
$\sigma_{Area}$		Desvio padrão das áreas do GC
$\tau_{ij}$		Parâmetro de interação
$\phi_i$		Fração de volume da espécie i
$\hat{\phi}_i^{sat}$		Coeficiente de fugacidade de saturação
$\hat{\phi}_i^v$		Coeficiente de fugacidade da fase vapor

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	19
1.1 Contextualização.....	19
1.2 Objetivos.....	21
1.2.1 Objetivo geral .....	21
1.2.2 Objetivos específicos .....	21
2. REVISÃO DA LITERATURA .....	22
2.1 Sabões e detergentes (Tensoativos).....	22
2.2 Tensoativos quaternários de amônio .....	23
2.3 Tensoativos anfóteros e zwitteriônicos.....	25
2.4 Processo de produção da amidoamina.....	27
2.5 Destilação em batelada .....	28
2.6 Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV).....	29
2.7 Colunas de destilação .....	32
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
3.1 Medição da Entalpia de Reação.....	36
3.2 Parâmetros da coluna de destilação da Capuani do Brasil® .....	38
3.3 Simulação do processo no <i>software Aspen Plus</i> ® .....	39
3.3.1 Inserção da cinética da reação .....	42
3.3.2 Reator em batelada sem coluna .....	42
3.3.3 Simulação do sistema acoplado.....	44
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
4.1 Determinação da Entalpia de Reação .....	48
4.2 Avaliação da interação binária DMAPA - Água.....	52
4.3 Simulação e validação do sistema desacoplado – reator batelada.....	54
4.4 Análise do sistema acoplado e avaliação de desempenho da coluna de destilação..	58

5. CONCLUSÃO.....	63
REFERÊNCIAS .....	65

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 Contextualização

Os tensoativos quaternários de amônio possuem inúmeras aplicações na indústria química, sendo os principais componentes de produtos como amaciantes de roupa, condicionadores de cabelo, desinfetantes, máscaras capilares, sabonetes e entre outros produtos (BUREŠ, 2019). Estas substâncias passaram a ser utilizadas em grande escala pelos consumidores domésticos nos anos 1980, principalmente em formulações de amaciantes para roupa e condicionadores de cabelo. Concomitantemente, os tensoativos anfóteros surgiram no mercado na forma de xampus de baixa irritabilidade ou como cotensoativos em formulações de detergentes e cosméticos (DALVIN, 2011).

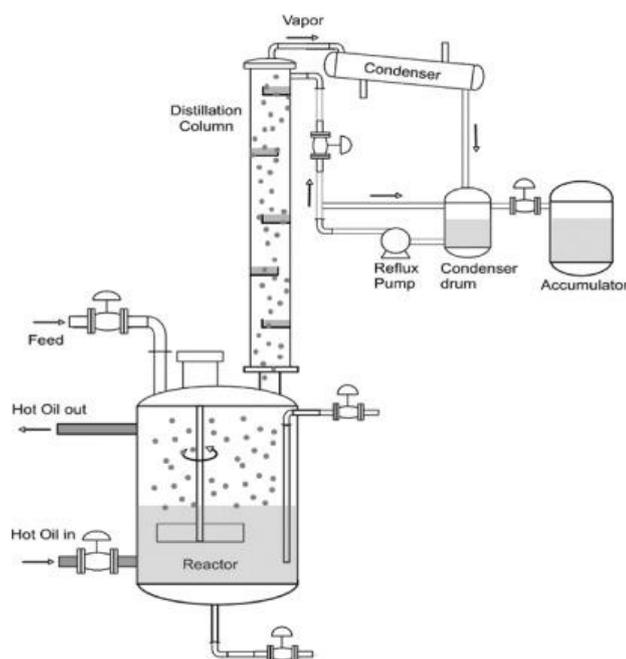
Na década de 1990, uma grande variedade de formulações envolvendo os tensoativos quaternários de amônio e anfóteros surgiu com o advento de novos produtos para higiene de diferentes partes do corpo e da casa. Desde então, muitas moléculas foram exploradas, tornando tais tensoativos essenciais nos setores de higiene pessoal e domissanitários (DALVIN, 2011).

Com o surgimento da pandemia do novo coronavírus, tais tensoativos se tornaram protagonistas dos produtos vendidos pela indústria no enfrentamento ao vírus, sem deixar de fornecer propriedades dérmicas agradáveis, no caso de cosméticos e produtos de higiene pessoal, e eficiência na limpeza, no caso de saneantes, ofertando uma sensação de segurança e proteção a vida (KARAMOV et al., 2022). De acordo com o Panorama do Setor elaborado pela Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (ABIHPEC), atualizado em novembro de 2021, o Brasil ocupa a 4ª posição, representando 4,9% do consumo mundial de produtos de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos, atrás apenas dos EUA, da China e do Japão.

Ainda de acordo com os dados da ABIHPEC, quando se analisa o consumo de produtos de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos entre os anos de 2010 e 2020, é possível observar um aumento contínuo e considerável nos dois países que lideram mundialmente. Segundo estes dados, os Estados Unidos apresentaram um aumento de 59,8 US\$ bilhões para 90,9 US\$ bilhões e a China um aumento de 23,6 US\$ bilhões para 73,3 US\$ bilhões enquanto o Brasil e o Japão permaneceram praticamente constantes entre 30 e 50 US\$ bilhões.

Este aumento significativo da demanda destes produtos faz as empresas repensarem nos seus processos e equipamentos de produção, buscando tanto meios para aperfeiçoar a capacidade produtiva quanto para diminuir os subprodutos que acarretam risco ao meio ambiente. Dentre esses meios, existe o sistema de produção que acopla uma coluna de destilação com retificação ao reator, visando intensificação deste processo (Figura 1) (KELLER, 2014).

**Figura 1: Fluxograma de processo de produção de reator semi batelada com coluna de destilação com retificação acoplada.**



Fonte: (MARQUEZ-RUIZ; MÉNDEZ-BLANCO; ÖZKAN, 2019)

A Capuani do Brasil<sup>®</sup> produz, em sua maioria, os tensoativos quaternários de amônio e anfóteros efetuando a quaternização de uma amina terciária ou amidoamina, sendo a última produzida pela reação entre ácidos graxos e a N,N-dimetilaminopropilamina (DMAPA).

Para produzir a amidoamina, produto intermediário, a empresa utiliza-se de um reator dotado de agitação e acoplado a um condensador que destila o vapor gerado durante a reação. Este sistema, representado pela sigla *RBatch* no simulador *Aspen Plus*<sup>®</sup>, sem coluna de destilação, foi utilizado como ponto de partida para validação das configurações inseridas no *software Aspen Plus*<sup>®</sup>.

O sistema com coluna de destilação acoplada ao reator, que se deseja estudar, tem por objetivo recuperar o máximo possível do reagente DMAPA efetuando sua separação da água formada, que corresponde ao produto secundário da reação. Neste cenário, o destilado seria composto por água em sua grande maioria que possibilitaria ser encaminhado para a estação

de tratamento de efluentes, evitando-se o gasto da incineração de DMAPA não convertida em amidoamina.

Desse modo, dada as informações anteriores, este trabalho propõe o estudo de tal sistema para produção de compostos intermediários dos tensoativos quaternários de amônio e anfóteros da empresa Capuani do Brasil<sup>®</sup>, destacando o intermediário proveniente da N,N-dimetilaminopropilamina (DMAPA) e ácido palmítico denominado Palmitoamidopropil Dimetilamina (*N-[3-(Dimethylamino)propyl] hexadecanamide*), o qual foi selecionado como estudo de caso. Assim, simulou-se o reator batelada sem coluna e com coluna e, posteriormente, aperfeiçoaram-se os parâmetros do projeto para facilitar a construção do sistema e incrementar a produção e purificação do destilado.

## 1.2 Objetivos

### 1.2.1 Objetivo geral

Avaliar, dimensionar e propor condições operacionais adequadas ao sistema de produção da amidoamina, Palmitoamidopropil Dimetilamina, com sistema de destilação acoplado ao reator para recuperar o reagente N,N-dimetilaminopropilamina (DMAPA), obtendo resíduo em condições de tratamento em estação de tratamento de efluentes (ETE).

### 1.2.2 Objetivos específicos

- Obter, em revisão da literatura, parâmetros cinéticos da reação envolvida.
- Estudar o sistema binário de destilação.
- Simular, avaliar e propor o dimensionamento de coluna de destilação que possa ser utilizada para produção da Palmitoamidopropil Dimetilamina (*N-[3-(Dimethylamino)propyl] hexadecanamide*).

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Sabões e detergentes (Tensoativos)

Durante várias gerações, a aplicação mais difundida dos tensoativos foi na forma de sabões utilizados na limpeza. Estes sabões eram basicamente formados por sais de ácidos graxos, produzidos pela saponificação de triglicerídeos tendo sido os primeiros tensoativos a terem aplicação prática. Durante a década de 40, com a 2ª Guerra Mundial, devido à escassez de óleos e gordura, os tensoativos sintéticos (detergentes) vieram a substituir os antigos sabões para a maioria das aplicações (MITTAL, 1979).

Os sabões resultam em precipitados e, por isso, não são eficientes com águas duras ou ácidas, ao contrário dos detergentes. Além disso, embora as composições químicas dos sabões ordinários apresentem variações, em essência são apenas sais de sódio ou de potássio de diversos ácidos graxos. Por outro lado, os detergentes são misturas muito complicadas de várias substâncias, cada qual escolhida para efetuar uma ação particular. O conceito de surfactantes ou agentes tensoativos inclui os sabões, os detergentes, ou emulsificadores, os agentes umectantes e os agentes penetrantes (KOGAWA et al., 2017).

De modo geral, o conceito de surfactante ou agente tensoativo abrange qualquer composto que modifica, usualmente reduzindo, a tensão superficial, quando dissolvido em água ou em solução aquosa, e que altera de maneira análoga, a tensão superficial de dois líquidos. Estes compostos são moléculas anfifílicas, ou seja, possuem na sua estrutura, duas regiões de polaridades opostas: uma polar (hidrofílica) e outra apolar (hidrofóbica) lineares ou ligeiramente ramificadas aromáticas ou não, com oito a dezoito átomos de carbono (MITTAL, 1979).

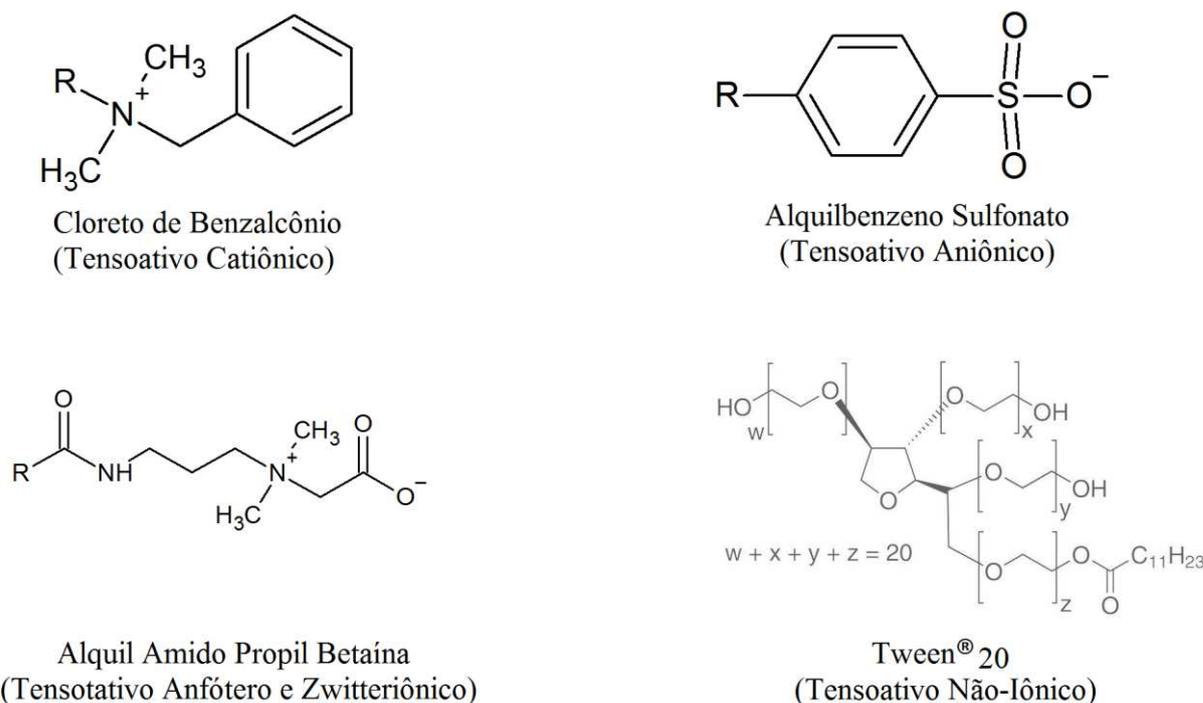
Os tensoativos são classificados em função da carga da região hidrofílica como aniônicos, catiônicos, não-iônicos, anfóteros e zwitteriônicos. Os tensoativos aniônicos, quando dissociados em água, originam íons carregados negativamente na superfície ativa, os sabões, os compostos sulfatados, sulfonados e fosfatados são exemplos dessa classe (DALVIN, 2011).

A dissociação dos tensoativos catiônicos em água origina íons carregados positivamente na superfície ativa, os principais representantes dessa classe são os sais quaternários de amônio. Já os tensoativos não-iônicos não se dissociam em íons em solução aquosa e, por isso, são compatíveis com qualquer outro tipo de tensoativo, sendo muito utilizados para formulações complexas na presença de tensoativos de outras classes. Dentre os

tipos de tensoativos não-iônicos, os tensoativos etoxilados são predominantemente encontrados no mercado e, são constituídos por uma cadeia de moléculas de óxido de eteno polimerizada (polioxietilênica) como característica de sua parte hidrofílica (DALTIM, 2011).

Por fim, os tensoativos anfóteros são aqueles que se comportam como aniônicos ou catiônicos dependendo do pH do meio, enquanto os tensoativos zwitteriônicos apresentam os grupos polares aniônicos e catiônicos simultaneamente na molécula que apresenta, portanto, carga elétrica líquida nula. Exemplos mais comuns dessas duas últimas classes de tensoativos são os aminoácidos e as betaínas. A Figura 2 mostra um exemplo de cada classe dos tensoativos. Entre as classes apresentadas, os tensoativos catiônicos, anfóteros e zwitteriônicos são de interesse deste trabalho, pois são majoritariamente produzidos a partir de uma amidoamina formada pela reação entre ácidos graxos e a DMAPA (DALTIM, 2011).

**Figura 2: Exemplos de cada classe dos tensoativos.** R representa cadeias carbônicas lineares ou ligeiramente ramificadas aromáticas ou não de 8 a 18 átomos de carbono.



Fonte: Adaptado de Daltin (2011)

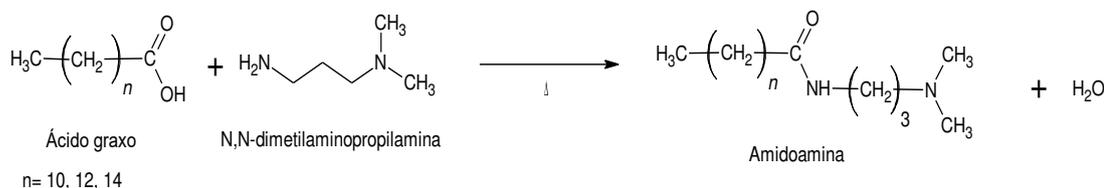
## 2.2 Tensoativos quaternários de amônio

Os tensoativos quaternários de amônio são catiônicos e, portanto, são capazes de baixar a tensão superficial e formar micelas em meio aquoso ou hidrofóbico, mas seu poder de detergência é consideravelmente menos eficaz que o dos tensoativos aniônicos, visto que a solubilidade desses tensoativos em água e a capacidade de estabilizar a sujidade em água são baixas (BUREŠ, 2019).

A carga positiva dos tensoativos quaternários de amônio permite que eles se adsorvam facilmente sobre as superfícies carregadas negativamente, como cabelo, fibras têxteis e membranas celulares. Essa propriedade faz deles ótimos agentes antiestáticos, lubrificantes, bactericidas, amaciantes de roupa e condicionadores de cabelo (DALTIM, 2011).

Os compostos com grupo quaternário de amônio são usualmente preparados a partir da reação de uma amina terciária com um agente alquilante como cloreto de metila, cloreto de benzila ou sulfato de dimetil. Uma rota de síntese adotada pela indústria consiste em se preparar essa amina terciária efetuando a reação entre um ácido graxo e a DMAPA, formando uma amidoamina que dará origem à parte hidrofóbica do tensoativo (Figura 3), porém com propriedades interessantes e distintas dos tensoativos mais comuns por apresentar um grupo amida na molécula (DALTIM, 2011).

**Figura 3: Reação de produção da amidoamina (1ª fase)**



Fonte: (DALTIM, 2011)

De acordo com Wang et. al. (2018), a reação entre o ácido palmítico e a DMAPA é irreversível, de primeira ordem com relação a cada reagente caracterizando uma reação elementar que pode ser modelado pela Eq. (1) em função da conversão do ácido palmítico, sendo  $\theta$  a razão molar inicial entre o DMAPA e o ácido.

WANG e colaboradores (2018) determinaram valores da constante cinética (Tabela 1) em função da temperatura entre 413,15 e 453,15 K através da linearização dos dados de conversão em função do tempo utilizando da Eq. (1). Além disso, os autores determinaram a energia de ativação e o fator pré-exponencial (Tabela 2) dessa reação através da linearização da equação de Arrhenius, Eq. (2), utilizando dos dados da constante cinética em função da temperatura.

