

UNIVERSIDADE DO ESTADO DO AMAZONAS – UEA
ESCOLA SUPERIOR DE TECNOLOGIA – EST
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

CAYO HENRIQUE TOLEDO VASCONCELOS

ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DE SAPONIFICAÇÃO DO
ACETATO DE ETILA EM REATOR BATELADA

MANAUS

2023

CAYO HENRIQUE TOLEDO VASCONCELOS

**ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DE SAPONIFICAÇÃO DO
ACETATO DE ETILA EM REATOR BATELADA**

**Monografia apresentada ao Curso de Graduação
em Engenharia Química da Escola Superior de
Tecnologia da Universidade do Estado do
Amazonas, para obtenção do título de Bacharel
em Engenharia Química.**

Orientador: Prof. Dr. Clairon Lima Pinheiro

MANAUS

2023

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Sistema Integrado de Bibliotecas da Universidade do Estado do Amazonas.

T649ee Vasconcelos, Cayo Henrique Toledo
Estudo Cinético da Reação de Saponificação do Acetato de Etila / Cayo Henrique Toledo Vasconcelos. Manaus : [s.n], 2023.
121 f.: color.; 30 cm.

TCC - Graduação em Engenharia Química -
Universidade do Estado do Amazonas, Manaus, 2023.
Inclui bibliografia
Orientador: Pinheiro, Clairon Lima

1. Práticas de engenharia das reações químicas. 2. Reator descontínuo. 3. Parâmetros cinéticos. I. Pinheiro, Clairon Lima (Orient.). II. Universidade do Estado do Amazonas. III. Estudo Cinético da Reação de Saponificação do Acetato de Etila

Elaborado por Jeane Macelino Galves - CRB-11/463

CAYO HENRIQUE TOLEDO VASCONCELOS


**ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DE SAPONIFICAÇÃO DO ACETATO
DE ETILA EM REATOR BATELADA**

**Monografia de Conclusão de Curso para obtenção do título de Engenheiro, Habilitação em
Engenharia Química – Escola Superior de Tecnologia, Universidade do Estado do
Amazonas**

Banca Examinadora:



.....
Prof. Dr. Clairon Lima Pinheiro – Orientador

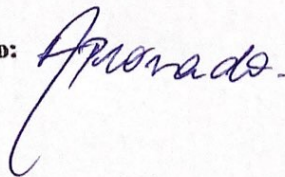


.....
Prof. Dr. Douglas Alberto Rocha de Castro – CEULM/ULBRA



.....
Profa. Dra. Elinéia Castro Costa – UEA

Conceito:



Manaus, 20 de março de 2023.

DEDICATÓRIA

Aos meus familiares, que sempre me apoiaram.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus pelo dom da vida, por ter concedido saúde a mim e aos meus familiares durante todo esse período, permitindo com que eu pudesse acordar todos os dias e ir em busca de meus objetivos.

Aos meus pais, Dilton e Keyla e à minha avó Mirlene, obrigado por todo o sacrifício feito para proporcionar uma educação de qualidade a mim e aos meus irmãos. Saibam que essa conquista é de vocês também.

À minha bisavó Maria Thereza (*In Memoriam*) por ter me ensinado a tabuada, foi de grande valia nessa jornada.

Aos meus irmãos, Pedro e Larah, obrigado pelo suporte que me deram e pela paciência que tiveram comigo nos dias difíceis. Pedro, obrigado pelas risadas compartilhadas durante essa etapa. Larah, obrigado pelas revisões feitas nos meus trabalhos durante a graduação, inclusive nesse aqui. Vocês são os melhores irmãos que alguém poderia ter.

Aos amigos que fiz na faculdade, obrigado por vivenciarem esta etapa comigo, em especial à turma do “*blu*”: Antônio, Bia, Thaysa, Guilherme, Laura e Laís, sem vocês essa jornada teria sido muito mais árdua.

Ao corpo docente do curso de engenharia química da UEA: Clairon, Cláudia, Patrícia Hidalgo, Elinéia, Ricardo, Ellen, Kiki, Regina, Jefferson, Érica, Welisson (*In Memoriam*), Patrícia Melchionna e Sérgio, obrigado pela dedicação ao ensino.

Ao meu orientador, professor Clairon e ao meu coorientador durante a iniciação científica, professor Bayardo, obrigado pela paciência e pelos ensinamentos compartilhados na área de cinética química e reatores químicos.

À Lorhana e ao Matheus, “meus calouros” que muito me auxiliaram durante a condução dos experimentos deste trabalho, espero que tenham aprendido algo durante esse período.

À técnica de laboratório Sara, pelos reagentes, vidrarias e equipamentos disponibilizados para que este trabalho pudesse ser realizado.

Aos meus colegas de trabalho da Essilor da Amazônia, obrigado pelo suporte nessa reta final.

À Escola Superior de Tecnologia da Universidade do Estado do Amazonas pela estrutura disponibilizada para que este trabalho fosse realizado.

RESUMO

A utilização de metodologias práticas como ferramenta de ensino viabiliza o contato do aluno com fenômenos físico-químicos, permitindo com que limites teóricos sejam confrontados, promovendo assim o desenvolvimento da capacidade analítica para solucionar problemas. O ensino tradicional de engenharia das reações químicas está pautado na exposição à conceitos, teorias e equações, sem que haja um contato suficiente com metodologias práticas capazes de promover o pensamento crítico do corpo discente. Diante do exposto, o presente trabalho teve como objetivo a determinação experimental dos parâmetros cinéticos da reação de saponificação do acetato de etila na presença de hidróxido de sódio, utilizando para isso o reator batelada de uma unidade de reatores químicos disponibilizada pelo laboratório de engenharia química da Universidade do Estado do Amazonas. Além disso, objetivou-se também a elaboração de um roteiro de aulas práticas a fim de que demais discentes do curso de engenharia química possam usufruir durante as aulas de cinética química e reatores químicos homogêneos. Os parâmetros cinéticos determinados foram: ordens parciais e global, energia de ativação e fator de frequência. A propriedade físico-química utilizada para o monitoramento da reação foi a condutividade. Para a determinação dos parâmetros supracitados fez-se uso tanto do método diferencial quanto do método integral para a aquisição de dados cinéticos. Foram realizados 3 ensaios com a concentração de acetato de etila a 0,3 mol/L, estando esta três vezes superior à de hidróxido de sódio: 0,1 mol/L. Em seguida, foram realizados outros três ensaios nas condições inversas: acetato de etila a 0,1 mol/L e hidróxido de sódio a 0,3 mol/L. Comprovou-se experimentalmente que a reação de saponificação do acetato de etila na presença de hidróxido de sódio é de ordem global 2, com ordem parcial igual a 1 para cada um dos reagentes, conforme sugere a literatura. Para a obtenção dos parâmetros cinéticos dependentes da temperatura a reação foi conduzida com os reagentes alimentados em proporções estequiométricas, ambos a 0,1 mol/L em 4 faixas de temperatura: 26,7 °C, 32,4 °C, 35 °C, e 41,6 °C. Para cada faixa foram conduzidos três ensaios. O valor obtido para a energia de ativação foi de 31,0562 kJ.mol⁻¹, estando este razoavelmente próximo dos valores reportados pela literatura. Já para o fator de frequência, o valor obtido foi de 6,0415 x 10⁴ L. mol⁻¹.s⁻¹, distanciando-se dos valores reportados na literatura. Todavia, a unidade de reatores químicos e o reator batelada utilizados mostraram-se úteis para a avaliação da cinética de reações químicas homogêneas e, conseqüentemente, para o ensino prático da engenharia das reações químicas.

Palavras-chave: Práticas de engenharia das reações químicas, Reator descontínuo, Parâmetros cinéticos.

ABSTRACT

The use of practical methodologies as a teaching tool allows students to have contact with physical-chemical phenomena, enabling theoretical limits to be confronted and promoting the development of analytical skills to solve problems. The traditional teaching of chemical reaction engineering is based on the exposition of concepts, theories, and equations without sufficient contact with practical methodologies capable of promoting critical thinking among students. Given this, the present study aimed to experimentally determine the kinetic parameters of the saponification reaction of ethyl acetate in the presence of sodium hydroxide, using the batch reactor of a chemical reactor unit made available by the chemical engineering laboratory of the Universidade do Estado do Amazonas. Additionally, the objective was to develop a practical lesson plan so that other chemical engineering students can benefit from it during chemical kinetics and homogeneous chemical reactors classes. The kinetic parameters determined were partial and global orders, activation energy, and frequency factor. The physical-chemical property used to monitor the reaction was conductivity. Both the differential and integral methods were used to acquire kinetic data. Three experiments were carried out with the concentration of ethyl acetate at 0.3 mol/L, three times higher than that of sodium hydroxide: 0.1 mol/L. Then, three other experiments were performed under the inverse conditions: ethyl acetate at 0.1 mol/L and sodium hydroxide at 0.3 mol/L. It was experimentally proven that the saponification reaction of ethyl acetate in the presence of sodium hydroxide is of global order 2, with a partial order of 1 for each of the reactants, as suggested by the literature. To obtain the temperature-dependent kinetic parameters, the reaction was carried out with stoichiometrically fed reactants, both at 0.1 mol/L, at four temperature ranges: 26.7 °C, 32.4 °C, 35 °C, and 41.6 °C. Three experiments were conducted for each range. The obtained value for the activation energy was 31.0562 kJ.mol⁻¹, reasonably close to the values reported in the literature. However, the obtained value for the frequency factor was 6.0415 x 10⁴ L.mol⁻¹.s⁻¹, differing from the values reported in the literature. Nevertheless, the chemical reactor unit and the batch reactor used proved to be useful for evaluating the kinetics of homogeneous chemical reactions and, consequently, for the practical teaching of chemical reaction engineering.

Keywords: Chemical reaction engineering practices, Batch reactor, Kinetic parameters.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Tópicos contemplados na ementa de engenharia química.....	20
Figura 2 - Tempo médio da aula dedicado por atividade	21
Figura 3 - Número de mols ao longo da reação química.....	26
Figura 4 - Balanço molar no volume de controle	27
Figura 5 - Reator batelada com agitador mecânico	37
Figura 6 - Reator em batelada.....	38
Figura 7 - Ataque nucleofílico do íon hidroxila	40
Figura 8 - Expelição do íon alcóxido.....	40
Figura 9 - Transferência de prótons e finalização da reação	41
Figura 10 - Unidade de operação com reator batelada acoplado.....	43
Figura 11 - Reator descontínuo CR3/EV.....	44
Figura 12 - Agitador de turbina de pás retas verticais.....	45
Figura 13 - Calibração do agitador	45
Figura 14 - Curva analítica - Agitador.....	46
Figura 15 - Condutivímetro microprocessado	47
Figura 16 - Balança analítica	48
Figura 17 - Fluxograma de preparo dos reagentes	49
Figura 18 - Preparo das soluções de acetato de etila	53
Figura 19 - Metodologia para a realização dos experimentos	54
Figura 20 - Preparo da unidade de serviço	55
Figura 21 - Perfil de Concentração (mol/L) vs. Tempo (s) – Experimento A1.....	62
Figura 22 - Perfil de Concentração (mol/L) vs. Tempo (s) – Experimento A2.....	62
Figura 23 - Perfil de Concentração (mol/L) vs. Tempo (s) – Experimento A3.....	63
Figura 24 - $\ln(-dC_A/dt)$ vs. $\ln(C_A)$ – Experimento A1	64
Figura 25 - $\ln(-dC_A/dt)$ vs. $\ln(C_A)$ – Experimento A2.....	64
Figura 26 - $\ln(-dC_A/dt)$ vs. $\ln(C_A)$ – Experimento A3.....	65
Figura 27 - Comparativo com a literatura - Experimento A.....	66
Figura 28 - Perfil de Concentração (mol/L) vs. Tempo (s) – Experimento B1.....	67
Figura 29 - Perfil de Concentração (mol/L) vs. Tempo (s) – Experimento B2.....	68
Figura 30 - Perfil de Concentração (mol/L) vs. Tempo (s) – Experimento B3.....	68
Figura 31 - $\ln(-dC_A/dt)$ vs. $\ln(C_B)$ – Experimento B1	69
Figura 32 - $\ln(-dC_A/dt)$ vs. $\ln(C_B)$ – Experimento B2	69