Ao apresentar tensoativos catiônicos derivados dessa molécula intermediária, pode-se citar o cloreto de alquil amidopropil benzil dimetil amônio, um dos principais agentes bactericidas utilizados pela indústria, cujo grupo alquil pode ser derivado do ácido láurico, mirístico e palmítico (BRAGA; FURTADO; FURLAN, 2010).

$$\begin{cases} \ln \left[ \frac{\theta - X_A}{\theta(1 - X_A)} \right] = C_{A_0}(\theta - 1)kt & \text{Se } \theta > 1 \\ \frac{X_A}{1 - X_A} = kC_{A_0}t & \text{Se } \theta = 1 \\ - \left( \theta \ln \left[ \frac{1 - X_A}{1 - \theta X_A} \right] \right) = C_{A_0}(1 - \theta)kt & \text{Se } \theta < 1 \end{cases} \quad (1)$$

$$\ln[k] = \ln[A] - \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

**Tabela 1: Valores da constante cinética em diferentes temperaturas para a reação de amidação entre ácido palmítico e DMAPA.**

Temperatura da Reação (K)	R <sup>2</sup>	k (L. mol <sup>-1</sup> . min <sup>-1</sup> )	Ln(k)
413,15	0,9954	0,002742	-5,899
423,15	0,9966	0,003298	-5,714
433,15	0,9951	0,003907	-5,545
443,15	0,9967	0,004871	-5,324
453,15	0,9961	0,006258	-5,074

Fonte: (WANG et al., 2018)

**Tabela 2: Parâmetros da equação de Arrhenius para a reação de amidação entre ácido palmítico e DMAPA**

Ajuste	R <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> (J. mol <sup>-1</sup> )	A(L. mol <sup>-1</sup> . min <sup>-1</sup> )
y = 3,30 - 3810,56x	0,9850	31,68 × 10 <sup>3</sup>	26,99

Fonte: (WANG et al., 2018)

Quando se utiliza um grupo quaternizante com uma carga aniônica para reagir com a amidoamina em questão, como, por exemplo, o monoclóro acetato de sódio, dá-se origem a uma molécula tensoativa anfótera ou zwitteriônica que apresenta propriedades de interesse pelas indústrias distintas dos tensoativos catiônicos (DALTIM, 2011).

### 2.3 Tensoativos anfóteros e zwitteriônicos

Esta classe de tensoativos apresenta dois grupos de cargas opostas na parte hidrofílica da molécula. Usualmente, o grupamento que traz a carga positiva é derivado de amônio enquanto o que traz a carga negativa pode variar, sendo o mais comum o grupo carboxilato (DALTIM, 2011).

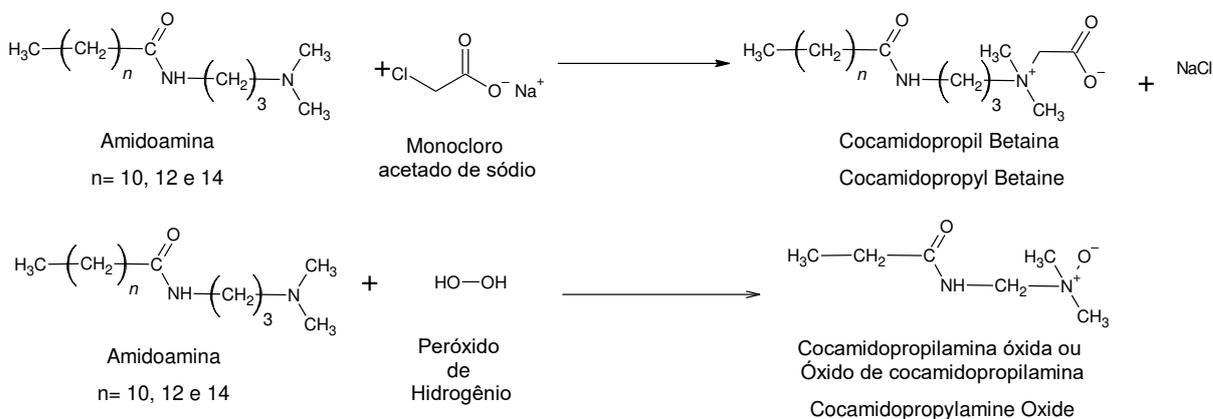
O comportamento dependente do pH dos tensoativos anfóteros afeta as propriedades de aplicação da molécula, como poder espumante, umectação e detergência, conduzindo a indústria a se atentar ao pH do produto final. No ponto isoelétrico, as características físico-químicas do tensoativo são semelhantes às de um tensoativo não iônico, enquanto abaixo ou acima desse ponto, as propriedades catiônicas ou aniônicas são gradualmente percebidas (DALTIM, 2011).

Dentro dessa classe de tensoativos, podem ser citadas as amidobetaínas, dando ênfase na cocoamidopropil betaína (Figura 4), principal cotensoativo utilizado pela indústria para diminuir a irritabilidade dérmica e ocular estando presente em marcas conhecidas no mercado como no xampu Johnson e Johnson, sabonete Dove e sabonete Granado (DOMINGO et al., 1991; HERRWERTH et al., 2008).

Tal propriedade das amidobetaínas pode ser explicada por sua capacidade de estabilizar micelas de tensoativos aniônicos formando micelas mistas. Essa estabilização faz com que o equilíbrio entre tensoativo livre em solução e tensoativo em micela seja deslocado no sentido de formação de micelas reduzindo a concentração micelar crítica (CMC) da mistura. Como a irritabilidade dérmica e ocular é ocasionada principalmente pela concentração de tensoativos livres em solução, visto que micelas são aglomerados moleculares grandes para penetrar na pele, a redução da CMC diminui a quantidade de tensoativos aniônicos livres e consequentemente diminui a irritabilidade (WANG et al., 2018).

Além das amidobetaínas produzidas a partir da amidoamina intermediária de reação, podemos mencionar os óxidos de amina que podem ser sintetizadas pela quaternização da amidoamina com peróxido de hidrogênio (Figura 4). Essa classe de tensoativo anfótero é normalmente utilizada em formulações de detergentes líquidos neutros ou levemente alcalinos, pois são bons agentes espumantes (SINGH; BAJPAI; TYAGI, 2006; FABOZZI et al., 2019).

**Figura 4: Reação de produção da amidobetaína e do óxido de amina provenientes da amidoamina de cadeia coco**



Fonte: (HERRWERTH et al., 2008; DALVIN, 2011)

## 2.4 Processo de produção da amidoamina

De acordo com Clendennen e Boaz (2019), a reação de amidação entre ácido graxo e DMAPA requer altas temperaturas (150 – 175 °C) para se obterem altos valores de conversão e posterior destilação para remover matérias-primas que não reagiram. Além disso, os autores destacam que essas temperaturas podem gerar subprodutos e impactar na coloração do produto final necessitando de processos adicionais para ajustar as especificações do produto.

Ademais, Herrwerth et al. (2008) explicam que se ácidos graxos ou ésteres metílicos são usados para reagir com o DMAPA, haverá liberação de água ou metanol que devem ser continuamente destilados da mistura reacional. Além disso, um pequeno excesso de DMAPA pode ser adicionado à mistura reacional para aumentar a conversão da reação e ser removido posteriormente por destilação. Os autores esclarecem que teor residual de DMAPA, cor e odor são os fatores mais importantes na qualidade da amidoamina e que processos modernos vêm aprimorando o controle desses fatores.

A Capuani do Brasil® efetua a produção da Palmitoamidopropil Dimetilamina pelo modo batelada que consiste em carregar os reagentes, ácido palmítico e DMAPA, no reator, aquecê-lo até 160°C sob agitação constante e processar de forma isotérmica por aproximadamente 20 horas até a primeira amostragem, sendo que posteriormente ajustes são realizados para adequar o produto com suas especificações. Este tempo é uma aproximação, pois a produção não ocorre por 24 horas ininterruptas, e o monitoramento é perdido entre 22 horas do dia anterior até as 6 horas do próximo dia. Porém durante a ausência de turno, a temperatura do reator não diminui para menos que 150°C. Ao decorrer da reação, o subproduto (água) é retirado continuamente na forma de vapor para deslocar a reação no sentido de formação dos produtos e, inevitavelmente, DMAPA também é retirado na forma de vapor. Estes vapores são condensados como resíduo por conter aproximadamente 38% (m/m) de DMAPA e 62% (m/m) de água.

Atualmente, o resíduo formado é enviado à incineração por conta da ETE não conseguir suprir todas as demandas e por se tratar de uma molécula de lento processamento pelos microorganismos (EIDE-HAUGMO et al., 2009). Além disso, entende-se que se trata de uma perda considerável de matéria-prima que poderia ser melhor aproveitada.

Portanto, a retirada da água e retorno da DMAPA para o meio reacional em simultaneidade com o caminhar da reação se mostra de grande relevância para incremento cinético e produtivo da amidoamina. Tal incremento pode ser obtido com a utilização de uma coluna de destilação acoplada ao reator.

## 2.5 Destilação em batelada

Em sistemas com transferência de massa, a força motriz é a diferença no potencial químico dos componentes. De forma mais direta, a destilação baseia-se nas diferenças de volatilidade entre os componentes da mistura e vaporizam preferencialmente os componentes mais voláteis, sendo a separação tanto mais fácil quanto maior for esta diferença de volatilidades. Ao se fornecer energia sob forma de calor à mistura líquida, promove-se a sua vaporização parcial, estabelecendo-se um equilíbrio entre as fases líquidas e vapor, para uma dada pressão total, onde a composição nas duas fases é diferente (PERRY; GREEN, 1997).

Na destilação em batelada ou descontínua de um andar de equilíbrio ou, também denominada, destilação diferencial ou de Rayleigh, a carga da alimentação é introduzida no ebulidor ou refeedor (*reboiler*), onde é aquecida e vaporizada. O vapor formado, rico no componente mais volátil, é depois condensado e recolhido como destilado. O líquido que permanece no *reboiler*, rico no componente menos volátil, é denominado resíduo da destilação (PERRY; GREEN, 1997).

Ao contrário da destilação contínua, que é um processo em estado estacionário e apresenta fluxos de alimentação e destilado, a destilação em batelada é um processo em estado transiente e, portanto, a composição do destilado e do resíduo obtidos varia com o tempo resultando em um produto com composição média de todo o material recolhido. Quando o destilado total atinge a composição desejada, descarrega-se o resíduo e inicia-se novo ciclo de destilação (GEANKOPLIS, 2003).

Dependendo da pureza desejada para o destilado, a destilação em batelada pode ser efetuada em apenas um andar (destilação em batelada simples) ou mais andares (destilação em batelada multiestágios) de equilíbrio. A última utiliza-se de uma coluna de pratos ou de recheio sobre o *reboiler*, sendo parte do destilado reenviada para a coluna (refluxo), e o restante do destilado é retirado continuamente (GEANKOPLIS, 2003).

Entre as estratégias de partida de uma coluna de destilação, que podem ser exclusivamente empíricas ou advir de estudos de otimização (WOZNY; LI, 2004), destaca-se a realizada na condição de refluxo total, pois reduz perda de matéria-prima e facilita o deslocamento do sistema para o estado estacionário antes de se iniciar a separação de destilado.

Uma rigorosa modelagem matemática dos processos de destilação em batelada gera sistemas com muitas equações diferenciais e algébricas não-lineares, principalmente quando enfrentamos um sistema multiestágio com coluna de pratos ou de recheio em que reações

químicas podem ocorrer em um ou mais estágios e, desta forma, a solução, muitas vezes, é de difícil convergência.

Equações de balanço de massa e de energia em estado transiente são utilizadas para construção do modelo dinâmico do sistema em questão (PERRY; GREEN, 1997). Acúmulo no *reboiler* e no recipiente de destilado são considerados, enquanto acúmulos nos estágios da coluna e no condensador podem ser negligenciados. Tais considerações não significam que a composição e quantidade dos fluxos de líquido e vapor que atravessam a coluna e o condensador não variam com o tempo e o equilíbrio termodinâmico alcançado em cada estágio é continuamente alterado como consequência dessas mudanças.

## 2.6 Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV)

Para haver equilíbrio entre a fase líquida e vapor, é necessário que o sistema apresente equilíbrio térmico, mecânico e químico. Havendo equilíbrio térmico, não há fluxos de calor entre as fases e, portanto, as temperaturas das duas fases são iguais. Se há equilíbrio mecânico, então existe um balanço de forças entre o líquido e o vapor, o que determina que as pressões das duas fases sejam iguais. Já, havendo equilíbrio químico, a quantidade de cada componente que é vaporizada por unidade de tempo é igual à quantidade que condensa, ou seja, não deve haver variações na composição dos componentes da mistura em ambas as fases (KORETSKY, 2007).

O ELV pode ser descrito através da igualdade do potencial químico entre a fase líquido e vapor equivalendo à igualdade entre a fugacidade das fases levando à seguinte equação:

$$y_i \hat{\phi}_i^v P = x_i \gamma_i^l \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp \left[ \int_{P_i^{sat}}^P \left( \frac{v_i^l}{RT} \right) dP \right] \quad (3)$$

Onde  $\phi_i$  representa o coeficiente de fugacidade que mede o afastamento ao comportamento de gás ideal e  $\gamma_i$  representa o coeficiente de atividade que mede o afastamento em relação ao modelo das soluções ideais, isto é, a lei de Raoult. A fugacidade da fase líquida pode ser descrita com relação ao estado de referência de Lewis/Randall, utilizado quando sistemas com um dos componentes não se encontra no estado super crítico ou gás, assim podem-se introduzir os seguintes termos para esta fugacidade: o coeficiente de fugacidade na saturação, a pressão de saturação e o fator de Poynting (KORETSKY, 2007).

Para sistemas que se encontram em pressão atmosférica, permite-se a aproximação dos coeficientes de fugacidade para o valor unitário. Além disso, para pressão de saturação

próxima da pressão do sistema de interesse, permite-se a aproximação do fator de Poynting para o valor unitário (KORETSKY, 2007).

Nestas condições, a Eq. (3) se resume à lei de Raoult Modificada como descrita abaixo.

$$y_i P = x_i \gamma_i^l P_i^{sat} \quad (4)$$

As pressões de vapor de cada componente podem ser obtidas em função da temperatura pela equação de Antoine.

$$\log_{10} P^{sat} = A - \frac{B}{C + T} \quad (5)$$

Os parâmetros da equação de Antoine para a água estão disponíveis no banco de dados do *National Institute of Standards and Technology* (NIST) reportando a pressão em bar para temperatura em Kelvin, enquanto os parâmetros para o DMAPA foram determinados por Bouzina e colaboradores (2016) reportando a pressão em Pascal para temperatura em Kelvin (Tabela 3).

O coeficiente de atividade pode ser determinado por modelos de energia livre de Gibbs em excesso, sendo utilizado neste trabalho o modelo *Universal Quasichemical* (UNIQUAC) de Abrams Prausnitz (1975) quando há dados experimentais do equilíbrio líquido-vapor e o modelo *Uniquac Functional-group Activity Coefficients* (UNIFAC) de Fredenslund, Jones e Prausnitz (1975) quando são desconhecidos pontos experimentais. Ambos os modelos se baseiam na divisão do coeficiente de atividade em uma parte combinatória (contribuição entrópica) e residual (contribuição energética), porém o cálculo envolvido no modelo UNIFAC é totalmente baseado na contribuição dos grupos funcionais presentes nas moléculas, enquanto o modelo UNIQUAC apresenta o termo de interação energética determinado pelo ajuste com os dados experimentais.

**Tabela 3: Parâmetros da equação de Antoine para água e DMAPA.** \*Valores retirados de NIST

Componente	Temperatura (K)	A	B	C	Referência
Água	379,00 – 573,00	3,55959	643,748	-198,043	Liu; Lindsay, 1970*
DMAPA	273,04 – 363,44	9,320	1485	-62,71	Bouzina et al., 2016

Fonte: (LINDSAY, 1970; BOUZINA et al., 2016)

O equacionamento do modelo UNIQUAC é dado pelas seguintes equações:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i (\text{combinatória}) + \ln \gamma_i (\text{residual}) \quad (6)$$

$$\ln \gamma_i (\text{combinatorial}) = \ln \frac{\phi_i}{x_i} - \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\phi_i}{\theta_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (7)$$

$$\ln \gamma_i (\text{residual}) = q_i \left[ 1 - \ln \left( \sum_j \theta_j \tau_{ij} \right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (8)$$

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (\text{parâmetro de volume da espécie } i) \quad (9)$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (\text{parâmetro de área da espécie } i) \quad (10)$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (\text{fração de volume da espécie } i) \quad (11)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (\text{fração de área da espécie } i) \quad (12)$$

$$z = 10 \quad (\text{número médio de coordenação}) \quad (13)$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (14)$$

$$\tau_{ij} = \exp(A_{ij} + B_{ij}/T) \quad (\text{parâmetro de interação energética}) \quad (15)$$

Para o modelo UNIFAC, a parte combinatória é dada pelas mesmas equações e o equacionamento da parte residual é descrito a seguir:

$$\ln \gamma_i (\text{residual}) = \sum_k v_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \quad (16)$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \Theta_m \tau_{mk} \right) - \sum_m \left( \frac{\Theta_m \tau_{km}}{\sum_n \Theta_n \tau_{nm}} \right) \right] \quad (17)$$

$$\Theta_m = \frac{X_m Q_m}{\sum_n X_n Q_n} \quad (18)$$

$$X_m = \frac{\sum_i v_m^{(i)} x_i}{\sum_i \sum_k v_k^{(i)} x_i} \quad (\text{fração molar do grupo } m \text{ na mistura}) \quad (19)$$

$$\tau_{mn} = \exp \left[ \frac{-a_{mn}}{T} \right] \quad (20)$$

Onde  $\Gamma_k$  é a contribuição residual do coeficiente de atividade do grupo  $k$ ,  $\Gamma_k^{(i)}$  é a contribuição residual do coeficiente de atividade do grupo  $k$  em um fluido puro composto por moléculas da espécie  $i$ ,  $v_k^{(i)}$  é o número de grupos  $k$  presente na molécula  $i$ ,  $a_{mn}$  é o parâmetro de interação entre grupos,  $R_k$  e  $Q_k$  são, respectivamente, os parâmetros de volume e superfície do grupo  $k$ . Os três últimos parâmetros são tabelados, sendo necessário identificar os grupos presentes na molécula  $i$ . O *Aspen Plus*<sup>®</sup> codifica cada um desses grupos em números que podem ser acessados no guia *Aspen Physical Property System* na seção *UNIFAC Method Functional Groups (Table 3.12)* e se torna necessário, eventualmente, a inserção desses códigos.