Figura 33 - $\ln(-dC_A/dt)$ vs. $\ln(C_B)$ – Experimento B3	70
Figura 34 - Comparativo com a literatura - Experimento B.....	71
Figura 35 - $1/C_A$ vs. t - Experimento C-I – Ensaio 1	72
Figura 36 - $1/C_A$ vs. t - Experimento C-I – Ensaio 2.....	73
Figura 37 - $1/C_A$ vs. t - Experimento C-I – Ensaio 3.....	73
Figura 38 - $1/C_A$ vs. t - Experimento C-II – Ensaio 1.....	74
Figura 39 - $1/C_A$ vs. t - Experimento C-II – Ensaio 2.....	74
Figura 40 - $1/C_A$ vs. t - Experimento C-II – Ensaio 3.....	74
Figura 41 - $1/C_A$ vs. t - Experimento C-III – Ensaio 1	75
Figura 42 - $1/C_A$ vs. t - Experimento C-III – Ensaio 2	75
Figura 43 - $1/C_A$ vs. t - Experimento C-III – Ensaio 3	76
Figura 44 - $1/C_A$ vs. t - Experimento C-IV – Ensaio 1	76
Figura 45 - $1/C_A$ vs. t - Experimento C-IV – Ensaio 2.....	77
Figura 46 - $1/C_A$ vs. t - Experimento C-IV – Ensaio 3.....	77
Figura 47 - $\ln(k)$ vs. $1/T$ (K^{-1}).....	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tabela estequiométrica para reatores em batelada	39
Tabela 2 – Estado da arte – Parâmetros cinéticos	42
Tabela 3 - Calibração do agitador do reator batelada.....	46
Tabela 4 - Padronização do hidróxido de sódio	50
Tabela 5 - Especificações para o Experimento A.....	54
Tabela 6 - Massas e volumes utilizados para o Experimento A.....	56
Tabela 7 - Especificações para o Experimento B	56
Tabela 8 - Massas e volumes utilizados para o Experimento B	57
Tabela 9 - Especificações para o Experimento C	58
Tabela 10 - Massas e volumes utilizados para o Experimento C	58
Tabela 11 - Compilação de resultados - Experimento A.....	65
Tabela 13 - Compilação de resultados - Experimento B.....	70
Tabela 15 - Resultados do Experimento C – k, R ² e Conversão	77
Tabela 15 - Resultados do Experimento C – k, R ² e Conversão (continuação)	78
Tabela 16 - Comparativo com a literatura - Experimento C - Constante Específica da Taxa..	79
Tabela 17 - Comparativo com a literatura (Estrutura, Aquecimento e Mistura).....	80
Tabela 18 - Comparativo com a literatura - Experimento C - E _A e A.....	81

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

α	Ordem parcial em relação ao reagente A
α_i	Ordem parcial em relação ao reagente i
β	Ordem parcial em relação ao reagente B
λ_0	Condutividade no instante $t = 0$ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
λ_t	Condutividade no instante t ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
λ_∞	Condutividade no instante $t = \infty$ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
λ_i	Condutividade da espécie i ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
ξ	Grau de avanço da reação química
ξ_∞	Grau de avanço da reação química no instante $t = \infty$
τ	Título ou percentual mássico (%)
Δt	Variação de tempo (s)
ΔV	Variação de volume
A	Fator pré-exponencial ou fator de frequência
a_i	Coefficiente angular da espécie i
AIChE	Instituto Americano de Engenheiros Químicos (<i>American Institute of Chemical Engineers</i>)
AISI	Instituto Americano de Ferro e Aço (<i>American Iron and Steel Institute</i>)
b_i	Coefficiente linear da espécie i
C_i	Concentração molar da espécie química i (mol/L)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Etanol
$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$	Fenolftaleína
CH_3COO^-	Íon Acetato
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	Acetato de Etila
CSTR	Reator Contínuo com Agitação (<i>Continuous Stirred Tank Reactor</i>)
d	Densidade (g/L)
dN_A	Variação infinitesimal do número de mols do reagente A (mols)
dt	Variação infinitesimal do tempo (s)

dV	Varição infinitesimal de volume
E _A	Energia de ativação (kJ/mol)
F _C	Fator de correção
F _{j0}	Vazão Molar da espécie química i no instante t = 0 (mol/s)
F _j	Vazão Molar da espécie química i (mol/s)
G _j	Velocidade de geração da espécie j
H ₂ C ₂ O ₄ .2H ₂ O	Ácido oxálico diidratado
H ₂ O	Água
IHM	Interface Homem-Máquina
k	Constante específica da taxa da reação química
M _f	Concentração final (mol/L)
M _i	Concentração inicial (mol/L)
MM	Massa molecular (g/mol)
n	Ordem global de reação
Na ⁺	Íon sódio
Na ₂ C ₂ O ₄	Oxalato de sódio
Na ₂ CO ₃	Carbonato de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
N _i	Número de mols da espécie “i” (mols)
OH ⁻	Íon hidroxila
PFR	Reator de Escoamento Empistonado (<i>Plug Flow Reactor</i>)
R	Constante universal dos gases (8,314462 J/mol.K)
R ²	Coeficiente de determinação
r _i	Taxa da reação química da espécie i
STR	Reator de Tanque Agitado (<i>Stirred Tank Reactor</i>)
T	Temperatura do sistema reacional (°C ou K)
t	Tempo (s)
V	Volume (L)
V _f	Volume final (L)

V_i	Volume inicial (L)
ν_i	Coefficiente estequiométrico da espécie i
X_i	Conversão em termos do reagente i (%)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
2 REVISÃO DE LITERATURA	17
2.1 O PROCESSO DE APRENDIZAGEM ATRAVÉS DE EXPERIMENTOS	17
2.1.1 O Processo de Aprendizagem Experimental em Engenharia Química	17
2.1.2 O Ensino de Engenharia das Reações Químicas.....	19
2.2 ENGENHARIA DAS REAÇÕES QUÍMICAS	21
2.2.1 Reações Químicas	21
2.2.2 Cinética Química	23
2.2.3 Reatores Químicos.....	35
2.3 REAÇÕES DE SAPONIFICAÇÃO.....	39
2.3.1 Reação de Saponificação do Acetato de Etila	39
3 MATERIAL E MÉTODOS	43
3.1 EQUIPAMENTOS	43
3.1.1 Unidade de Serviço	43
3.1.2 Reator Batelada	44
3.1.3 Condutivímetro Microprocessado.....	47
3.1.4 Balança Analítica Digital	48
3.2 PREPARO DOS REAGENTES	48
3.2.1 Hidróxido de Sódio	49
3.2.2 Acetato de Etila.....	51
3.3 CONDUÇÃO DOS EXPERIMENTOS	53
3.3.1 Experimento A: Determinação da Ordem em Relação ao Hidróxido de Sódio.....	54
3.3.2 Experimento B: Determinação da Ordem em Relação ao Acetato de Etila.....	56
3.3.3 Experimento C: Determinação dos Parâmetros Dependentes da Temperatura	58
3.4 ELABORAÇÃO DO ROTEIRO DE AULAS PRÁTICAS	59
4 RESULTADO E DISCUSSÃO	61
4.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO – EXPERIMENTO A	61
4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO – EXPERIMENTO B.....	66
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO – EXPERIMENTO C.....	72
5 CONCLUSÕES.....	83
6 PERSPECTIVAS	84
REFERÊNCIAS.....	85

APÊNDICE A – Tabelas do Experimento A.....	88
APÊNDICE B – Tabelas do Experimento B	91
APÊNDICE C – Tabelas do Experimento C.....	94
APÊNDICE D – Roteiro de Aula Prática.....	106

1 INTRODUÇÃO

O processo de aprendizagem de uma nova área do conhecimento durante a graduação em engenharia química é extremamente complexo, faz-se necessário que os interesses dos estudantes, os conceitos da disciplina em questão e as expectativas dos docentes estejam alinhados de modo que o êxito seja alcançado. Uma das alternativas empregadas de modo a viabilizar tal relação tem sido o uso de experimentos práticos como ferramenta de ensino, permitindo com que os alunos vivenciem problemas cada vez mais próximos do mercado de trabalho, moldando assim um novo perfil profissional orientado às demandas da atualidade. (ZANROSSO, LIMA, et al., 2017)

Cinética química e engenharia das reações químicas constituem disciplinas essenciais e inerentes à formação de um engenheiro químico. A cinética química visa estudar a velocidade com que as transformações químicas ocorrem ao nosso redor, vislumbrando também quais os fatores que interferem diretamente na taxa de uma reação química. Já a engenharia das reações químicas visa englobar os conhecimentos provenientes da cinética nos equipamentos, também chamados de reatores químicos, que irão receber os materiais envolvidos nas reações químicas, rearranjos estruturais através dos quais novos compostos serão formados. (LEVENSPIEL, 2000)

De posse dos dados cinéticos de uma reação química, tais como a constante da taxa e a energia de ativação, é possível encontrar com base nas equações de desempenho, qual o volume de um determinado reator químico a fim de que uma conversão alvo seja atingida. Porém, o contrário também é possível, isto é, sabendo-se o volume de um reator é possível, com base em experimentos, determinar os parâmetros cinéticos de uma reação química que seja compatível. (FOGLER, 2009)

Uma problemática enfrentada no ensino das disciplinas supracitadas consiste no ensino através de experimentos, um impasse enfrentado por algumas universidades por fatores como: carga horária dedicada ao ensino prático enxuta e deficiências estruturais no tocante à equipamentos que possam refletir os conceitos teóricos aprendidos em sala de aula. O tempo dedicado ao ensino de cinética e engenharia das reações químicas se concentra em aulas expositivas, inviabilizando o processo de aprendizagem baseado em metodologias práticas. (FORD, BRENNAN, et al., 2021)

Os reatores químicos, equipamentos projetados especificamente para o desenvolvimento das reações químicas, classificam-se, basicamente, por suas condições de operação: contínuo, descontínuo ou semicontínuo. Para fins didáticos e até mesmo como um

ponto de partida inicial, costuma-se estudar o comportamento dos reatores ideais, reatores que atendem condições operacionais relacionadas à mistura e ao tempo de permanência no interior do equipamento. Os modelos ideais abordados na disciplina de engenharia das reações químicas são: reatores tubulares, reatores contínuos com agitação e reatores em batelada. (LEVENSPIEL, 2000)

Diante do exposto, o presente trabalho tem como objetivo geral a determinação dos parâmetros cinéticos da reação de saponificação do acetato de etila. Os objetivos específicos foram:

- i. Determinar experimentalmente a ordem de reação parcial e global para a reação do acetato de etila com hidróxido de sódio em um reator batelada em operação isotérmica;
- ii. Determinar experimentalmente os valores para a constante da taxa, energia de ativação e fator de frequência da reação entre acetato de etila e hidróxido de sódio em reator batelada;
- iii. Elaborar um roteiro de aula prática de cinética e reatores químicos homogêneos.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 O PROCESSO DE APRENDIZAGEM ATRAVÉS DE EXPERIMENTOS

O aprendizado através de experimentos consiste no processo de aprender fazendo, estabelecendo assim a relação entre a teoria e prática. A teoria é feita de conceitos que, na maioria das vezes, representam abstrações da realidade. Deste modo, promover experiências práticas permite com que os estudantes apliquem os conhecimentos adquiridos em sala de aula em situações do mundo real, reconhecendo assim o conhecimento científico presente em seu cotidiano. (ZANROSSO, LIMA, et al., 2017)

A experimentação possibilita o contato do aluno com os fenômenos físico-químicos, viabilizando assim a criação de modelos provenientes de suas observações e de seu conhecimento prévio. Entretanto, é esperado que durante uma abordagem prática, o aluno tenha seus limites teóricos confrontados, desfazendo-se assim de ideias intuitivas pautadas no senso comum. É nesse momento que habilidades como criatividade e raciocínio lógico serão estimuladas, permitindo o desenvolvimento da capacidade analítica para solucionar problemas complexos. (ZANROSSO, LIMA, et al., 2017)

O processo de aprendizagem é constituído por metodologias a partir das quais os alunos irão adquirir novas habilidades, informações ou atitudes. O desenvolvimento pessoal do aluno está diretamente associado à sua participação em atividades específicas de aprendizagem. A abordagem pedagógico-interacionista caracteriza a aprendizagem como um mecanismo de troca através do qual o sujeito interage com objetos e demais indivíduos de modo cooperativo. Somente quando determinado processo é internalizado, pode-se dizer que de fato houve um desenvolvimento. (ZANROSSO, LIMA, et al., 2017; OLIVEIRA, CAPELLO, et al., 2004)

2.1.1 O Processo de Aprendizagem Experimental em Engenharia Química

As aulas de engenharia costumam ser baseadas em técnicas de ensino como: memorização de conceitos, padronização de conteúdo e aplicação de metodologias ou técnicas recorrentes, o que indiretamente exclui a relação aos demais assuntos da área de estudo de um aluno. Os conhecimentos que fogem da realidade da engenharia acadêmica mantiveram-se distantes do ambiente de aprendizado em virtude da limitação a abordagens conceituais teóricas, sem a devida contextualização com problemáticas que fazem parte da vida de um engenheiro no mercado de trabalho. (ROSÁRIO, 2006)

Além das dificuldades atreladas à docência das engenharias, as mudanças no contexto político-social global refletem diretamente na revolução tecnológica, demandando assim uma universidade capaz de promover a formação de um novo perfil profissional cada vez mais preparado às demandas da atualidade. Este perfil, por sua vez, somente será atendido mediante a atualização de conteúdos e procedimentos didáticos, isto é, metodologias e estratégias que despertem a curiosidade e mantenham o interesse do aluno. Surge então a necessidade da abordagem de disciplinas conectadas e agrupadas com um ponto de vista prático. (ZANROSSO, LIMA, et al., 2017; ROSÁRIO, 2006)

Para Senra e Fogler (2014), durante a graduação em engenharia química os alunos são expostos à uma gama de conceitos, teorias e equações que irão lhes ajudar em empenhos futuros, contudo, os alunos não são suficientemente expostos a metodologias práticas que promoverão o pensamento crítico. Os autores citam ainda uma brusca ampliação do escopo de um engenheiro químico enfrentada nos últimos 40 anos. Esta mudança fez com que os novos engenheiros químicos estivessem cada vez mais integrados a áreas do conhecimento como ciência dos materiais, engenharia elétrica, física e negócios. Essas novas fronteiras demandaram engenheiros capazes de resolver problemas práticos através da criatividade e de técnicas para análise e resolução.