A Tabela 4 apresenta informações dos grupos presentes em cada uma das moléculas da reação de produção da amidoamina, foco deste trabalho.

**Tabela 4: Grupos presentes em cada componente da reação de produção da amidoamina e seus respectivos parâmetros e código de número do Aspen Plus®**

Molécula (i)	Grupo (k)	$\nu_k^{(i)}$	$R_k$	$Q_k$	Group Number Aspen Plus®
Água	H <sub>2</sub> O	1	0.9200	1.400	1300
DMAPA	·CH <sub>3</sub>	1	0.9011	0.848	1015
	·CH <sub>2</sub> ·	2	0.6744	0.540	1010
	CH <sub>3</sub> N:	1	1.1865	0.940	1755
	·CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	1	1.3692	1.236	1655
Ácido Palmítico	·CH <sub>3</sub>	1	0.9011	0.848	1015
	·CH <sub>2</sub> ·	14	0.6744	0.540	1010
	·COOH	1	1.3013	1.224	1955
Palmito amido propil dimetilamina	·CH <sub>3</sub>	2	0.9011	0.848	1015
	·CH <sub>2</sub> ·	16	0.6744	0.540	1010
	CH <sub>3</sub> N:	1	1.1865	0.940	1755
	·CONHCH <sub>2</sub> ·	1	1.9637	1.488	3560

Fonte: (Aspen Properties; HANSEN et al., 1991)

Os parâmetros do modelo UNIQUAC ( $A_{ij}$  e  $B_{ij}$ ) para determinação do coeficiente de atividade do sistema binário de destilação foram determinados pelo método *Property Constant Estimation regression* (R-PCES) do Aspen Plus® que mostraram um bom ajuste aos dados experimentais determinados por Bouzina e colaboradores (2016) (Tabela 5).

**Tabela 5: Parâmetros do modelo UNIQUAC para o sistema binário DMAPA (1) e água (2).** O componente 1 se refere ao DMAPA e o componente 2 se refere à água.

Referência	$A_{12}$	$A_{21}$	$B_{12}$ [K]	$B_{21}$ [K]
R-PCES do Aspen Plus®	0,000	0,000	248,122	-33,612

Fonte: (Aspen Properties)

## 2.7 Colunas de destilação

A coluna de destilação é um equipamento projetado para promover um bom contato entre as fases gasosa e líquida, elevando a eficiência de transferência de massa e, se for o caso, transferência simultânea de calor e massa, com o objetivo de se obter o grau de separação desejado. O contato entre as fases em cada estágio de equilíbrio é promovido fisicamente através dos pratos da coluna, no caso de uma coluna de pratos, ou através de uma dada altura de recheio, no caso de uma coluna de recheio (PERRY; GREEN, 1997).

Numa coluna de pratos, o vapor ascendente e o líquido descendente, que circulam em contracorrente entram em contato sucessivamente em uma série de estágios discretos delimitados pelos pratos, geralmente metálicos. Contrariamente, nas colunas de recheio, a variação de composição é contínua ao longo de toda coluna, não existindo andares de equilíbrio discretos (PERRY; GREEN, 1997).

O objetivo do recheio é proporcionar um contato mais eficiente entre as fases, aumentando a área superficial de transferência de massa. O enchimento é constituído por peças de diferentes formas e de pequenas dimensões dispostas aleatoriamente na coluna, no caso de enchimento aleatório, ou por blocos compactos metálicos, cerâmicos ou plásticos com uma estrutura bem definida, no caso de enchimento estruturado (PERRY; GREEN, 1997).

O recheio estruturado apresenta perdas de carga muito menores do que o enchimento aleatório e é mais eficiente, porém mais custoso. Geralmente, o enchimento é a melhor escolha em relação aos pratos, quando o diâmetro da coluna for pequeno, menor que 90 cm, e se pretendem obter valores baixos de quedas de pressão. Em diâmetros maiores, o líquido tende a criar caminhos preferenciais dentro da coluna, perdendo assim eficiência e se torna preferível optar-se pelo uso de uma coluna de pratos (COUPER et al., 2005).

Em geral, de acordo com Couper e colaboradores (2005), o recheio é preferencialmente usado nas condições descritas abaixo:

- Esse tipo de coluna é adequado para funcionar sob vácuo, pois elas têm a vantagem de oferecer menores perdas de carga.
- Para diâmetros inferiores a 75 cm o acesso ao interior da coluna é difícil, caso ela seja de pratos e, portanto, utiliza-se uma coluna de recheio preferencialmente.
- Para sistemas com mistura de substâncias corrosivas é mais fácil encontrarmos recheios construídos com material resistente à corrosão, pois existe maior variedade de materiais de construção para este tipo de coluna.
- Para separação de misturas que tendem a formar espumas. A capacidade de uma coluna de pratos é significativamente reduzida quando opera em sistemas com formação de espuma, contrariamente, a capacidade de uma coluna de recheio é mantida praticamente a mesma nestas condições.

Entre os tipos de recheio estruturado, os de alta eficiência foram primeiramente introduzidos como uma espécie de tecido metálico em tiras, feito de arame muito fino. Essas tiras eram onduladas e montadas paralelas entre si, em sucessivas camadas circulares com mesmo diâmetro que o casco da coluna (CALDAS et al., 2003). Logo, a Sulzer fabricou os primeiros recheios estruturados chamados BX<sup>®</sup> e BY<sup>®</sup> e, posteriormente, fabricou a série de recheios denominados Mellapak<sup>®</sup> que possui características semelhantes ao BX<sup>®</sup> e BY<sup>®</sup> (Figura 5), porém composto por chapas metálicas com sulcos na superfície, no lugar do tecido metálico.

Nos recheios estruturados Mellapak<sup>®</sup>, as chapas metálicas paralelas entre si são corrugadas. Essas partes corrugadas são aplicadas em um ângulo fixo com o eixo vertical que pode variar de acordo com o recheio recebendo o código Y para 45° e X para 60°, além disso, a área interfacial específica do recheio pode variar sobre uma ampla faixa de acordo com as características geométricas das chapas corrugadas e seu valor vem descrito junto à parte numérica do nome do recheio na unidade de m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>. Assim, o Mellapak<sup>®</sup> 250.Y que será utilizado pela Capuani do Brasil<sup>®</sup> possui ângulo de 45° e área interfacial específica de 250 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> e, além disso, possui uma fração de vazios de 0,975 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> (SCHPIGEL; MEIER, 1994; BRUNAZZI et al., 1995).

**Figura 5: Recheio estruturado do tipo BX e Mellapak da Sulzer**

**BX and BXPlus Gauze Packings**

For high separation efficiency

**Mellapak**

The allrounder packing



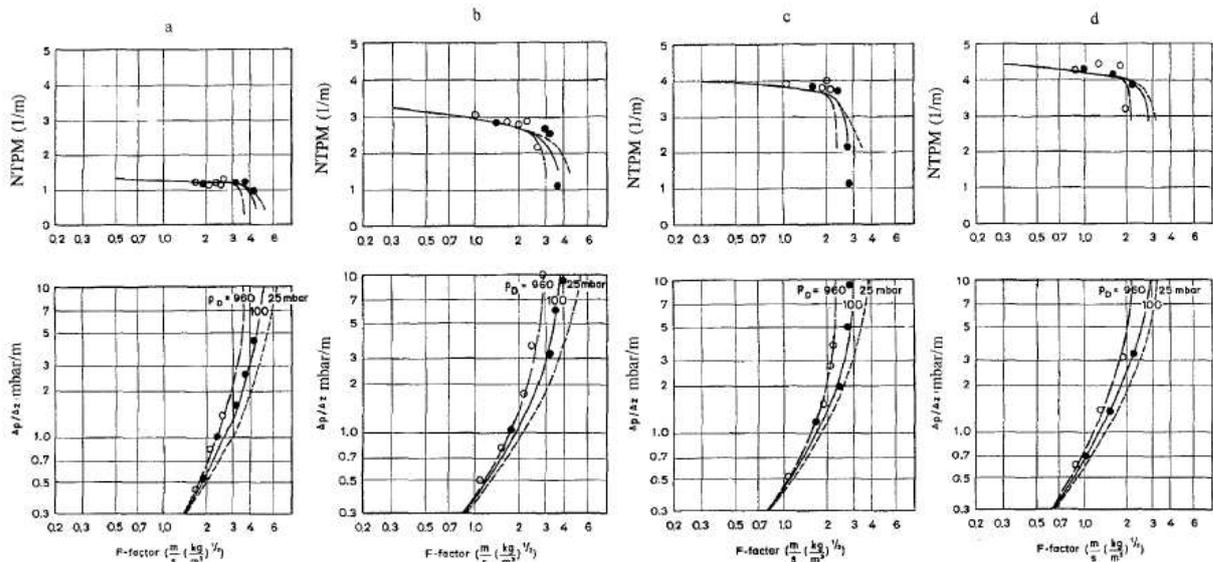
Fonte: SULZER

Além disso, Schpigel e Meier (1994) determinaram os parâmetros de desempenho de quatro tipos de recheios estruturados Mellapak<sup>®</sup>, incluindo o Mellapak<sup>®</sup> 250.Y. Os experimentos foram conduzidos em colunas de 1 metro de diâmetro sob refluxo total submetidas às pressões de 25 mbar, 100 mbar e 960 mbar. Os autores utilizaram a mistura de decalina com cloro etilbenzeno em conformidade com recomendações usuais para este tipo de análise como mencionado por eles. A eficiência de cada recheio foi determinada pelo número de pratos teóricos por metro de altura de recheio ou, também denominada do inglês, *number of theoretical plates per meter of packing height* (NTPM) que estabelece relação inversa com a altura equivalente de um prato teórico ou, também denominada do inglês, *height equivalent to a theoretical plate* (HETP) em função do fator F que está relacionado com a velocidade

superficial de vapor da coluna. Quanto maior for o valor de NTPM e, conseqüentemente, menor o valor de HETP, mais eficiente é o recheio utilizado. A Figura 6 mostra um aumento no valor do NTPM conforme se aumenta a área interfacial específica do recheio estruturado.

Outro parâmetro determinado pelos autores foi a queda de pressão por altura de coluna ( $\Delta P/\Delta Z$ ) em função do fator F, a qual não ultrapassou valores de 10 mbar/m em todos os recheios estudados (Figura 6), desta forma recheios de alta performance permitem desprezar as quedas de pressão a depender do sistema estudado. Para sistemas conduzidos a pressão atmosférica, a queda de pressão se encontra mil unidades de grandeza distante indicando não trazer diferenças significativas frente uma coluna isobárica.

**Figura 6: Curvas de eficiência e queda de pressão por altura de coluna para quatro tipos de recheios estruturados Mellapak® (colunas de 1 metro de diâmetro sob pressão de 25 mbar, 100mbar e 960 mbar). a) Mellapak® 125.Y b) Mellapak® 250.Y c) Mellapak® 350.Y d) Mellapak® 500.Y**



Fonte: (SCHPIGEL; MEIER, 1994)

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para atingir os objetivos propostos, realizou-se uma simulação do processo com coluna de destilação acoplada ao reator. Para isso foi necessário determinar experimentalmente a entalpia de formação da Palmitoamidopropil Dimetilamina, verificar o comportamento da curva de equilíbrio líquido-vapor entre os compostos voláteis e simular o processo sem coluna de destilação para validação dos parâmetros inseridos no *software Aspen Plus* com dados obtidos na planta industrial.

#### 3.1 Medição da Entalpia de Reação

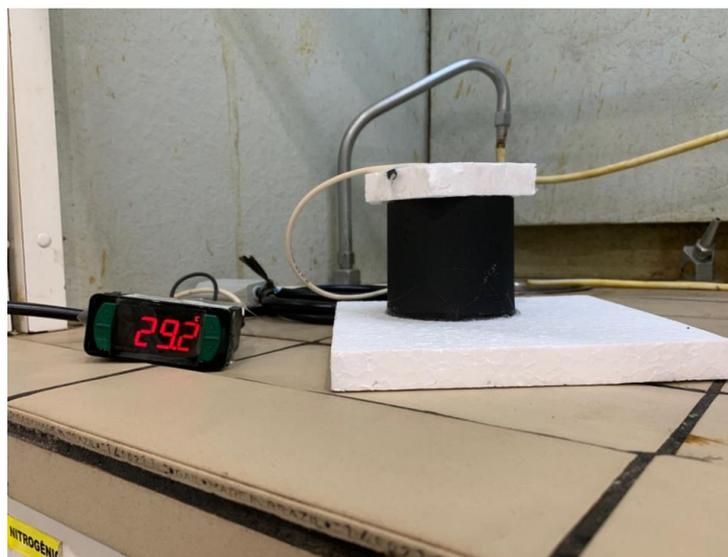
Inicialmente, a entalpia de formação da amidoamina foi determinada através da teoria de contribuição de grupos pelo método de Joback e Reid (1987) e pelo método de Constantinou e Gani (1994), entretanto ambos os métodos resultaram num valor de variação de entalpia positiva para a reação desconfigurando o seu caráter exotérmico. Assim, partiu-se para determinação da entalpia de reação em laboratório com a expectativa de valores em uma faixa de entalpia de reação próxima da consultada para a reação entre ácido acético e amônia presente no *National Institute of Standards and Technology* (NIST), que consiste em -76,1 kJ/mol, visto que se trata da única reação de amidação mais próxima da estudada presente no banco de dados do instituto.

Os reagentes ácido palmítico com pureza mínima de 99% (m/m) (Peter Cremer, lote 9800829), N,N-dimetilaminopropilamina com pureza mínima de 99,5% (m/m) (BASF CORP, lote GA2029902) e acetona padrão cromatográfico com pureza mínima de 99,8% (m/m) (Macron Fine Chemical<sup>TM</sup>, lote 0000117627) foram fornecidos pela Capuani do Brasil<sup>®</sup>. A reação foi processada em calorímetro montado para este experimento (Figura 7), constituído de um béquer isolado termicamente por espuma elastomérica e isopor equipado com medidor de temperatura com precisão de uma casa decimal proveniente do controlador de temperatura MT-512E 2 HP Full Gauge.

Um grama de ácido palmítico diluído em 30 gramas de acetona e um grama de DMAPA diluído em 19 gramas de acetona foram colocados, por tempo suficiente, em banho térmico estabilizado em 25 °C. A diluição foi necessária para que a reação se processasse em uma única fase, solubilizando o ácido palmítico, e para reduzir a liberação de calor através da variação de energia de mistura. A temperatura do laboratório foi controlada em 25 °C durante todo o experimento com a utilização de ar condicionado e termohigrômetro.

O calorímetro foi calibrado através da mistura de água destilada em temperatura ambiente com água aquecida a aproximadamente 35 °C. Esperou-se atingir o equilíbrio térmico e mediu-se a temperatura final da mistura, repetiu-se o procedimento quatro vezes obtendo, assim, a capacidade calorífica do calorímetro.

**Figura 7: Fotografia do calorímetro utilizado para medição da variação de entalpia da reação entre ácido palmítico e DMAPA.**



Fonte: Capuani do Brasil®

Posteriormente, foram colocados para reagir no calorímetro o ácido palmítico e o DMAPA diluídos em acetona e estabilizados a 25 °C. Após estabilização, mediu-se a temperatura final da reação e uma alíquota do sistema reacional foi retirada para quantificação do ácido palmítico em cromatógrafo gasoso sem a necessidade de diluição da amostra para sua quantificação. O procedimento foi realizado em triplicata.

A mesma reação foi processada a 100 °C, porém sem a diluição dos reagentes, alimentando o calorímetro com 70% (m/m) de ácido palmítico e 30% (m/m) de DMAPA. Mediu-se a temperatura final da reação e uma alíquota do sistema foi diluída em acetona (20 µL em um balão de 25 mL) e analisada no cromatógrafo gasoso.

A cromatografia gasosa foi realizada em cromatógrafo a gás HP 6850 series GC com detector de ionização de chama, utilizando da coluna 19091 N-133E INNOWAX (Agilent, 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e espessura de 0,25 µm). A corrida segue o seguinte perfil de temperatura: 1 minuto de aquecimento até 120 °C, 10 minutos de aquecimento até 250 °C, 14 minutos à 250 °C e 5 minutos de *post run* de refrigeração até 120 °C. A fase móvel consiste em gás hélio à 1,8 mL/min com velocidade média de 42 cm/s. O detector é alimentado com hidrogênio à 40 mL/min, ar comprimido à 450 mL/min e nitrogênio à 80 mL/min.

A quantificação do ácido palmítico foi efetuada através de curva analítica pré-determinada por injeções de ácido palmítico padrão diluído em acetona em concentrações conhecidas que variaram de aproximadamente 0,1 g/L até 1 g/L, cada ponto foi analisado em triplicata e uma regressão linear permite determinar a quantidade de ácido palmítico na amostra.

A entalpia de formação da Palmitoamidopropil Dimetilamina foi obtida através da Lei de Hess (Eq.(21)). Os valores de entalpia padrão de formação da água vapor, da água líquida, do ácido palmítico líquido e do DMAPA líquido foram consultados no NIST e assumem os respectivos valores: -241,82 kJ/mol, -285,83 kJ/mol, -848,4 kJ/mol e -76,9 kJ/mol. Esses parâmetros permitem obter a variação de entalpia padrão para reações a altas temperaturas, com formação de vapor de água ( $\Delta H_r^\circ(\text{inferior})$ ), e para reações a baixas temperaturas, com formação de água líquida ( $\Delta H_r^\circ(\text{superior})$ ), em função da entalpia padrão de formação do produto desconhecida.

$$\begin{aligned}\Delta H_r^\circ(\text{inferior}) &= 683,48 + \Delta H_f^\circ(\text{amidoamina}) \\ \Delta H_r^\circ(\text{superior}) &= 639,47 + \Delta H_f^\circ(\text{amidoamina})\end{aligned}\quad (21)$$

### 3.2 Parâmetros da coluna de destilação da Capuani do Brasil<sup>®</sup>

No contexto das operações de produção da Capuani do Brasil<sup>®</sup>, destaca-se a coluna de destilação já construída anteriormente pelo engenheiro da empresa e que exige estudos para obtenção dos melhores parâmetros de operação, razão de refluxo e vazão do condensado. Constitui-se como outra necessidade patente o desejo de expansão do diâmetro da coluna de 8 in para 12 in.