A ementa disciplinar da grande maioria dos cursos de engenharia química é constituída de disciplinas teóricas, ministradas comumente através de aulas expositivas e de disciplinas experimentais, objetivando a consolidação dos conhecimentos adquiridos em sala de aula. Um dos desafios dessa estrutura disciplinar consiste no tempo entre a apresentação da teoria e a execução prática. Se este intervalo for longo, o aluno poderá não assimilar a teoria e a prática de maneira adequada. (D'ANGELO e ZEMP, 2014)

Outro impasse é a carga horária dedicada a disciplinas práticas. Disciplinas cujo volume de aulas teóricas é majoritariamente superior ao de aulas práticas tendem a tornar-se cansativas dependendo da metodologia empregada, promovendo indiretamente o desinteresse por parte dos alunos, uma vez que não visualizam a importância e aplicabilidade da mesma. Como alternativa para esta problemática, surge o uso de experimentos em sala de aula a fim de viabilizar a assimilação de conceitos teóricos em “tempo real”. (D'ANGELO e ZEMP, 2014)

Em um estudo apresentado por d'Angelo e Zemp (2014), é comum que os alunos dos cursos de engenharia estabeleçam ordens de importância entre disciplinas teóricas e experimentais. Essa priorização surge do fato de grande parte das disciplinas experimentais possuírem disciplinas teóricas como pré-requisitos para serem cursadas, sendo assim, o intervalo para que os conteúdos ministrados em sala de aula sejam vivenciados de forma prática

é de, no mínimo, 6 meses. Ainda no mesmo estudo, os autores citam uma carência de priorização das disciplinas laboratoriais em reformas curriculares dos cursos de engenharia química, o que reflete ainda mais a falta de valorização das disciplinas por parte do corpo docente.

Não somente as problemáticas supracitadas, experimentos de engenharia química podem demandar aparatos diversificados com especificações técnicas complexas, a fim de proporcionar o estudo adequado das transferências de quantidade de movimento, calor e massa envolvidas nas operações unitárias. Diante de tal complexidade, o custo envolvido na aquisição de um equipamento que atenda às necessidades dos fenômenos de transporte mencionados pode ser elevado, podendo configurar um empecilho para algumas universidades. (ZANROSSO, LIMA, et al., 2017)

2.1.2 O Ensino de Engenharia das Reações Químicas

A estrutura de um curso de graduação em engenharia química contempla, majoritariamente, ciências básicas (química, física, matemática, ciências humanas e biológicas), ciências da engenharia química (cinética química, termodinâmica e os fenômenos de transporte) e as nomeadas tecnologias da engenharia química (reatores químicos e as operações unitárias). As ciências da engenharia química manifestam-se em equipamentos (secadores, turbinas, tanques etc.) nos quais o modo de operação está pautado em suas tecnologias. (CREMASCO, 2010)

A disciplina cinética química já é discutida, ainda que superficialmente, durante o ensino médio regular, porém, é somente no ensino superior que ela será explorada do ponto de vista microscópico ainda na disciplina físico-química, onde tópicos como regra de fases, leis da termodinâmica, energia, equilíbrio químico e a teoria cinética dos gases começam a ser introduzidos em um sistema de estudo. (CREMASCO, 2010)

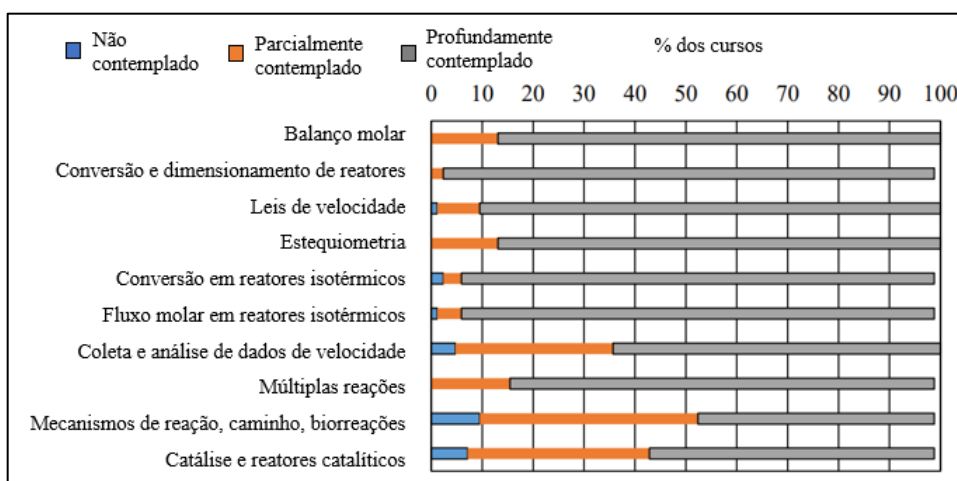
A cinética química consolida o aprendizado das velocidades das reações químicas e de seus mecanismos. A engenharia das reações químicas por sua vez, combina o estudo da cinética com os reatores químicos, recipientes nos quais as transformações químicas ocorrem. Cinética química e projeto de reatores são tecnologias da engenharia química que caminham juntas, constituindo assim o coração da produção de grande parte dos processos químicos industriais. É justamente tal combinação que diferencia os engenheiros químicos dos demais engenheiros. (FOGLER, 2009)

Apesar do curso de engenharia das reações químicas ser parte essencial e indiscutível do núcleo da engenharia química, foi somente na década de 1940 que este tópico foi introduzido no currículo. Até então, a combinação de cinética e reatores químicos era baseada em aproximações grosseiras no tocante aos cálculos. Hoje, contudo, tem-se um curso desenvolvido com uma vasta bibliografia além de ramificações computacionais. (SILVERSTEIN e VIGEANT, 2012)

Uma pesquisa divulgada pelo Instituto Americano de Engenheiros Químicos - AIChE (do inglês – *American Institute of Chemical Engineers*) teve como objetivo avaliar as respostas para o questionamento “Como nós ensinamos cinética e *design* de reatores?”. Os resultados foram provenientes de 87 cursos distintos. A pesquisa foi debatida no encontro anual da entidade e os resultados foram discutidos e comparados com a mesma pesquisa, porém, realizada em 2010. (FORD, BRENNAN, et al., 2021)

Os cursos envolvidos na pesquisa foram questionados quanto aos tópicos introdutórios contemplados no curso de engenharia das reações químicas. As respostas foram categorizadas em: “não contemplado”, “parcialmente contemplado” e “profundamente contemplado”. O gráfico de barras empilhadas disposto na Figura 1 dispõe os resultados para cada tópico, em termos percentuais.