No projeto do engenheiro, considerou-se um sistema de destilação contínua e foram obtidos os parâmetros da Tabela 6.

**Tabela 6: Parâmetros da coluna de destilação da Capuani do Brasil<sup>®</sup>**

Estágio	Temperatura (°C)		Pressão (mmHg)	Área interfacial (m <sup>2</sup> )	HETP (m)	Inundação (%)
	Líquido	Vapor				
condensador	111,40	111,40	1125,09	N/A	N/A	N/A
2	111,41	111,41	1125,09	5,736	0,535	51,026
3	111,41	111,41	1125,30	5,736	0,535	51,022
4	111,42	111,42	1125,51	5,736	0,535	51,022
5	111,43	111,43	1125,72	5,736	0,535	51,038
6	111,45	111,44	1125,92	5,736	0,535	51,109
7	111,50	111,48	1126,13	5,736	0,534	51,368
8	111,70	111,66	1126,34	5,736	0,530	52,240
9	112,70	113,54	1126,55	5,736	0,520	54,874

Fonte: Capuani do Brasil

A coluna contempla 5,5 m de altura com 4,5m de recheio estruturado Mellapak 250Y feito de aço inox 316L.

### 3.3 Simulação do processo no *software Aspen Plus*<sup>®</sup>

O simulador *Aspen Plus*<sup>®</sup> requer a especificação dos componentes que irão ser utilizados no processo. Todos os componentes da reação de amidação foram encontrados no banco de dados do *software*, exceto a amidoamina produto de reação, Palmitoamidopropil Dimetilamina (*N*-[3-(Dimethylamino)propyl] hexadecanamide).

Para essa molécula, foi utilizada a opção *User Defined* após nomear um novo componente convencional como “AMIDEPAL” e introduziu-se a estrutura da molécula através da opção *Draw/Import/Edit structure* escolhendo o restante como *default* do programa e importando as informações do *ThermoData Engine* (TDE) do NIST pela opção *Evaluate using NIST TDE – Evaluate now* e *Save Parameters*.

Os componentes da reação foram nomeados com os seguintes códigos: ACIDPAL para o ácido palmítico (CAS: 57-10-3), DMAPA para o N,N-dimetilaminopropilamina (CAS: 109-55-7), WATER para a água (CAS: 7732-18-5) e AMIDEPAL para a Palmitoamidopropil Dimetilamina (CAS: 39669-97-1) na pasta *Components* do *Aspen Plus*<sup>®</sup>.

Além disso, o programa apresentou a necessidade da inserção manual dos grupos funcionais para o pacote termodinâmico UNIFAC para a molécula Palmitoamidopropil Dimetilamina, pois a opção *Calculate Bonds* não foi suficiente para determinação correta dos grupos pelo *software*. Para essa etapa, utilizou-se da opção UNIFAC presente no tópico *Functional Group* da molécula AMIDEPAL contida na pasta *Molecular Structure* e se inseriram os códigos das funções e quantidade de vezes que elas se repetem na molécula como descrito na Tabela 4.

Este pacote termodinâmico foi utilizado para o sistema com os quatro componentes presentes na reação de produção da amidoamina, pois não se conhecem dados experimentais para determinação dos parâmetros binários de interação energética entre a Palmitoamidopropil Dimetilamina (*N*-[3-(Dimethylamino)propyl] hexadecanamide) com cada um dos outros componentes da reação.

Para o estudo do equilíbrio líquido-vapor entre DMAPA e água, selecionou-se o pacote termodinâmico UNIQUAC pela mesma forma, porém, neste cenário, apenas as duas moléculas foram inseridas como componentes no *Aspen Plus*<sup>®</sup>.

No último caso, se torna necessária a inserção dos parâmetros binários de interação energética, que podem ser inseridos manualmente em “UNIQU-1” ou estimados pelo método

*Property Constant Estimation regression* (R-PCES) selecionando a opção *Estimate using UNIFAC*, também, no tópico “UNIQ-1” contido na pasta *Binary Interaction* contida em *Parameters* contida em *Methods*.

A Figura 8 exemplifica os ajustes efetuados pelo modelo UNIQUAC com os diferentes parâmetros encontrados descritos na Tabela 5. Pode-se observar que os parâmetros determinados pelo R-PCES do Aspen Plus<sup>®</sup> promove um bom ajuste aos dados experimentais da curva de bolha. Além disso, o ajuste não apresenta ponto azeotrópico, o que condiz com as observações experimentais relatadas por Bouzina e colaboradores (2016).

Portanto, utilizou-se o modelo UNIQUAC com o ajuste R-PCES do Aspen Plus<sup>®</sup> para modelagem termodinâmica no que se refere ao sistema binário DMAPA e água para estudo de seu equilíbrio líquido-vapor, porém, utilizou-se do modelo UNIFAC para modelagem termodinâmica do sistema com os quatro componentes presentes na reação de produção da amidoamina.

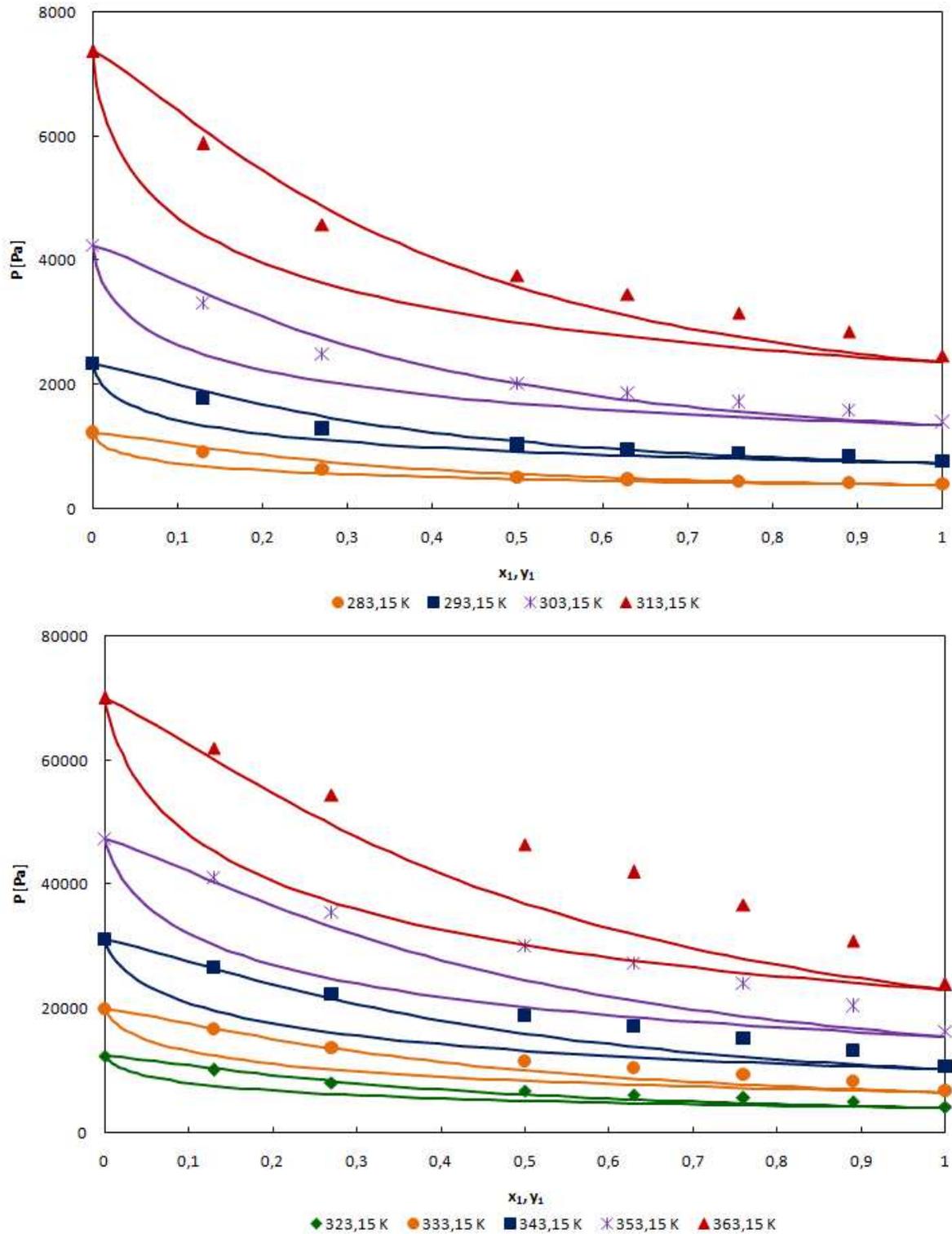
Entre os parâmetros extraídos do *ThermoData Engine* (TDE) do NIST para a molécula (AMIDEPAL), não se possuíam os valores da sua variação de entalpia de formação e seu momento de dipolo. Assim, introduziram-se esses parâmetros criando novo parâmetro de substância pura escalar na opção *Scalar* dentro de *New* contido na pasta *Pure Components* contido na pasta *Parameters* contido na pasta *Methods*.

O parâmetro DHFORM foi selecionado para inserção do valor da variação de entalpia de formação, sendo escolhida kJ/mol como sua unidade e, o parâmetro MUP foi selecionado para inserção do valor do momento de dipolo, sendo debye escolhida como sua unidade.

Finalmente, procedeu-se à simulação das propriedades dos componentes e se efetuaram análises termodinâmicas pela opção *Binary* contida no tópico *Analysis* na parte superior direita do programa.

Posteriormente, introduziram-se no programa os parâmetros da reação na pasta *Reactions*, o tipo de reator a ser utilizado através da escolha do bloco de processo na página *Main Flowsheet*, as correntes de materiais pela inserção de *Material stream* e suas conexões com os blocos na mesma página, além das opções de convergência e informações pertinentes a cada bloco. Todos esses parâmetros são detalhados nos subtópicos que se seguem.

**Figura 8: Gráfico P-xy do sistema binário DMAPA (1) e Água (2) em temperaturas entre 283,15 K e 363,15 K. Comparação entre dados experimentais (pontos discretos) e calculados usando UNIQUAC com os parâmetros do método R-PCES do Aspen Plus® (curvas contínuas).**



Fonte: (Aspen Properties; BOUZINA et al., 2016)

### 3.3.1 Inserção da cinética da reação

No software *Aspen Plus* foi criada uma única reação pela opção *New* do tipo *POWERLAW* selecionado em *Select Type*. Introduziram-se os coeficientes estequiométricos e as ordens de reação de cada componente da reação elementar entre ácido palmítico e DMAPA pela opção *New* na página *Stoichiometry*.

Na página *Kinetic*, selecionou-se a reação inserida em *Stoichimetry* e selecionou-se a opção *Liquid* em *Reacting phase* e a opção *Reac (vol)* em *Rate basis* para introduzir que a reação ocorre unicamente na fase líquida e que a base do modelo cinético é em volume, respectivamente.

Além disso, inseriram-se o fator pré-exponencial denominado “k” pelo *Aspen Plus*<sup>®</sup> na unidade de  $\text{m}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$  e a energia de ativação em kJ/mol para finalizar a construção da reação de amidação que foi denominada de “R-1” pelo programa (Tabela 6).

**Tabela 7: Parâmetros da reação de amidação entre ácido palmítico e DMAPA inseridos na simulação do software *Aspen Plus*<sup>®</sup>.** A sigla N/A significa não aplicável.

Parâmetros	Especificações	Unidade
Reaction 1	DMAPA+ACIDPAL → WATER(MIXED)+ AMIDEPAL(MIXED)	N/A
Reacting phase	<i>Liquid</i>	N/A
Rate basis	<i>Reac (vol)</i>	N/A
k	0.4498	$\text{m}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$
n	0	N/A
E	31.68	kJ/mol
To	<i>not specified</i>	K
[Ci] basis	<i>Molarity</i>	N/A

Fonte: (WANG et al., 2018)

### 3.3.2 Reator em batelada sem coluna

Com o objetivo de se adicionar um bloco de reator em batelada, arrastou-se o modelo *RBatch* que se deu o nome de “RBatch” presente na opção *Reactors* da interface *Model Palette* contida na página *Main Flowsheet* que se abre automaticamente na opção *Simulation* e, além disso, adicionaram-se duas correntes conectadas ao bloco *RBatch* nomeadas “CHARGE” e “PRODUCT” sendo, respectivamente, a corrente de alimentação e de produto.

O *Aspen Plus*<sup>®</sup> não aceita um bloco sem a presença de correntes conectadas a ele, mesmo que o bloco seja operado de forma transiente e o processo não demande correntes de alimentação e de produto.

Os parâmetros da carga inicial foram especificados na pasta “CHARGE” contida na pasta *Streams*. Simulou-se a produção de 20 toneladas de produto com a composição mássica usual utilizada pela Capuani do Brasil<sup>®</sup> que consistem em 29,32% (m/m) de DMAPA e

70,68% (m/m) de ácido palmítico. Consideraram-se condições normais de temperatura e pressão (CNTP) para a corrente de alimentação pois o *software* exige as especificações desta corrente e optou-se por adicionar estes valores por se tratar das condições da alimentação do reator.

Na página *Specifications* da pasta *Setup* contida na pasta “RBATCH” contida em *Blocks* introduziu-se a temperatura de operação do reator (160°C) selecionando-se *Constant temperature* na opção *Reactor operating specification* e adicionando-se a temperatura em *Temperature* para que o reator operasse de forma isotérmica internamente. Introduziu-se a pressão de operação na opção *Reactor pressure* e selecionaram-se as possíveis fases presentes no reator pela opção *Vapor-Liquid* da opção *Valid phases*.

Na página *kinetics* da mesma pasta, adicionou-se a reação “R-1”, já introduzida como descrito anteriormente.

Na página *Stop Criteria* adicionou-se o critério de parada pelo numeral 1 em *Criterion no.*, pela seleção de *Reactor* na opção *Location*, pela seleção de *Time* na opção *Variable type* e introdução do tempo de operação na opção *Stop value* no valor de 31 horas para contemplar os tempos de operação realizado na Capuani do Brasil.

Por fim, na página *Operation Times* selecionou-se o tempo de alimentação na opção *Batch feed time* necessário para acumular a quantidade de matéria inicial desejada no reator condizente com o valor da vazão material da alimentação (“CHARGE”) visto que o *software* não inclui esse tempo no tempo de operação começando a contar o último após finalizar a alimentação.

Nesta mesma página, selecionou-se o passo temporal de cálculo pela opção *Time interval between profile points* e selecionou-se o tempo máximo de operação, sempre maior que o tempo de operação, na opção *Maximum calculation time*. Mantiveram-se as condições *default* de convergência da pasta *Convergence* que utiliza-se do método de Wegstein e, posteriormente, efetuou-se a simulação do reator batelada.

No intuito de validar a simulação e os parâmetros inseridos no *software*, efetuou-se o teste t de Student pareado comparando valores de fração mássica de ácido palmítico da simulação frente aos valores de fração mássica do mesmo composto retirados de 8 lotes aleatórios efetuados nos últimos 2 anos. As frações mássicas de ácido palmítico dos lotes foram obtidas através da primeira análise de acidez sem ajuste de matéria-prima ao reator. Estando os valores de simulação e valores de análise dos lotes conectados pelo mesmo intervalo de tempo, optou-se pelo teste estatístico em questão.

A realização do teste t de Student pareado necessitou da prévia confirmação de suas pressuposições: teste de normalidade dos resíduos (Shapiro Wilk), teste de homocedasticidade (Bartlett) e teste de correlação (Pearson).

### 3.3.3 Simulação do sistema acoplado

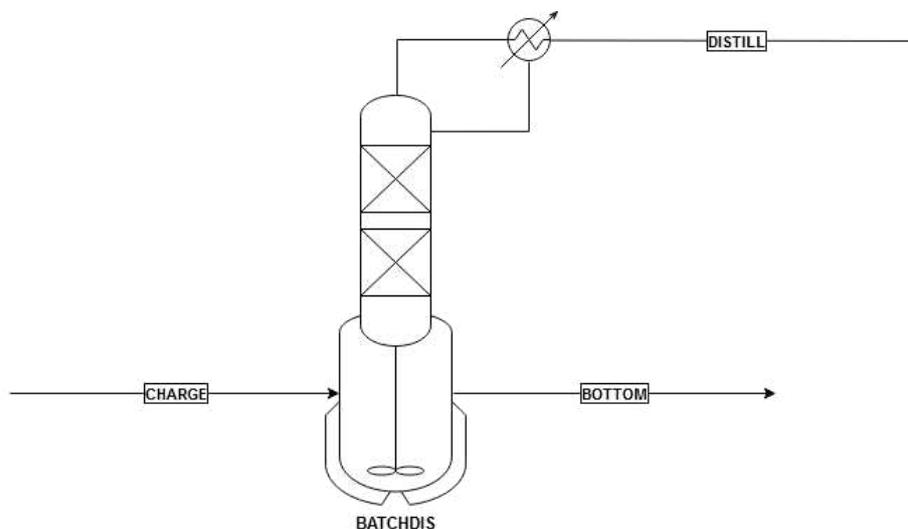
Com o objetivo de se adicionar um bloco de destilação em batelada acoplada a um reator, arrastou-se o modelo *BatchSep* que se deu o nome de “BATCHDIS” presente na opção *Batch Models* da interface *Model Palette* contida na página *Main Flowsheet* que se abre automaticamente na opção *Simulation* e, além disso, adicionaram-se três correntes conectadas ao bloco *BatchSep* nomeadas “CHARGE”, “DISTILL” e “BOTTOM” sendo, respectivamente, a corrente de alimentação, de destilado e de produto de fundo (Figura 9).

Assim como no bloco *RBatch*, não é possível simular o processo de destilação em batelada sem a adição de correntes conectadas ao bloco *BatchSep* mesmo que o processo não demande a adição de correntes e, portanto, utilizou-se da corrente “CHARGE” para se especificarem algumas condições da carga inicial do reator.