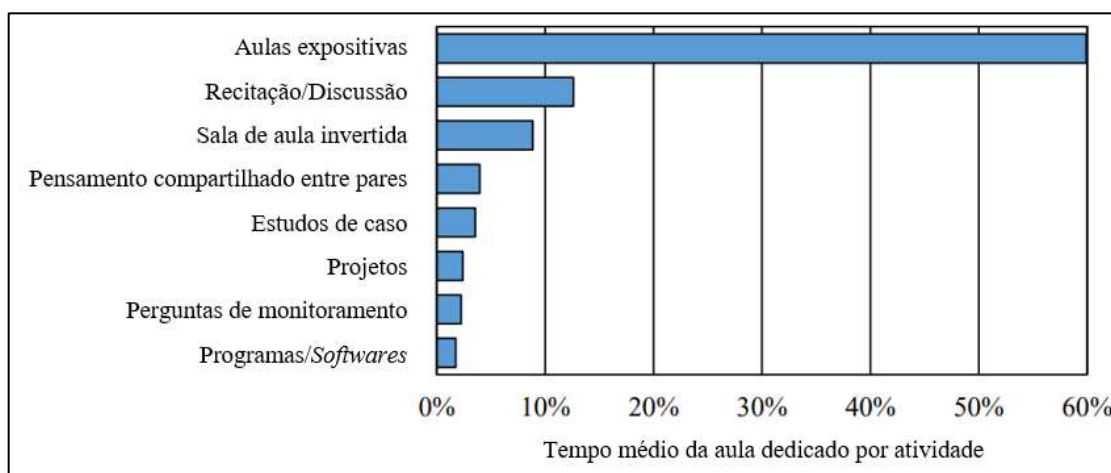
Figura 1 - Tópicos contemplados na ementa de engenharia química



Fonte: Adaptado de Ford, Brennan et al., 2021.

Outra variável analisada por Ford, Brennan et al. (2021) foi a distribuição do tempo dedicado ao ensino de cinética química e reatores químicos, conforme sugere a Figura 2.

Figura 2 - Tempo médio da aula dedicado por atividade



Fonte: Adaptado de Ford, Brennan et al., 2021.

Apesar das limitações encontradas para o ensino de cinética química junto ao *design* de reatores, estudos demonstram cada vez mais a incorporação de atividades práticas como metodologia de ensino. Castro (2021) criou situações-problema que simularam cenários reais de uma indústria envolvendo reatores catalíticos com queda de pressão. Na ocasião, alunos do curso de engenharia química da Universidade Federal de São Carlos puderam avaliar de que forma a queda de pressão afetava o mecanismo da reação e a sua conversão.

Souza, Carvalho et al. (2019) desenvolveram um protótipo com materiais de baixo custo, através do qual discentes do curso de engenharia química da Universidade Federal do Amazonas puderam avaliar o controle de temperatura em um tanque que pode ser utilizado como um reator contínuo de tanque agitado (CSTR) (do inglês - *Continuous Stirred Tank Reactor*). A temperatura do equipamento foi controlada automaticamente utilizando Arduino. O protótipo serviu como ferramenta de ensino para as disciplinas cinética e reatores.

2.2 ENGENHARIA DAS REAÇÕES QUÍMICAS

2.2.1 Reações Químicas

As reações químicas são processos nos quais uma ou mais substâncias se convertem em outras substâncias, evidenciando assim uma mudança química. Os materiais existentes no início são nomeados reagentes, ao passo que as substâncias formadas após transcorrida a transformação são chamadas de produtos. Reações químicas estão presentes desde o crescimento de um ser humano até a produção de polímeros a partir do petróleo. (ATKINS e JONES, 2012)

A reação química só poderá ocorrer se houver um encontro efetivo dos reagentes, isto é, o encontro de duas moléculas, por exemplo. Este modelo que leva em consideração o choque molecular como precursor de uma reação é intitulado modelo das colisões, ou simplesmente teoria das colisões. A partir do momento em que duas moléculas colidem com uma energia cinética acima de um valor especificado, as ligações químicas poderão ser rompidas e novas ligações poderão se formar. (ATKINS e JONES, 2012)

Em uma reação química, a massa total das substâncias não é modificada quando esta ocorre em um recipiente isolado fisicamente. Tal observação é resultado da lei de conservação das massas, evidenciando assim que os átomos não são criados nem destruídos, apenas transformados. Sendo assim, ao representar uma equação química, as fórmulas químicas das substâncias ali contidas necessitam ser multiplicadas por fatores chamados de coeficientes estequiométricos, a fim de que a lei de conservação não seja violada. Quando tal igualdade é satisfeita, a equação que representa a reação química é dita balanceada. (ATKINS e JONES, 2012)

2.3.1.1 Classificação das Reações Químicas

Existem diversas maneiras de classificar as reações químicas. No tocante à engenharia das reações químicas, a classificação mais conveniente está relacionada ao número e ao tipo de fases envolvidas: sistemas homogêneos e sistemas heterogêneos. Quando uma reação ocorre em uma única fase ela é dita homogênea. Já quando no mínimo duas fases são necessárias para que uma reação ocorra, esta é dita heterogênea, não importando se a ocorrência se dá em uma ou mais fases. (LEVENSPIEL, 2000)

Quanto à estequiometria, as reações químicas classificam-se em simples ou múltiplas. Uma reação é dita simples quando existe uma única etapa estequiométrica para as substâncias reagentes. Já as reações múltiplas apresentam mais de uma estequiometria para as substâncias reagentes, a depender das condições do processo. Reações múltiplas subdividem-se ainda em: reações em série, reações paralelas competitivas e laterais, reações combinadas série-paralelo e reações independentes. (AGUIAR, 2018)

As reações químicas também podem ser classificadas de acordo com a direção que ocorrem. Reações irreversíveis ocorrem apenas em uma direção, a qual é mantida até que os reagentes se esgotem. Já a reação reversível pode ocorrer em ambas as direções, a depender da concentração de reagentes e produtos em comparação com as concentrações de equilíbrio. (FOGLER, 2009)

Outra classificação para as reações químicas diz respeito ao número de etapas em que a mesma ocorre. Uma reação é dita elementar quando ocorre em uma única etapa. Quando mais de uma etapa é necessária para que a reação ocorra, esta é dita uma reação não-elementar. Para o caso de reações elementares, é possível a categorização de acordo com a molecularidade, isto é, o número de moléculas envolvidas na reação, podendo este variar de 1 até 3, uma vez que a colisão entre mais de três moléculas é estatisticamente improvável. (AGUIAR, 2018)

2.2.2 Cinética Química

Os detalhes da progressão de uma reação química, o que determina suas velocidades e de que forma estas podem ser controladas, são objetos de estudo da cinética química. É somente nesta área do conhecimento que os detalhes das mudanças que os átomos e as moléculas sofrem durante as reações são estudados. O estudo da cinética química tende a ser complexo em virtude da quantidade de variáveis, diante disso, faz-se necessário a recorrência a experiências laboratoriais, a fim de possibilitar a compreensão do mecanismo reacional. (AGUIAR, 2018; ATKINS e JONES, 2012)

A velocidade de uma reação química reflete o quão rápido um número de mols de uma determinada espécie química está sendo consumido para a formação de outra espécie química. Uma espécie química é qualquer componente ou elemento que possui uma identidade, isto é, possui um tipo, número e configuração dos átomos definido. Pode-se dizer que uma reação química ocorreu quando um número detectável de moléculas de uma ou mais espécie química perdeu sua identidade, adquirindo assim uma nova forma. (FOGLER, 2009)

A velocidade com que uma reação química ocorre pode ser afetada por fatores como os descritos por Aguiar (2018), apresentados a seguir:

- ✓ Concentração dos reagentes: quanto maior o número de moléculas reagentes maior a probabilidade de que colisões efetivas sejam evidenciadas, logo, maior será a velocidade da reação;
- ✓ Pressão: um aumento de pressão acarreta num contato maior das espécies químicas, conseqüentemente, o número de colisões efetivas tende a aumentar, assim como a velocidade;
- ✓ Natureza dos reagentes: quanto maior o número de ligações e quanto mais fortes estas forem, mais difícil será para que a reação ocorra, logo, menor será a velocidade;
- ✓ Superfície de contato: como a reação química depende do contato entre substâncias, quanto maior for a superfície de contato dos reagentes, maior será a velocidade.