As especificações da pasta “CHARGE” foram introduzidas com os mesmos valores contidos para essa corrente no bloco *RBatch*, exceto a vazão mássica que foi introduzida no valor de 10 kg/hr para que eventuais efeitos que poderiam ser causados por essa corrente possam ser desprezados comparado ao valor de 20 toneladas de carga inicial no reator.

Na página *Configuration* da pasta *Setup* contida na pasta “BATCHDIS” contida em *Blocks* introduziu-se o número de estágios da destilação, sendo 10 estágios o valor ótimo determinado pelo estudo prévio realizado pelo engenheiro da Capuani, em que o primeiro estágio se refere ao condensador e o último estágio ao reator ou *reboiler*. Selecionaram-se as fases físicas presentes no reator pela opção *Vapor-Liquid* contida em *Valid phases*, selecionou-se a condição de condensação total pela opção *Total* contida em *Condenser* para evitar perdas de produto na forma de vapor e fluxos de correntes bifásicos, habilitou-se a presença de um vaso de refluxo pela opção *Reflux drum present*, introduziu-se o número de receptores de destilado pelo numeral 1 na opção *Number of receivers*, selecionaram-se a condição inicial e a condição de pressão de operação e de transferência de calor pelas opções *Specified* em *Pressure & Holdups*, *Shortcut* em *Pot heat transfer* e *Total reflux* em *Initial condition*, respectivamente. Além disso, habilitou-se a opção *Calculate transport properties* para se efetuarem os cálculos de transferência de massa pertinentes ao processo.

**Figura 9:** Esquema do reator com coluna de destilação acoplada inserido através da seleção do bloco *BatchSep* em *Flowsheet*.



Fonte: Aspen Simulation

Na página *Streams* contida na mesma pasta *Setup*, selecionou-se a corrente “DISTILL” na opção *Product Stream* em *Distillate Receivers* para indicar que o único receptor de destilado acumulará o produto contido na corrente de destilado. As opções restantes dessa página permaneceram nos valores *default* do programa.

Na página *Pressures & Holdups* contida na mesma pasta *Setup*, introduziu-se o valor nulo para queda de pressão na coluna pela opção *Column pressure drop* em *Pressure drop specification* como indicado ser uma boa aproximação para os recheios Mellapak. Introduziu-se o volume do vaso de refluxo de 200 L em *Reflux drum liquid holdup* pela opção *Vol* em *Holdup basis* e introduziu-se o valor 0 L em *Stage Holdup* para os estágios de 2 a 9 para especificar que não há acúmulo de massa nos estágios da coluna. As opções restantes dessa página permaneceram nos valores *default* do programa.

Ainda na mesma pasta *Setup*, selecionou-se a reação química “R-1” e a opção *Reactions occur in pot only* na página *Reactions* para especificar que não há reação química ocorrendo na coluna de destilação, apenas no reator ou *reboiler*. As opções restantes contidas na pasta *Setup* permaneceram nos valores *default* do programa, sendo a pressão de todo sistema, atmosférica.

As condições iniciais de refluxo total e carga mássica de 20 toneladas foram selecionadas na página *Main* da pasta *Initial Conditions*, sendo habilitadas as opções *Total reflux* em *Initial Condition* e *Specify total charge* em *Charge*.

Os parâmetros da coluna de destilação foram introduzidos pela criação de uma pasta denominada “INT-1” pelo programa através do botão *Add New* presente na pasta *Column*

*Internals*. Nesta pasta foi especificado o tipo de recheio de coluna pela seleção de *Packed* na opção *Internal Type* para recheio estruturado, o diâmetro da coluna pela opção *Diameter* (8 ou 12 in), a altura equivalente de um prato teórico (HETP no valor de 0,535 m) pela opção *Tray Spacing/Stage Packed Height* e foram inseridos o numeral 2 como estágio inicial da coluna e o numeral 9 como estágio final da coluna nas opções *Start Stage* e *End Stage*, respectivamente.

Ainda na pasta “INT-1”, através do botão *View* da opção *Details*, foi inserido as especificações do tipo de recheio estruturado utilizado, frações de vazio e a área interfacial específica. Além disso, foram inseridos os valores dos dois parâmetros da equação de Leva (Eq. (22)) para cálculo da perda de carga na coluna, a qual foi considerada ser desprezível como indicado pela literatura e, portanto, introduziu-se o numeral 0 para ambos os parâmetros implicando não haver mudança de pressão na coluna ( $\Delta P = 0$ ).

$$\Delta P = C_2 10^{C_3 u_L} \rho_{m,v} u_g^2 \quad (22)$$

A Eq. (22) foi retirada da seção *Geometry Sheet* da opção *Help* do *Aspen Plus*<sup>®</sup> e configura o cálculo da queda de pressão por unidade de altura do recheio ( $\Delta P$ ) em função da velocidade superficial de vapor ( $u_g$ ). Sendo  $C_2$  e  $C_3$  coeficientes de queda de pressão da equação de Leva,  $u_L$  a velocidade superficial do líquido e  $\rho_{m,v}$  a densidade mássica do vapor que entra nos estágios.

O bloco *BatchSep* não permite a especificação de temperatura constante de operação do reator, tornando-se necessária a especificação da taxa de calor adicionado ao reator a cada passo de operação. A taxa inicial de partida do bloco foi introduzida na opção *Duty* em *Specification* pela habilitação da opção *Shortcut* na pasta *Heat Transfer* do bloco “BATCHDIS” e o calor de processo foi especificado em cada operação durante todo processo de forma a controlar a temperatura do reator o mais próximo de 160 °C pela introdução de passos de operação na pasta *Operating Steps* contida no mesmo bloco.

Para cada passo de operação introduzido nessa pasta foram acrescentadas a taxa de refluxo pela opção *Reflux ratio* na coluna *Name* em *Reflux splitter* na coluna *Location* e a taxa de calor acionado ao reator pela opção *Duty* na coluna *Name* em *Pot* na coluna *Location*. Para a primeira variável foi determinado o valor 100 para o primeiro passo de operação com a finalidade de se representar um tempo de refluxo total condizente ao procedimento padrão de operação de uma coluna de destilação em batelada, visto que o programa não permite a introdução de refluxo total como opção de um passo de operação, e introduziu-se o valor desejado para os demais passos. Já, para a segunda variável foram selecionados valores

arbitrários com a finalidade de se manter o reator o mais próximo da temperatura de 160 °C, permitindo-se uma variação de 5 °C em torno desse *setpoint* e determinando-se critérios de parada pela opção *Duration* quando se deseja aplicar aquele passo de operação por um tempo determinado ou pela opção *Process variable* quando se deseja aplicar aquele passo de operação até que uma variável do sistema atinja o valor desejado, a qual se tratou da temperatura do reator neste processo.

Por fim, desabilitou-se a opção *Reinitialize after model discontinuity* na pasta *Convergence* do bloco “BATCHDIS” para reduzir as falhas de convergência por conta de o programa precisar encontrar pontos iniciais de convergência a todo momento que houver mudança de pontos de operação, tornando-se, assim, a convergência do bloco mais rápida e eficiente. As opções restantes dessa pasta foram mantidas nos valores *default* do programa sugerindo o método de Euler implícito, o qual é suficiente para resolução dos cálculos desse bloco.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Determinação da Entalpia de Reação

O calorímetro foi calibrado através da transferência de calor da água destilada quente em contato direto com a água destilada a temperatura ambiente presente no calorímetro. As massas e temperaturas da água destilada quente ( $m_H$  e  $T_H$ ) e da água a temperatura ambiente ( $m_C$  e  $T_C$ ), assim como a temperatura final do sistema ( $T_F$ ), foram medidas e estão presentes na Tabela 7.

Com esses valores foi possível determinar a quantidade de calor cedido pela fonte quente para aquecer a água destilada presente no calorímetro e para aquecer as paredes do calorímetro (Béquer) até a temperatura final de equilíbrio considerando o calor específico sensível da água de 1,00 cal/g°C. Além disso, através da diferença entre o calor cedido pela fonte quente ( $Q_H$ ) e o calor recebido pela água destilada a temperatura ambiente ( $Q_C$ ), foi possível determinar a capacidade calorífica do calorímetro ( $C_{Cal}$ ) (Tabela 7).

**Tabela 8: Massa e temperatura medidas para calibração do calorímetro, valores do calor cedido pela fonte quente e recebido pela água destilada a temperatura ambiente e capacidade calorífica do calorímetro.**

Calibração	$m_C$ (g)	$T_C$ (°C)	$m_H$ (g)	$T_H$ (°C)	$T_F$ (°C)	$Q_H$ (cal)	$Q_C$ (cal)	$C_{Cal}$ (cal/°C)
C1	41,21	27,0	42,44	34	29,9	174,004	119,509	18,791
C2	41,81	26,6	46,49	35	30,3	218,503	154,697	17,245
C3	41,11	27,2	40,95	34	29,9	167,895	110,997	21,073
C4	43,70	27,3	40,13	33	29,4	144,468	91,770	25,094

Fonte: Autoria Própria

Com a finalidade de verificar a normalidade das capacidades caloríficas determinadas, foi realizado o teste de Shapiro-Wilk que resultou no p-valor de 74,25% mostrando que os dados seguem uma distribuição normal permitindo a utilização de um valor médio e um desvio padrão para melhor representar o valor da capacidade calorífica do calorímetro.

Portanto, a capacidade calorífica do calorímetro é dada por 20,55 cal/°C com desvio padrão de 3,41 cal/°C ou  $85,99 \pm 14,28$  J/°C.

Com objetivo de se determinar a variação de entalpia padrão da reação, diluiu-se ácido palmítico em acetona no calorímetro e adicionou-se DMAPA diluída em acetona, ambos a mesma temperatura que estava próxima de 25 °C. Com os valores da massa de acetona e das temperaturas inicial e final da reação foi possível determinar a quantidade de calor liberado pela reação (Eq. (23)), pois tal calor foi consumido para aquecer o solvente e as paredes do calorímetro.

$$Q_r = m_{(ACT)}C_{p(ACT)}\Delta T + C_{cal}\Delta T \quad (23)$$

A Tabela 8 relata os valores medidos da massa de solvente ( $m_{(ACT)}$ ), das temperaturas inicial ( $T_i$ ) e final ( $T_F$ ) da reação e do calor liberado pela reação ( $Q_r$ ) determinado através da Eq. (23) sendo que o calor específico sensível da acetona ( $C_{p(ACT)}$ ) assume o valor de 2,16 J/g°C de acordo com NIST.

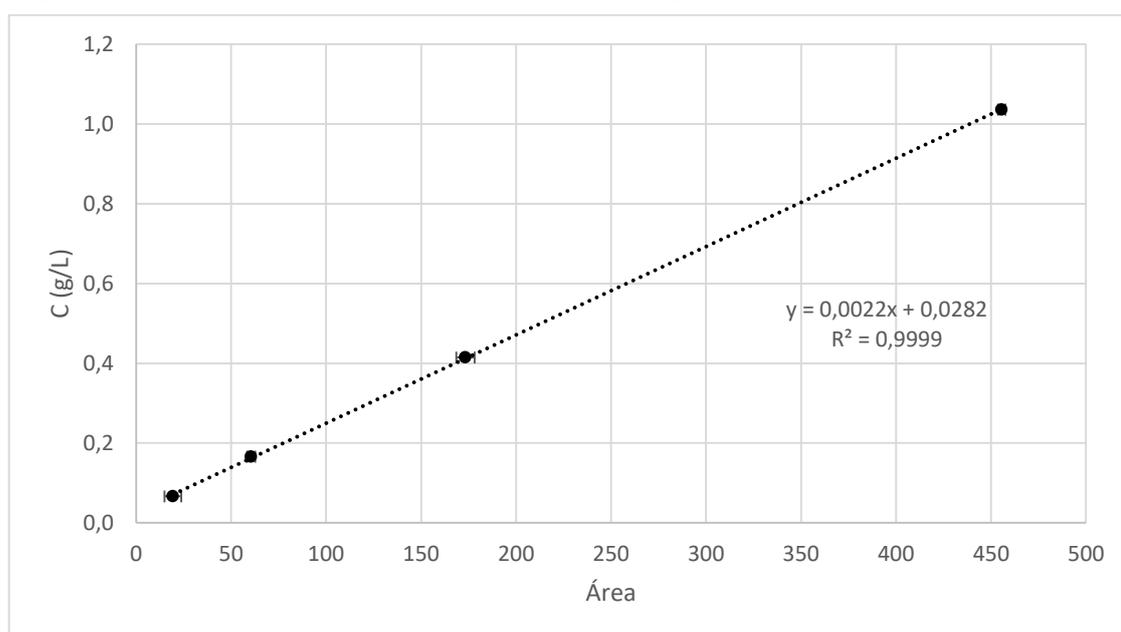
**Tabela 9: Temperatura inicial e final, massa de solvente e calor de reação entre ácido palmítico e DMAPA iniciando-se a reação a temperatura ambiente próxima de 25 °C.**

Experimento	$T_i$ (°C)	$T_F$ (°C)	$\Delta T$ (°C)	$m_{(ACT)}$ (g)	$Q_r$ (J)
EXP1	24,8	25,1	0,3	49,53	57,89
EXP2	25,0	25,3	0,2	46,55	37,31
EXP3	25,1	25,3	0,2	50,51	39,02

Fonte: Autoria Própria

A variação de entalpia padrão é, portanto, dada pela razão entre o calor de reação e o grau de avanço da reação, o qual foi calculado pela subtração do número de mols de ácido palmítico inicial e final da reação determinado por cromatografia gasosa através da curva analítica previamente construída (Figura 10). A curva de calibração apresenta ótima correlação linear entre os dados ( $R^2 \cong 1$ ) corroborando com a mitigação dos desvios da lei de Lambert-Beer para a faixa de concentração selecionada e, além disso, os desvios padrões das injeções não foram expressivos como pode-se notar pelas barras de erro horizontais presente em cada ponto analítico da curva.

**Figura 10: Curva analítica do ácido palmítico.** A equação apresentada no gráfico corresponde à correlação linear dos dados e o  $R^2$  corresponde ao coeficiente de correlação.



Fonte: Autoria Própria

A Tabela 9 apresenta os valores calculados do volume de acetona do meio reacional ( $V_r$ ) determinado através de sua densidade, 784 g/L, consultada na base de dados de substâncias *GESTIS* do *IFA (Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung)*, a área média das injeções e seus desvios padrões ( $\sigma_{\text{Área}}$ ), a concentração de ácido palmítico ( $C_F$ ) e o número de mol final da reação ( $n_F$ ). Além disso, a Tabela 8 expõe o número de mol inicial de ácido palmítico ( $n_i$ ) calculado pela razão de sua massa medida e sua massa molar (256,4 g/mol), o grau de avanço da reação ( $\xi$ ) e a variação de entalpia da reação ( $\Delta H_r$ ).

**Tabela 10: Volume do meio reacional, área média e desvio padrão das injeções no GC, concentração e número de mols final de ácido palmítico no meio reacional, número de mols inicial de ácido palmítico, grau de avanço e variação de entalpia da reação a 25 °C.**

Experimento	$V_r$ (L)	Área	$\sigma_{\text{Área}}$	$C_F$ (g/L)	$n_F$ (mmol)	$n_i$ (mmol)	$\xi$ (mmol)	$\Delta H_r$ (kJ/mol)
EXP1	0,0632	189,83	0,25	11,22	2,76	4,08	1,32	43,93
EXP2	0,0594	229,00	2,44	13,39	3,10	4,07	0,97	38,47
EXP3	0,0644	208,83	0,71	12,27	3,08	3,96	0,87	44,68

Fonte: Autoria Própria

Obteve-se, portanto, o valor de -42,36 kJ/mol para a variação de entalpia padrão de reação com desvio padrão de 3,39 kJ/mol. O sinal negativo indica que o calor é retirado do sistema. Utilizando-se da expressão para a variação de entalpia padrão em função da variação de entalpia de formação da amidoamina para baixas temperaturas, segunda expressão da Eq. (21), obtém-se o valor de -681,83 kJ/mol para  $\Delta H_{f(\text{amidoamina})}^\circ$ .

Entretanto, ao se calcular a variação de entalpia padrão da reação com formação de vapor de água através da primeira expressão da Eq. (21) utilizando-se do valor determinado para a variação de entalpia padrão de formação da amidoamina, obtém-se o valor positivo de 1,65 kJ/mol configurando uma reação endotérmica a altas temperaturas e tal resultado não é observado na realidade, pois se relata a necessidade de refrigeração da reação para manter o reator isotérmico pelos operadores.

A baixa conversão de reação e a estreita variação de temperatura possivelmente contribuíram para obtenção de um valor positivo de variação de entalpia, além disso, a diluição dos reagentes pode ter ocasionado à baixa conversão da reação.

Com objetivo de estimar um valor mais condizente com a realidade para a variação de entalpia padrão de formação da amidoamina, realizou-se o mesmo experimento, porém sem solvente e na temperatura de 100 °C. A Tabela 10 expõe os valores de temperatura inicial e final da reação, as massas de ácido palmítico ( $m_{(\text{ACD})}$ ) e DMAPA ( $m_{(\text{DMAPA})}$ ) utilizados e o

calor liberado pela reação que é dado pela segunda parte da Eq. (23) visto que não se utilizou solvente.

De forma similar, a variação de entalpia da reação foi determinada pela razão entre o calor de reação e o grau de avanço, o qual foi determinado por cromatografia gasosa com pré-diluição da amostra (20  $\mu$ L em um balão de 25 mL). O volume reacional foi calculado através das densidades do ácido palmítico e do DMAPA, 853 g/L e 812 g/L respectivamente, consultados na base de dados de substâncias *GESTIS* do *IFA (Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung)*. A Tabela 11 relata os valores das propriedades de interesse para o cálculo da variação de entalpia da reação, sendo que se utilizou o fator de diluição 1250, que corresponde à diluição de 20  $\mu$ L em um balão de 25 mL, para cálculo da concentração de ácido palmítico presente no meio reacional ao final da reação.