- ✓ Luz e eletricidade: para reações em que a presença de radiação luminosa é um fator determinante (reações fotoquímicas), quanto mais intensa a radiação, maior será a velocidade;
- ✓ Temperatura: uma vez que a temperatura é utilizada para mensurar a energia cinética média das substâncias, um aumento de temperatura é proporcional a um aumento de energia, isto é, de movimentação das moléculas, conseqüentemente, o número de colisões efetivas e a velocidade da reação também aumentam.

A velocidade de reação pode ser representada matematicamente pelo consumo do reagente ou pela formação de produto. A nomenclatura “taxa de reação” indica o número de mols consumidos (ou produzidos) por unidade de tempo e por unidade de volume. A letra do alfabeto utilizada para a taxa de uma reação é a letra “r” (do inglês – *rate*). O sinal negativo indica consumo de reagente, ao passo que o sinal positivo indica a geração de produto. (LEVENSPIEL, 2000)

A taxa de uma reação química é uma função de variáveis separáveis da temperatura em que o sistema se encontra e da concentração de reagentes/produtos (ou ainda da pressão parcial em caso de gases). Considerando uma reação genérica, em uma fase, do tipo $aA + bB \rightarrow rR + sS$, em que A e B são reagentes, R e S são produtos e “a”, “b”, “r” e “s” representam os coeficientes estequiométricos, a representação da taxa em termos do reagente “A” é dada pela Equação 1. (LEVENSPIEL, 2000)

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = \left(\frac{\text{quantidade consumida de A}}{\text{volume} \cdot \text{tempo}} \right) \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right] \quad (1)$$

Onde:

$-r_A$: taxa da reação em relação ao reagente A;

dN_A : variação infinitesimal do número de mols do reagente A;

dt : variação infinitesimal do tempo;

V: volume.

As taxas das demais espécies químicas relacionam-se pelos coeficientes estequiométricos, conforme sugere a Equação 2:

$$-\frac{r_A}{a} = -\frac{r_B}{b} = \frac{r_R}{r} = \frac{r_S}{s} \quad (2)$$

A influência da composição e da temperatura na constante da taxa também pode ser representada quantitativamente, assim como sugere a Equação 3:

$$-r_A = f[C_A, T] = f(C_A) \cdot f(T) \quad (3)$$

Onde:

C_A : concentração da espécie “A”;

T: temperatura.

O termo dependente da temperatura é representado matematicamente pela Lei de Arrhenius (Equação 4). A constante específica de velocidade (k) de uma reação química consiste em uma característica independente da concentração das espécies químicas, porém, guarda uma relação com a temperatura. Antes que as colisões efetivas ocorram, os reagentes experimentam uma etapa de ativação, através da qual as ligações químicas serão enfraquecidas, viabilizando assim o rearranjo estrutural. A energia mínima necessária para a ocorrência da transformação é nomeada Energia de Ativação (E_A). (AGUIAR, 2018; FOGLER, 2009)

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (4)$$

Onde:

k: constante específica da taxa;

A: fator pré-exponencial ou fator de frequência (associado à frequência de colisões efetivas);

E_A : Energia de Ativação;

R: Constante universal dos gases;

T: Temperatura do sistema reacional.

Já o termo dependente da concentração dos reagentes deriva da Lei de Ação das Massas, estabelecida por Cato Maximilian Guldberg e Peter Waage. O enunciado da lei define que, para cada temperatura, a velocidade de uma reação é diretamente proporcional ao produto das concentrações molares dos reagentes (C_i) elevadas a expoentes experimentais (α_i), conforme sugere a Equação 5, também chamada de Lei de Potências, uma das formas mais comuns de expressar a dependência da velocidade da reação com as concentrações das espécies presentes. (AGUIAR, 2018; FOGLER, 2009)

$$f(C) = \prod_i C_i^{\alpha_i} \quad (5)$$

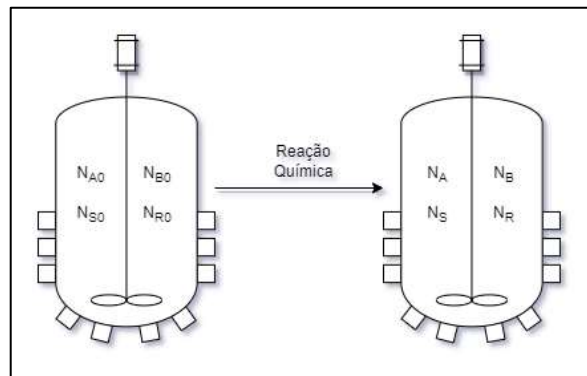
Uma terminologia bastante recorrente no estudo da taxa de reações é a ordem da reação. Os expoentes experimentais (α_i) descritos na Equação 5 são as ordens parciais da reação, isto é, em relação ao componente $i=1$ a reação é de ordem α_1 , em relação ao componente $i=2$ a reação é de ordem α_2 e assim sucessivamente. Costuma-se definir também a ordem da reação global (n), dada pelo somatório dos demais expoentes (Equação 6). (LEVENSPIEL, 2000)

$$n = \sum_{i=1}^n \alpha_i \quad (6)$$

Se a reação é elementar, existe uma igualdade entre os coeficientes estequiométricos e a ordem parcial, contudo, somente a existência da igualdade não é uma garantia de que a reação é elementar. Existem casos em que a reação é não elementar, porém, o mecanismo resulta em igualdade entre o coeficiente e a respectiva ordem. Mecanismos de reação mais complexos, em geral, não seguem a lei de potência de Guldberg-Waage, nestes casos, o conceito de ordem de reação não se aplica. (AGUIAR, 2018)

Define-se a conversão de uma reação química como sendo a quantidade reagida quando comparada a concentração inicial do reagente limitante, isto é, aquele que é consumido primeiro em uma reação química. Considerando uma reação genérica do tipo $aA + bB \rightarrow sS + rR$, a variação do número de mols de cada componente com o decorrer da reação pode ser representada esquematicamente através da Figura 3. (AGUIAR, 2018)

Figura 3 - Número de mols ao longo da reação química



Fonte: Adaptado de Aguiar, 2018.