**Tabela 11: Massa de ácido palmítico e DMAPA, temperatura inicial, temperatura final e calor de reação a 100 °C.**

Experimento	$m_{(ACD)}$ (g)	$m_{(DMAPA)}$ (g)	$T_i$ (°C)	$T_F$ (°C)	$\Delta T$ (°C)	$Q_r$ (J)
EXP1	56,18	23,86	99,9	108,0	8,1	696,48
EXP2	56,10	23,91	100,1	108,1	8,0	687,88
EXP3	56,15	23,84	100,1	108,9	8,8	756,67

Fonte: Autoria Própria

**Tabela 12: Volume do meio reacional, área média e desvio padrão das injeções no GC, concentração e número de mols final de ácido palmítico no meio reacional, número de mols inicial de ácido palmítico, grau de avanço e variação de entalpia da reação a 100 °C.**

Experimento	$V_r$ (L)	Área	$\sigma_{Área}$	$C_F$ (g/L)	$n_F$ (mol)	$n_i$ (mol)	$\xi$ (mmol)	$\Delta H_r$ (kJ/mol)
EXP1	0,0952	199,30	0,53	587,11	0,209	0,219	10,27	67,80
EXP2	0,0952	198,73	2,32	585,53	0,208	0,219	10,96	62,78
EXP3	0,0952	199,17	0,55	586,75	0,210	0,219	9,39	80,56

Fonte: Autoria Própria

Obteve-se, portanto, o valor de -70,38 kJ/mol para a variação de entalpia da reação com desvio padrão de 9,17 kJ/mol. Utilizando-se da expressão para a variação de entalpia padrão em função da variação de entalpia de formação da amidoamina para altas temperaturas, segunda expressão da Eq. (21), obtém-se o valor de -709,85 kJ/mol para  $\Delta H_f^{\circ}(\text{amidoamina})$ .

Pode-se notar um valor expressivo para o desvio padrão relatado que pode, provavelmente, ser reflexo da perda de DMAPA durante seu aquecimento para a temperatura de reação. Entretanto, o valor da variação de entalpia médio da reação encontrado é uma boa

estimativa por estar próximo ao valor de referência que se trata da reação de amidação entre ácido acético e amônia relatado pelo NIST como  $-76,1$  kJ/mol.

Portanto, determinou-se uma primeira estimativa para a entalpia de formação da molécula produto de reação em questão, não constando no banco de dados do NIST ou na literatura. O valor estimado obtido fornece informações para cálculos de balanço de energia, permitindo a simulação desta reação e favorecendo pesquisas para o aperfeiçoamento dos processos de produção de tensoativos quaternários de amônio e anfóteros.

#### 4.2 Avaliação da interação binária DMAPA - Água

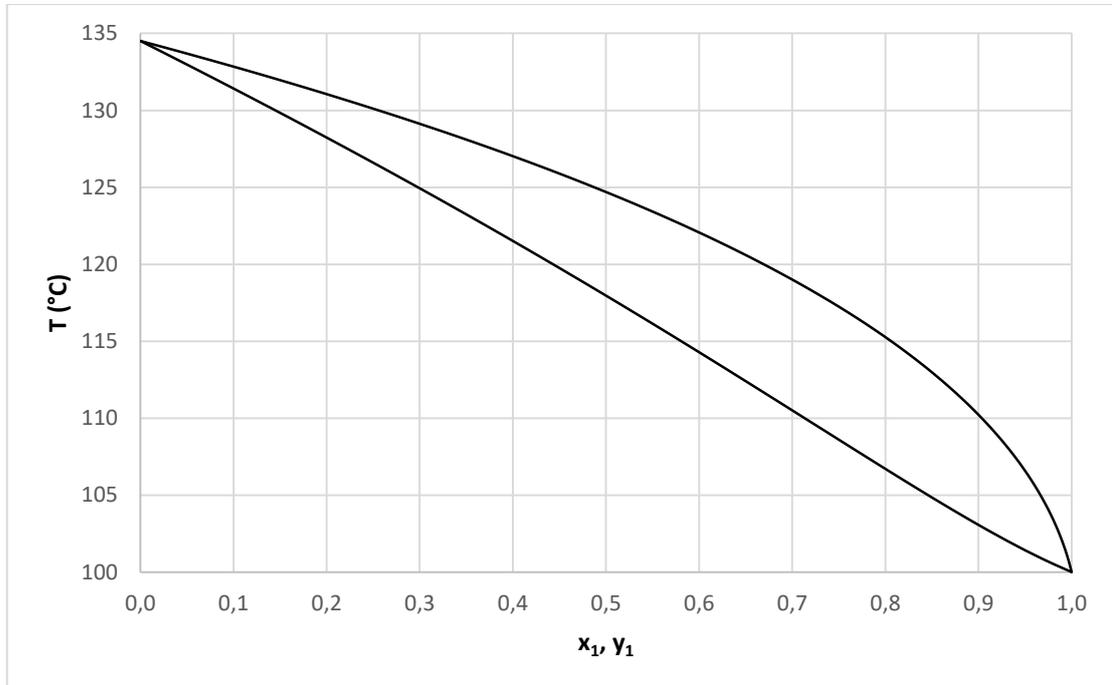
A destilação fundamenta-se no processo físico de equilíbrio líquido/vapor que permite separar dois ou mais componentes de uma mistura. O princípio base é a diferença de volatilidades dos componentes: são vaporizados preferencialmente os componentes mais voláteis, sendo que a separação será tanto mais fácil quanto maior forem as diferenças de volatilidades entre os componentes.

Pode-se observar no diagrama  $T$ - $xy$  (Figura 11), através da regra da alavanca, que a fase vapor é mais rica no componente mais volátil (água) do que o líquido em equilíbrio com ela à temperatura de saturação. Portanto, por destilação é possível separar a água para a fase vapor enquanto o DMAPA, menos volátil, fica preferencialmente na fase líquida.

Em um aspecto qualitativo pode-se inferir a relativa facilidade na separação dos componentes do sistema Água (1) – DMAPA (2). Nota-se no gráfico que não há azeótropo na pressão atmosférica eliminando pontos que impossibilitariam a separação, porém observa-se uma área relativamente pequena da região líquido-vapor levando, provavelmente, à configuração de um sistema de destilação com elevado número de pratos teóricos reflexo da diferença de volatilidade entre os componentes não ser bastante discrepante.

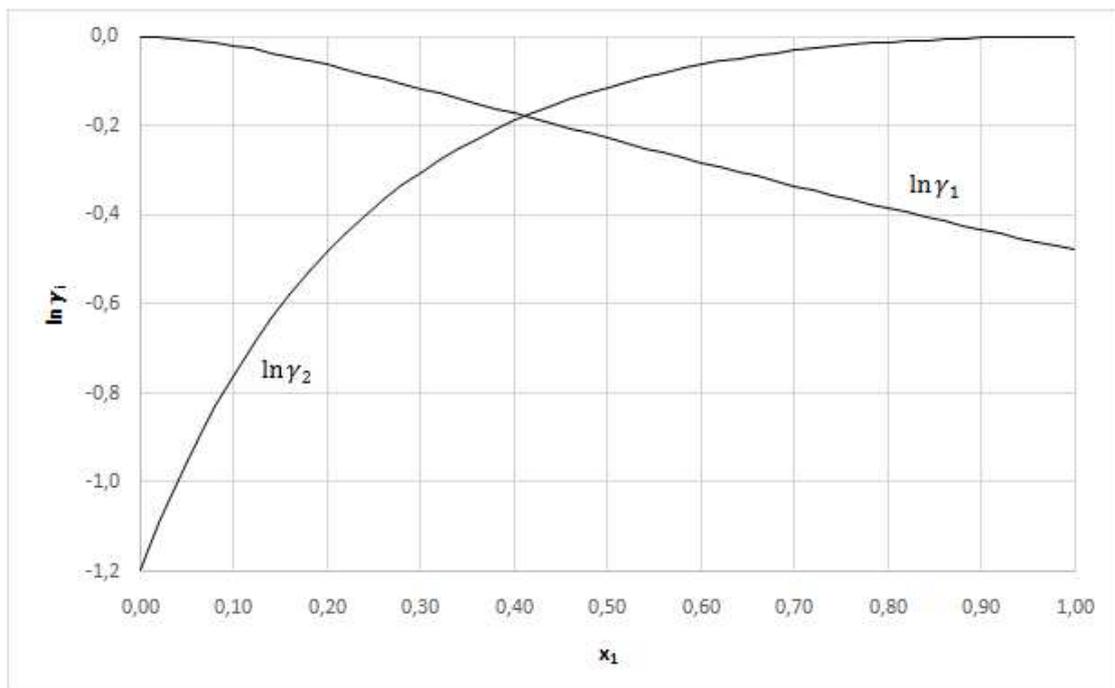
Além disso, pode-se observar na Figura 12, a partir dos valores do logaritmo natural do coeficiente de atividade para ambos os componentes, que a mistura apresenta um desvio negativo da Lei de Raoult mostrando que as interações moleculares do tipo Água-DMAPA são mais expressivas que as interações do tipo Água-Água ou DMAPA-DMAPA inferindo maior dificuldade em separar esses componentes.

**Figura 11:** Gráfico  $T$ - $xy$  do sistema binário Água (1) e DMAPA (2) na pressão de 1,0 atm utilizando do modelo UNIQUAC em que os parâmetros binários de interação foram determinados pelo método R-PCES. Observe a ausência de azeótropo no diagrama de equilíbrio líquido-vapor e que a região de equilíbrio é relativamente estreita.



Fonte: (Aspen Properties)

**Figura 12:** Gráfico do logaritmo natural do coeficiente de atividade para Água (1) e para o DMAPA (2) na pressão de 1,0 atm utilizando o pacote termodinâmico UNIQUAC em que os parâmetros binários de interação foram determinados pelo método R-PCES. Observe que os valores do gráfico são todos negativos.



Fonte: (Aspen Properties)

### 4.3 Simulação e validação do sistema desacoplado – reator batelada

A simulação do sistema em batelada sem coluna de destilação foi efetuada com objetivo de se validar o que foi feito no *Aspen Plus*<sup>®</sup> através da comparação de seus resultados com o que se possui documentado pela Capuani do Brasil<sup>®</sup>.

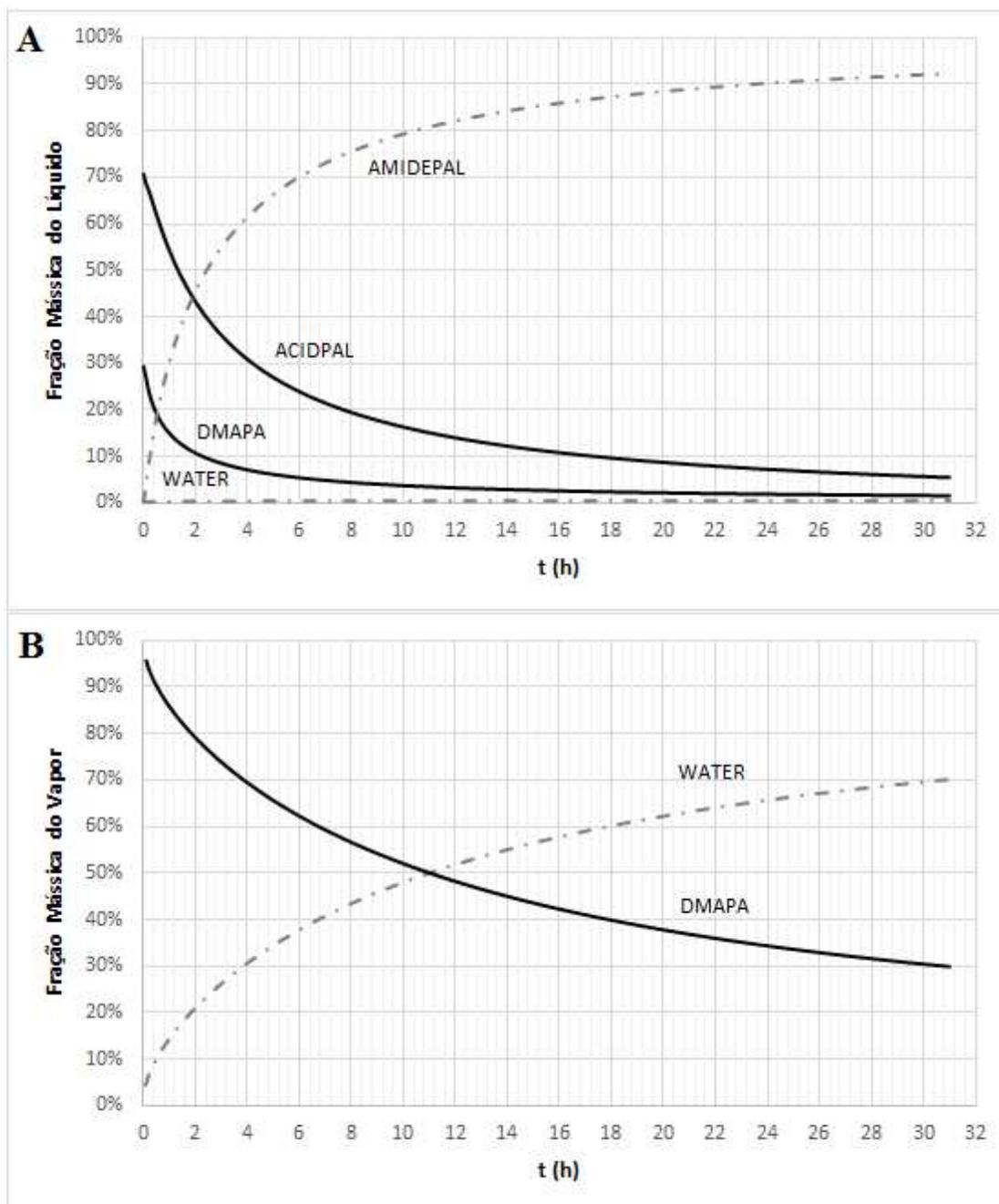
No que se refere ao processo sem coluna de destilação (Figura 13A), o perfil das frações mássicas dos componentes da reação na fase líquida mostra um alto consumo dos reagentes nas primeiras 4 horas, sendo que após 14 horas de reação o processo se aproxima do estado estacionário, conforme visto pela pequena quantidade de DMAPA disponível no meio reacional, reduzindo consideravelmente a taxa de reação.

O perfil das frações mássicas dos componentes na fase vapor para o processo em batelada (Figura 13B) mostra altos valores de DMAPA no início da reação e valores continuamente decrescentes ao passar do tempo acompanhado pelo aumento da fração mássica de água. Tal perfil é reflexo da diminuição do DMAPA na fase líquida através do seu consumo pela reação e da sua migração para a fase vapor por conta da elevada temperatura de reação. Como a água é produto da reação, ela não está presente inicialmente na fase vapor e conforme o avanço da reação ela vai se acumulando na fase vapor por se tratar do componente mais volátil.

O perfil de calor adicionado e retirado ao reator com uma alimentação de 20 toneladas (Figura 14) para controlar sua temperatura em 160 °C mostra oscilações de aquecimento e refrigeração. A retirada de calor é reflexo de a reação ser exotérmica e eventuais aquecimentos são consequência de o sistema apresentar mudança de fase do estado líquido para vapor de alguns componentes, visto que a energia da mudança de fase pode superar a energia da reação em determinados momentos.

Este perfil (Figura 14) expõe a dificuldade em se controlar a temperatura do processo sendo necessário que o reator tenha a capacidade de alcançar, no mínimo, o valor de 5 MW de potência para resfriamento e 4 MW para aquecimento. Evidente que a simulação efetua um controle perfeito sem perturbações na temperatura do reator levando a um perfil de calor com tempo de resposta praticamente nulo, ideal, e fornecendo indícios da capacidade térmica que o reator precisa possuir para manter o processo isotérmico. No sistema industrial, efetua-se um aquecimento para que o sistema atinja a temperatura de reação e o interrompe próximo de 140°C usufruindo da liberação de energia da própria reação para manter a temperatura entre 150 e 170 °C, não sendo necessário efetuar a refrigeração.

**Figura 13: Fração mássica dos componentes presentes na fase líquida e vapor do processo sem coluna de destilação.** A – Perfil dos componentes na fase líquida. B – Perfil dos componentes na fase vapor. As curvas contínuas em preto referem-se aos reagentes e as curvas tracejadas em cinza referem-se aos produtos.

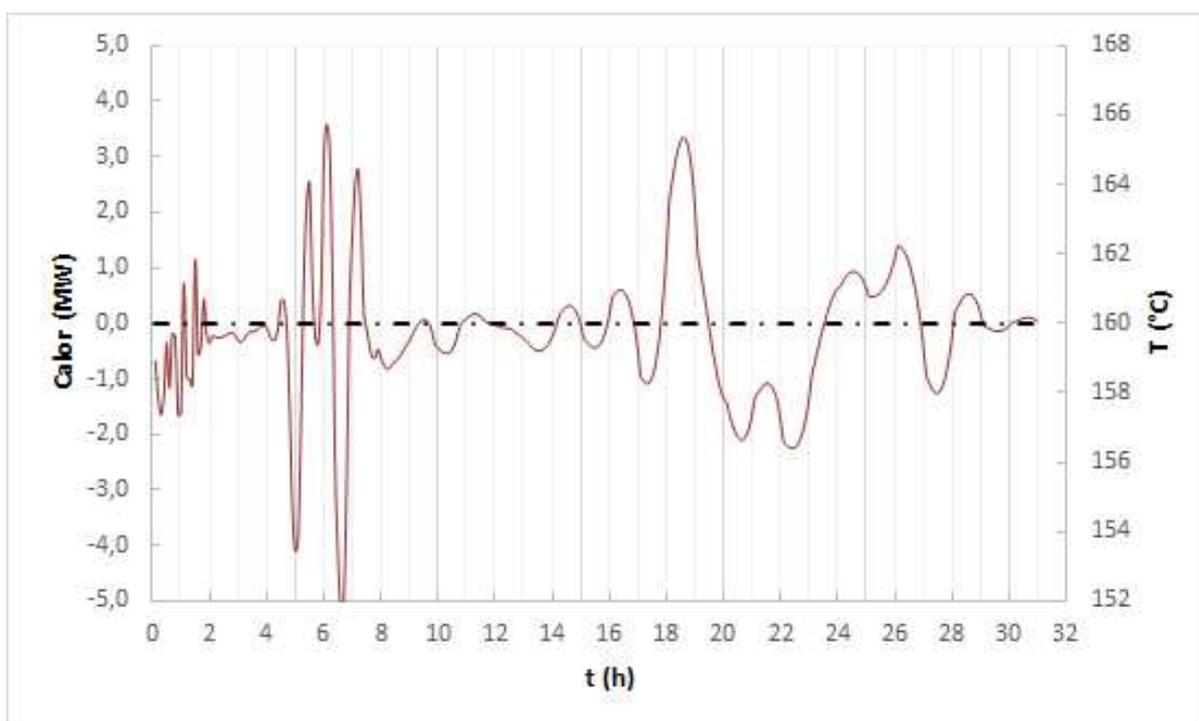


Fonte: Autoria Própria

Além disso, as massas de água e de DMAPA acumuladas na fase vapor (Tabela 12) ao alcançar 14 horas de reação, tempo estipulado por motivos de comparação com a simulação efetuada do reator com coluna de destilação, apresentam valores expressivos de DMAPA dificultando o tratamento desse resíduo em estação de tratamento de efluentes por se tratar de uma molécula de lento processamento microbiológico e correspondendo a uma perda

significativa de reagente que poderia ser aproveitado pela reação para produção da amidoamina. Os resultados também sugerem um valor expressivo de resíduo produzido visto que uma tonelada já corresponde a 5% da massa total do meio reacional.

**Figura 14: Perfil do calor adicionado e retirado do reator e da temperatura do reator para o processo sem coluna de destilação.** A curva tracejada corresponde ao perfil de temperatura enquanto a curva contínua corresponde ao perfil do calor.



Fonte: Autoria Própria

**Tabela 13: Massa e Fração mássica de Água e DMAPA presentes na fase vapor e massa acumulada da fase vapor do processo sem coluna de destilação ao se processar 14 horas de reação pela simulação.**

t (h)	$W_{(WATER)}$	$W_{(DMAPA)}$	$m_v$ (kg)	$m_{v(WATER)}$	$m_{v(DMAPA)}$
14,00	54,92%	45,08%	1333,17	732,15	601,02

Fonte: Autoria Própria

A empresa conta com fichas de acompanhamento de processo para controle da reação e análise do sistema levando a eventuais ajustes. Entretanto, antes de realizar qualquer ajuste é determinada a acidez do meio reacional em mgKOH/g após um longo período de reação e, portanto, tal medição pode ser utilizada para comparação com os resultados obtidos pela simulação visto que não é possível prever os ajustes realizados em cada lote.

Consultando lotes anteriores de fabricação da reação em estudo, foi possível selecionar oito lotes aleatórios entre 2021 e 2023. Os dados de acidez em mgKOH/g foram transformados em fração mássica de ácido palmítico utilizando-se da massa molar do hidróxido de potássio e do ácido palmítico, 56,1 g/mol e 256,4 g/mol respectivamente. A

fração mássica ( $W_{(ACD)}$ ) e a variação de tempo em horas desde o início da reação até a medição da acidez estão dispostas na Tabela 13.

**Tabela 14: Acidez, fração mássica de ácido palmítico e variação de tempo da reação para medição da primeira acidez dos oito lotes aleatórios produzidos entre 2021 e 2023 consultados na Capuani do Brasil®.**

Lote	Data de Fabricação	Acidez (mgKOH/g)	$W_{(ACD)}$	$\Delta t$ (h)
1018467	17/01/2023	23,74	10,85%	20,50
1018327	13/12/2022	26,79	12,24%	25,50
1018057	27/09/2022	13,68	6,25%	24,10
1017397	26/04/2022	17,59	8,04%	20,15
1017100	15/02/2022	14,07	6,43%	22,04
1016717	28/10/2021	21,59	9,87%	22,50
1016441	05/08/2021	14,41	6,59%	23,67
1016184	14/05/2021	15,65	7,15%	23,50

Fonte: Autoria Própria

O teste de normalidade mostrou que tanto a variação de tempo para se analisar cada lote quanto a acidez seguem uma distribuição normal com p-valor acima de 5%. Além disso, determinaram-se o limite inferior e superior de controle para a fração mássica de ácido palmítico através do intervalo interquartil configurando uma região capaz de captar mais de 99% dos dados embaixo de uma curva normal que são, respectivamente, 1,2025% e 15,4625%. Portanto, todos os lotes listados estão contidos entre os limites de controle indicando não haver *outliers*.

Os lotes foram analisados estatisticamente comparando os seus dados de fração mássica de ácido palmítico com o seu correspondente da simulação na mesma variação de tempo (Tabela 14). Portanto, tratam-se de dados que estão correlacionados pelo mesmo assunto e devem ser validados através do Teste-t de student pareado.

**Tabela 15: Fração mássica do ácido palmítico de cada lote e seu valor correspondente da simulação retirado para mesma variação de tempo.**

Lote	$W_{(ACD)}$ Capuani	$W_{(ACD)}$ Aspen	$\Delta t$ (h)
1018467	10,85%	8,53%	20,50
1018327	12,24%	6,82%	25,50
1018057	6,25%	7,23%	24,10
1017397	8,04%	8,68%	20,15
1017100	6,43%	7,93%	22,04
1016717	9,87%	7,77%	22,50
1016441	6,59%	7,37%	23,67
1016184	7,15%	7,43%	23,50

Fonte: Autoria Própria

Por se tratar de dados pareados, o teste de normalidade deve ser efetuado com o resultado da diferença das frações mássicas da simulação e da empresa, para tal avaliação, foi efetuado o teste de Shapiro-Wilk que resultou no p-valor de 7,4% relatando que os dados

seguem uma distribuição normal. A homocedasticidade dos dados foi verificada através do teste de Bartlett que resultou no p-valor de 0,35% relatando que os dados são heterocedásticos. Além disso, o teste de correlação de Pearson resultou no p-valor de 98,03% indicando existir correlação entre os dados como se era aguardado.

Para verificar se existe diferença significativa entre as frações mássicas determinadas pela simulação com as frações mássicas correspondentes dos lotes da Capuani do Brasil®, efetuou-se o Teste-t de Student pareado para dados heterocedásticos que resultou no p-valor de 42,72% relatando não haver diferença significativa entre os dados da Capuani do Brasil® e da simulação. Portanto, a simulação consegue aproximar relativamente à realidade visto que não há diferença entre os dados da simulação frente os dados fornecidos pela empresa.

#### 4.4 Análise do sistema acoplado e avaliação de desempenho da coluna de destilação

Foram simuladas quatro condições de operação diferentes: razão de refluxo no valor de 3,5 para uma coluna de destilação com diâmetro de 8 polegadas e 12 polegadas, razão de refluxo no valor de 5,0 para uma coluna de destilação com diâmetro de 12 polegadas e razão de refluxo no valor de 10,0 para uma coluna de destilação com diâmetro de 12 polegadas. Tais parâmetros foram selecionados com base no projeto desenvolvido pelo engenheiro da empresa, sendo a razão de 3,5 e diâmetro de 8 in o sistema proposto por ele. Assim, variaram-se os parâmetros utilizando o proposto como ponto de partida até a razão de 10 que já resulta em um sistema inviável para reprodução na indústria.

Todas as simulações seguiram as mesmas condições iniciais já utilizadas para o processo em batelada sem a presença da coluna. Além disso, cada batelada com coluna de destilação teve duração de 14 horas e possuiu uma etapa inicial padrão de operação que consiste em se efetuar refluxo total na coluna por aproximadamente uma hora.

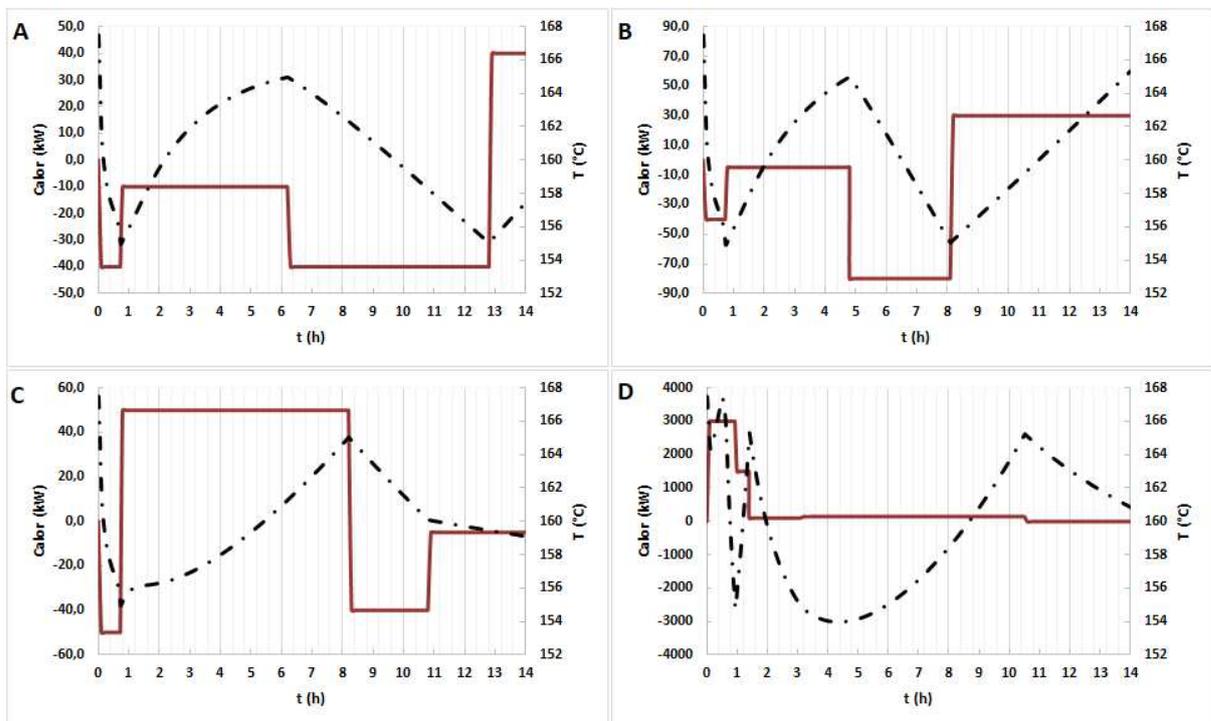
O *Aspen Plus*® não possibilita a utilização do bloco *BatchSep* de forma a manter o reator isotérmico e, portanto, objetivou-se controlar a temperatura do reator entre 155 °C e 165 °C através da adição e retirada de valores fixos de carga térmica (Figura 15).

Nota-se a necessidade de pequenas quantidades de calor para ser adicionado ou retirado durante todo o processo visto que a escala se encontra em quilowatts de energia, exceto a operação com razão de refluxo no valor de 10,0 (Figura 15D) que necessita da adição de 3 MW de energia nos momentos iniciais de operação.

Exceto o sistema com razão de refluxo 10 (Figura 15D), todos os perfis de calor permaneceram na escala de quilowatts sendo reflexo de se iniciar a simulação na condição de refluxo total não computando a energia necessária para aquecer o meio reacional até a

temperatura de reação. Entretanto, ao se aumentar a razão de refluxo, maior se torna a vazão de líquido que retorna ao meio reacional e maior se torna a energia necessária para manter o reator na temperatura de reação como se pode observar no sistema com maior razão de refluxo expondo um perfil de calor na escala de megawatts.

**Figura 15: Perfil do calor adicionado e retirado do reator e da temperatura do reator para o processo com coluna de destilação.** A curva tracejada corresponde ao perfil de temperatura enquanto a curva contínua corresponde ao perfil do calor. A – Operação com razão de refluxo no valor de 3,5 e com diâmetro da coluna de 8 in. B – Operação com razão de refluxo no valor de 3,5 e com diâmetro da coluna de 12 in. C – Operação com razão de refluxo no valor de 5,0 e com diâmetro da coluna de 12 in. D – Operação com razão de refluxo no valor de 10,0 e com diâmetro da coluna de 12 in.



Fonte: Autoria Própria

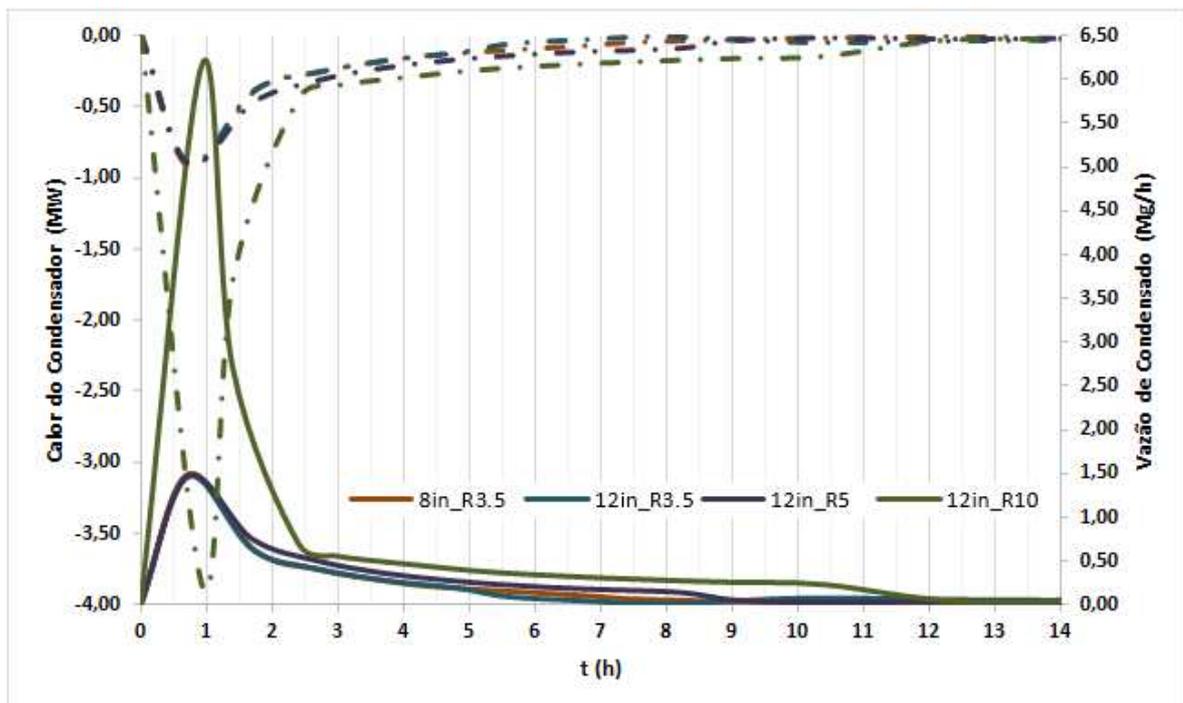
Além da operação de maior razão de refluxo necessitar de maior taxa de calor para manter o reator na temperatura de operação, ela também necessita da maior taxa de retirada de calor pelo condensador (Figura 16). Observa-se que entre as operações com razão de refluxo menores, o condensador necessitou de no máximo 1 MW de remoção de energia enquanto na razão de 10 necessitou-se de aproximadamente 4 MW.

Concomitantemente, a operação com maior razão de refluxo apresentou o maior pico de vazão de condensado alcançando 6 ton/h em aproximadamente uma hora de operação (Figura 16) enquanto as demais operações não passaram de 1,5 ton/h de vazão.

Portanto, pode-se observar que razões de refluxo maiores levam a sistemas com maiores gastos energéticos que refletem diretamente nos custos de operação e construção.

Não se observou diferença discrepante entre os sistemas com razão de refluxo até 5, sendo este o sistema com maior fração de água no destilado (Figura 17)

**Figura 16: Perfil do calor retirado do condensador e da vazão de condensado.** As curvas contínuas correspondem ao perfil de vazão de condensado enquanto as curvas tracejadas correspondem ao perfil de calor. As curvas em laranja correspondem à operação com razão de refluxo no valor de 3,5 e com diâmetro da coluna de 8 in; as curvas em azul correspondem à operação com razão de refluxo no valor de 3,5 e com diâmetro da coluna de 12 in; as curvas em roxo correspondem à operação com razão de refluxo no valor de 5,0 e com diâmetro da coluna de 12 in; as curvas em verde correspondem à operação com razão de refluxo no valor de 10,0 e com diâmetro da coluna de 12 in.



Fonte: Autoria Própria

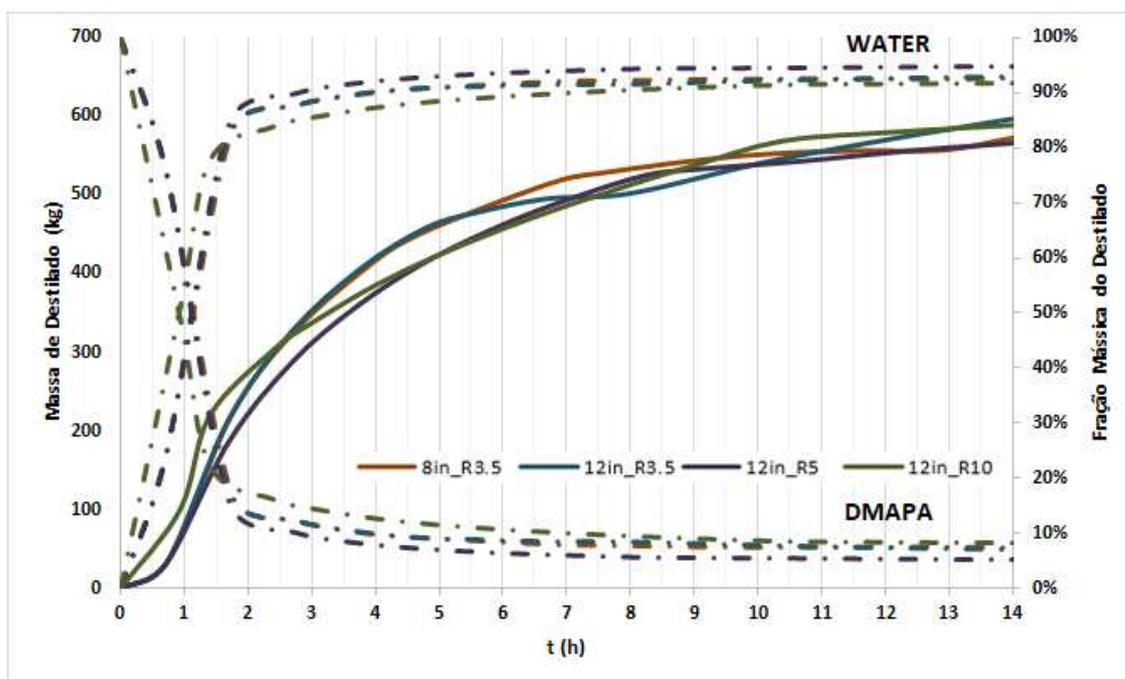
No que se refere à produção e composição de destilado por essas quatro diferentes operações, pode-se identificar que não há diferença significativa entre os sistemas de mesma razão de refluxo e diâmetros de coluna diferentes (Figura 17) sendo preferível a configuração com 12 in de diâmetro por questões de construção desejadas pela Capuani do Brasil®.

A operação com razão de refluxo no valor de 5,0 e diâmetro da coluna de 12 in apresentou o destilado mais concentrado em água alcançando valores próximos de 95% enquanto os demais não ultrapassaram 92% incluindo a operação com maior razão de refluxo (Figura 17).

Além disso, todas as operações produziram quantidades de destilado que estiveram entre 500 kg e 600 kg enquanto os perfis de fração mássica do destilado sugerem rapidez para

se alcançar composições elevadas de água, por volta de 2 horas de operação já se encontra um destilado composto por 90% de água (Figura 17).

**Figura 17: Perfil da composição e da massa acumulada do destilado.** As curvas tracejadas correspondem ao perfil de fração mássica do destilado enquanto as curvas contínuas correspondem ao perfil de massa acumulada de destilado. As curvas em laranja correspondem à operação com razão de refluxo no valor de 3,5 e com diâmetro da coluna de 8 in; as curvas em azul correspondem à operação com razão de refluxo no valor de 3,5 e com diâmetro da coluna de 12 in; as curvas em roxo correspondem à operação com razão de refluxo no valor de 5,0 e com diâmetro da coluna de 12 in; as curvas em verde correspondem à operação com razão de refluxo no valor de 10,0 e com diâmetro da coluna de 12 in.



Fonte: Autoria Própria

Para fins de comparação, foram listados os principais resultados obtidos após 14 horas de operação da simulação sem coluna de destilação (*RBatch*) frente os resultados da melhor operação com coluna de destilação (*BacthSep*), razão de refluxo no valor de 5,0 e 12 in de diâmetro da coluna (Tabela 16).

Observa-se um aumento na conversão de DMAPA em amidoamina e uma redução de sua presença no destilado no sistema com coluna de destilação. Com relação ao meio reacional, nota-se um aumento de aproximadamente 5% na fração mássica do produto desejado e, com relação ao destilado, nota-se uma grande redução na quantidade de DMAPA sendo recuperado aproximadamente 570 kg e obtendo-se uma fração mássica de água maior que 94%.

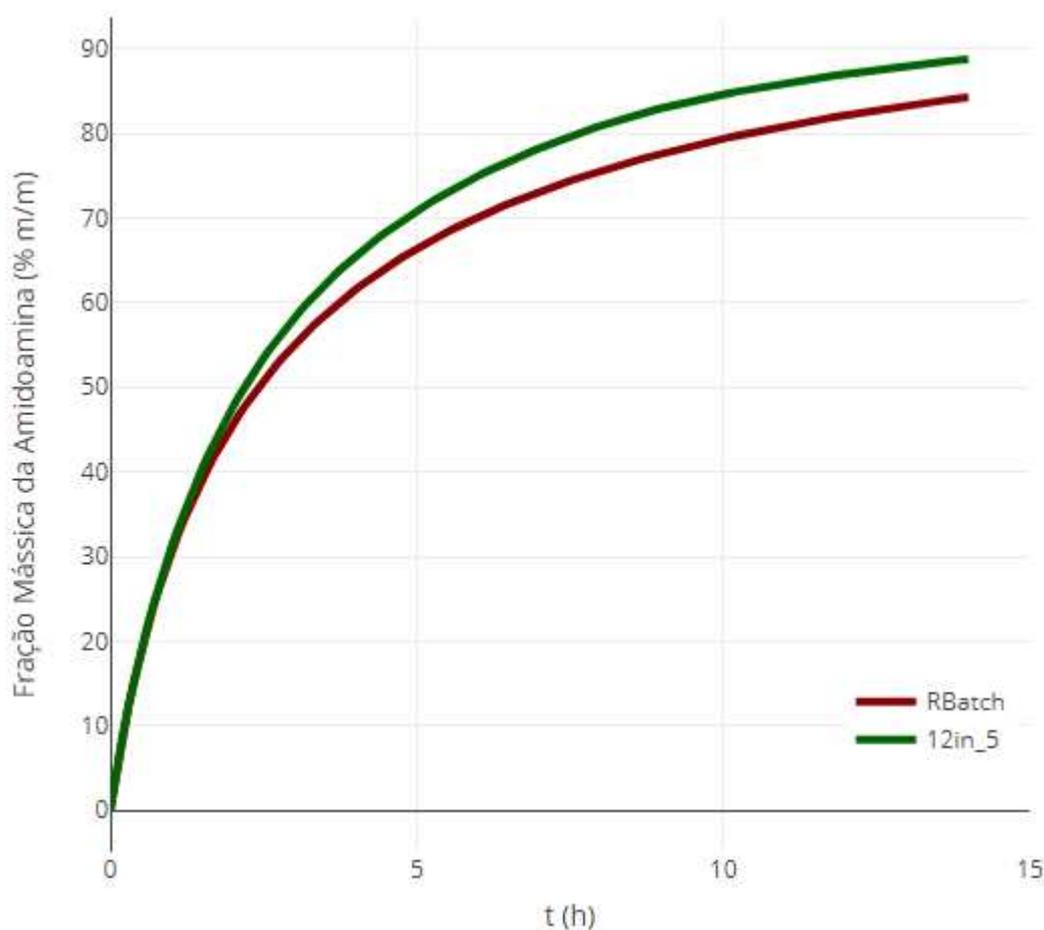
**Tabela 16: Principais resultados da simulação sem coluna e da melhor operação com coluna de destilação (razão de refluxo no valor de 5,0 e 12 in de diâmetro da coluna) após 14 horas de reação.** A fração mássica da amidoamina (AMIDEPAL) corresponde ao conteúdo do meio reacional enquanto as demais informações correspondem a valores do destilado.

Simulação	$W_{(AMIDEPAL)}$	$m_V$ (kg)	$W_{(WATER)}$	$W_{(DMAPA)}$	$m_V(DMAPA)$
Com coluna	88,95%	566,72	94,71%	5,29%	29,98
Sem coluna	84,29%	1333,17	54,92%	45,08%	601,02

Fonte: Autoria Própria

Além disso, pode-se observar um aumento da velocidade de reação através do perfil de formação da amidoamina (Figura 18) entre o sistema com coluna de destilação frente ao sistema sem coluna. A diferença começa a ser perceptível após 2,5 horas, aproximadamente, sendo que o sistema com coluna alcança 80% de produto em 7,5 horas enquanto o sistema sem coluna demora 10 horas para obter a mesma produção.

**Figura 18: Perfil da produção de Palmitoamidopropil Dimetilamina.** A curva em vermelho corresponde ao sistema sem coluna de destilação enquanto a curva em verde corresponde ao sistema com coluna.



Fonte: Autoria Própria

## 5. CONCLUSÃO

A variação de entalpia padrão de formação da Palmitoamidopropil Dimetilamina (*N*-[3-(*Dimethylamino*)propyl] hexadecanamide), parâmetro não encontrado na literatura e necessário para a simulação, foi determinado experimentalmente resultando em -709,85 kJ/mol com desvio padrão de 9,17. Tal valor foi obtido pela determinação da variação de entalpia da reação a 100 °C que se aproximou do valor da reação de amidação entre ácido acético e amônia utilizado como referência.

O aprimoramento do valor da entalpia padrão da amidoamina se apresenta como um grande desafio, pois a reação se processa muito lentamente a 25 °C levando a grandes desvios na determinação do seu grau de avanço e inexatidão da variação de entalpia padrão da reação configurando-a como endotérmica. Assim, seria interessante o desenvolvimento de catalisadores que possam ser utilizados nesta temperatura possibilitando incremento no grau de avanço que, provavelmente, implicará em valores mais precisos e exatos da entalpia padrão.

No que se refere à análise do equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema binário DMAPA e água identificou-se ausência de azeótropo e utilizou-se dos parâmetros binários de interação determinados pelo método R-PCES do *Aspen Plus*<sup>®</sup> na simulação visto que este apresentou o melhor ajuste com os dados experimentais. Além disso, identificou-se que este sistema apresenta um desvio negativo da Lei de Raoult mostrando que as relações intermoleculares entre moléculas diferentes são mais expressivas que as de moléculas iguais.

As configurações inseridas no *software Aspen Plus*<sup>®</sup> foram validadas através da comparação dos valores de fração mássica de ácido palmítico determinadas pelo programa e pela ficha de acompanhamento da Capuani do Brasil<sup>®</sup> em tempos iguais que mostrou não haver diferenças significativas entre essas categorias indicando que a simulação representa com confiança a realidade.

Com relação à análise de diferentes colunas de destilação, não se identificaram diferenças significativas entre a utilização de uma coluna com 8 in de diâmetro ou 12 in de diâmetro sendo preferível a utilização da última por questões padrões de construção pela Capuani do Brasil.

Entre as razões de refluxo testadas, identificou-se que a de valor 5,0 apresentou melhor desempenho no consumo de energia e refino do destilado. Contrariamente ao senso comum, a ideia de que o aumento da razão de refluxo levaria ao aumento do refino de destilado não é verdadeira, pois se identificou redução da fração mássica de água entre a razão

de 5,0 para a razão de 10,0 sendo que a última apresentou um consumo exorbitante de energia tanto para manter o reator entre 155 °C e 165 °C quanto para condensar os vapores produzidos durante a reação.

O sistema com coluna de destilação apresentou vários benefícios frente o sistema sem coluna de destilação, houve incremento na quantidade de amidoamina formada, redução de aproximadamente 570 kg da quantidade perdida de DMAPA como destilado e produção de destilado com fração mássica de água próxima de 95% possibilitando seu tratamento em estação de tratamento de efluentes.

## REFERÊNCIAS

ABIHPEC. **Panorama do Setor de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos - Resultados 2021**. Disponível para download em: < <https://abihpec.org.br/publicacao/panorama-do-setor/> >. São Paulo, 2021.

ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. **AIChE Journal**, v. 21, n. 1, p. 116–128, jan. 1975. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aic.690210115>>.

BOUZINA, Z.; MOKBEL, I.; NEGADI, A.; JOSE, J.; NEGADI, L. Phase equilibrium measurements and thermodynamic modeling of aqueous solutions of polyamines CO<sub>2</sub> absorbents: 3-aminopropylmethylamine, 3-aminopropyldimethylamine and N,N-diethyl 1,3-propanediamine at temperatures from 273 K to 363 K. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 92, p. 43–54, jan. 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2015.08.023>>.

BRAGA, S.; FURTADO, V.; FURLAN, C. AVALIAÇÃO IN VITRO DA EFICÁCIA BACTERICIDA DE DESINFETANTES DE USO GERAL FRENTE A AMOSTRAS DE *Staphylococcus aureus* E *Escherichia coli*. **Revista Científica da FEPI**, v. 3, n. 4, 2010. Disponível em: <<http://www.fepi.br/revista/index.php/revista/article/viewFile/24/22>>.

BRUNAZZI, E.; NARDINI, G.; PAGLIANTI, A.; PETARCA, L. Interfacial area of mellapak packing: Absorption of 1,1,1-trichloroethane by Genosorb 300. **Chemical Engineering & Technology**, v. 18, n. 4, p. 248–255, 1995.

BUREŠ, F. Quaternary Ammonium Compounds: Simple in Structure, Complex in Application. **Topics in Current Chemistry**, v. 377, n. 3, p. 1–21, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s41061-019-0239-2>>.

CALDAS, J. N. et al. **Internos de Torres: Pratos e Recheios**. Rio de Janeiro: EdUERJ, 2003.

CLENDENNEN, S. K.; BOAZ, N. W. **Betaine Amphoteric Surfactants—Synthesis, Properties, and Applications**. Second Edi ed. [s.l.] Elsevier Inc., 2019.

CONSTANTINOU, L.; GANI, R. New group contribution method for estimating properties of pure compounds. **AIChE Journal**, v. 40, n. 10, p. 1697–1710, 1994.

COUPER, J. R. et al. **Chemical process equipment: selection and design**. Gulf professional publishing, 2005.

DALTIN, D. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**. São Paulo: Blucher, 2011.

DOMINGO, X.; PHILLIPS, B. M.; LEAL, J. S.; GARCIA, T.; GARBAYO, A. Sodium lauryl sulphate/amphoteric surfactant interactions: selective diffusion through a collagen film. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 13, n. 5, p. 263–276, out. 1991. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1111/j.1467-2494.1991.tb00566.x>>.

EIDE-HAUGMO, I.; BRAKSTAD, O. G.; HOFF, K. A.; SØRHEIM, K. R.; DA SILVA, E. F.; SVENDSEN, H. F. Environmental Impact of Amines. *Energy Procedia*, v. 1, n. 1, p. 1297–1304, Feb. 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.170>>.

FABOZZI, A.; VITIELLO, R.; RUSSO KRAUSS, I.; IULIANO, M.; DE TOMMASO, G.; AMORESANO, A.; PINTO, G.; PADUANO, L.; JONES, C.; DI SERIO, M.; D'ERRICO, G. Synthesis, Surface Properties, and Self-Aggregation Behavior of a Branched N , N - Dimethylalkylamine Oxide Surfactant. ***Journal of Surfactants and Detergents***, v. 22, n. 1, p. 115–124, jan. 2019. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/jsde.12205>>.

FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. ***AIChE Journal***, v. 21, n. 6, p. 1086–1099, nov. 1975. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aic.690210607>>.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport processes and separation process principles (includes unit operations)**. 4th. ed. New Jersey: Prentice Hall, 2003.

HANSEN, H. K.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A.; SCHILLER, M.; GMEHLING, J. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 5. Revision and extension. ***Industrial & Engineering Chemistry Research***, v. 30, n. 10, p. 2352–2355, 1 out. 1991. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie00058a017>>.

HERRWERTH, S.; LEIDREITER, H.; WENK, H. H.; FARWICK, M.; ULRICH-BREHM, I.; GRÜNING, B. Highly Concentrated Cocamidopropyl Betaine – The Latest Developments for Improved Sustainability and Enhanced Skin Care. ***Tenside Surfactants Detergents***, v. 45, n. 6, p. 304–308, nov. 2008. Disponível em: <<http://www.hanser-elibrary.com/doi/abs/10.3139/113.100387>>.

JOBACK, K. G.; REID, R. C. Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions. ***Chemical Engineering Communications***, v. 57, n. 1–6, p. 233–243, 1987.

KARAMOV, E. V.; LARICHEV, V. F.; KORNILAEVA, G. V.; FEDYAKINA, I. T.; TURGIEV, A. S.; SHIBAEV, A. V.; MOLCHANOV, V. S.; PHILIPPOVA, O. E.; KHOKHLOV, A. R. Cationic Surfactants as Disinfectants against SARS-CoV-2. ***International Journal of Molecular Sciences***, v. 23, n. 12, p. 6645, 2022.

KELLER, T. **Chapter 8 - Reactive Distillation**. [s.l.] Elsevier Inc., 2014.

KOGAWA, A. C.; CERNIC, B. G.; DO COUTO, L. G. D.; SALGADO, H. R. N. Synthetic detergents: 100 years of history. ***Saudi Pharmaceutical Journal***, v. 25, n. 6, p. 934–938, set. 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jsps.2017.02.006>>.

KORETSKY, M. D. **Termodinâmica para engenharia química**. 1. ed. Rio de Janeiro: Editora eletrônica ALSAN, 2007.

LIU, C. T.; LINDSAY, W. T. Vapor Pressure of D2O from 106 to 300° C. ***Journal of Chemical and Engineering Data***, v. 15, n. 4, p. 510–513, 1970.

MARQUEZ-RUIZ, A.; MÉNDEZ-BLANCO, C. S.; ÖZKAN, L. Modeling of reactive batch distillation processes for control. ***Computers & Chemical Engineering***, v. 121, p. 86–98, fev. 2019. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0098135418305040>>.

MITTAL, K. L., **Solution Chemistry of Surfactants**, v. 1, 1<sup>a</sup> Ed., New York, Plenum Press, 1979.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 8th ed. New York: McGraw-Hill, 1997.

SCHPIGEL, L.; MEIER, W. Performance characteristics of various types of MELLAPAK packings (productivity, pressure differential, and deficiency). **Chemical and Petroleum Engineering**, v. 30, n. 3, p. 118–125, 1994.

SINGH, S. K.; BAJPAI, M.; TYAGI, V. K. Amine Oxides: A Review. **Journal of Oleo Science**, v. 55, n. 3, p. 99–119, 2006. Disponível em: <<http://joi.jlc.jst.go.jp/JST.JSTAGE/jos/55.99?from=CrossRef>>.

SULZER. **Structured Packings: Energy-efficient, innovative & profitable**. Disponível para download em: <<https://www.sulzer.com/en/products/separation-technology/structured-packings>>.

WANG, X.; SHANG, X.; LIU, P.; XIE, F.; XIAO, T.; SONG, S.; GONG, Z. Kinetic Modeling of Palmitamidopropyl Betaine Synthesis. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 21, n. 5, p. 647–655, 2018.

WOZNY, G.; LI, P. Optimisation and Experimental Verification of Startup Policies for Distillation Columns. **Computers & Chemical Engineering**, v. 28, n. 1–2, p. 253–265, Jan. 2004. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0098135403001819>>.