O subscrito “0” na figura representa a condição de alimentação do reator, ou seja, o estado inicial. Já as variáveis N_A , N_B , N_S e N_R representam o número de mols dos reagentes/produtos em um determinado tempo após transcorrida a reação química. A conversão (X_i) em termos do reagente limitante (i) é dada pela Equação 7. (AGUIAR, 2018)

$$X_i = \frac{C_{i0} - C_i}{C_{i0}} \quad (7)$$

Onde:

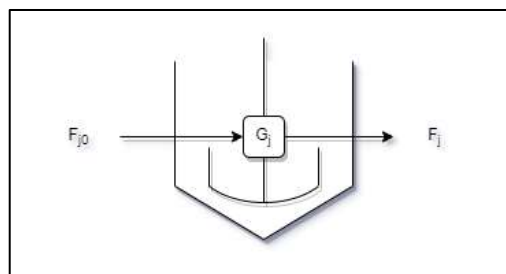
C_{i0} : concentração molar inicial do reagente limitante i (mol/L);

C_i : concentração molar do reagente limitante i após um tempo t (mol/L).

O balanço molar em um determinado volume de controle de um sistema é necessário quando a cinética química passa a ser estudada junto ao *design* de reatores químicos.

Considerando o balanço molar para uma espécie genérica j em um volume de controle, a lei de conservação das massas pode ser aplicada para o sistema representado na Figura 4. (FOGLER, 2009)

Figura 4 - Balanço molar no volume de controle



Fonte: Adaptado de Fogler, 2009.

Aplicando-se a lei de conservação das massas descrita pela Equação 8.

$$[F_{j0}] - [F_j] + [G_j] = \left[\frac{dN_j}{dt} \right] \quad (8)$$

Onde:

F_{j0} : taxa de j que entra no sistema;

F_j : taxa de j que sai do sistema;

G_j : taxa de geração de j por reação química;

$\frac{dN_j}{dt}$: taxa de acúmulo de j .

O termo G_j representa a velocidade de geração da espécie j . Contudo, variáveis como temperatura, atividade catalítica e concentração da espécie química podem não ser espacialmente uniformes ao longo do volume do sistema, logo, este termo será obtido mediante o somatório de todas as contribuições dos demais volumes de controle que compõem o sistema (Equação 9). (FOGLER, 2009)

$$G_j = \int_0^V r_j \cdot dV \quad (9)$$

2.3.2.1 Obtenção e Interpretação de Parâmetros Cinéticos

A equação da taxa de uma reação química resulta das considerações teóricas de um modelo preexistente ou de um ajuste de uma curva a partir de dados experimentais. Um procedimento padrão para a determinação de uma taxa de reação consiste na avaliação da dependência da concentração a uma temperatura fixa. Em seguida, determina-se a relação entre

a temperatura e as constantes específicas de velocidade conduzindo os experimentos a diferentes temperaturas. (AGUIAR, 2018)

Para reações homogêneas, tal procedimento é realizado em reatores descontínuos (em batelada), uma vez que estes podem ser operados isotermicamente e, comumente, a volume constante. Além disso, reatores descontínuos costumam ser dispositivos de fácil adaptação aos laboratórios, sem grandes complexidades de operação e instrumentação, bastando apenas um acompanhamento da reação. (LEVENSPIEL, 2000)

Em linhas gerais, os métodos analíticos que possibilitam o acompanhamento do grau de avanço, isto é, a obtenção de dados cinéticos, dividem-se em duas categorias: químicos e físicos. Métodos químicos consistem na remoção de uma porção da mistura reacional, seguido da inibição instantânea da porção removida, de modo a evitar a formação posterior de produtos. A inibição instantânea pode ser feita através da redução de temperatura, adição de um inibidor, remoção do catalisador, entre outros. Reações homogêneas em fase líquida e em fase gasosa, por exemplo, podem ser acompanhadas por cromatografia líquida ou gasosa. (SILVEIRA, 1996)

Uma desvantagem dos métodos químicos está na obtenção de informações contínuas do progresso da reação, isto é, para reações muito rápidas o intervalo de coleta de dados pode ser limitado em virtude dos procedimentos subsequentes necessários, tais como neutralização, resfriamento e armazenamento. (SILVEIRA, 1996)

Já os métodos analíticos físicos consistem na medição de alguma propriedade física da mistura reacional ao longo da reação, sem que ocorram remoções de porções e perturbações ao sistema. Técnicas como: condutividade elétrica, pressão, rotação ótica, potenciometria, índice de refração e dilatométrica podem ser utilizadas para o monitoramento do progresso da reação.

A grande vantagem dos métodos físicos consiste em medições realizadas, geralmente, no próprio recipiente da reação, o que permite um monitoramento contínuo do grau de avanço da reação, o que se torna interessante quando comparado aos métodos químicos. Contudo, é necessário que exista uma proporcionalidade entre a propriedade física a ser medida e a concentração do reagente. (SILVEIRA, 1996)

Segundo Silveira (1996), considerando uma propriedade física genérica λ que resulta da contribuição de “n” componentes de uma mistura reacional, sua contribuição é dada pelo somatório da contribuição individual de cada espécie (Equação 10):

$$\lambda = \sum_{i=1}^n \lambda_i \quad (10)$$

Assumindo-se que a contribuição do componente “i” seja uma função linear da concentração, a propriedade física genérica λ pode ser expressa pela Equação 11:

$$\lambda = aC_i + b \quad (11)$$

Onde:

a: coeficiente angular;

b: coeficiente linear.

Tomando como exemplo a reação química genérica $aA + Bb \rightarrow cC$, a concentração de qualquer componente “i” em um determinado tempo “t” é dada pela Equação 12:

$$C_i = C_{i0} + \frac{V_i}{V} \cdot \xi \quad (12)$$

Onde:

C_i : Concentração da espécie i no instante t;

C_{i0} : Concentração inicial da espécie i;

v_i : coeficiente estequiométrico do reagente “i”;

V: Volume da mistura reacional;

ξ : Grau de avanço da reação.

O grau de avanço da reação ou coordenada de progresso, como também é conhecido, consiste em uma variável extensiva que depende do tempo, sendo proporcional à variação mássica do sistema em estudo. Este parâmetro mede o avanço da reação, independente de uma espécie química. (SILVEIRA, 1996)

Aplicando a Equação 10 para a reação genérica em análise, obtém-se a Equação 13:

$$\lambda = \lambda_M + \lambda_A + \lambda_B + \lambda_C \quad (13)$$

Onde:

λ_M : Contribuição do solvente da mistura reacional para a propriedade λ ;

λ_A : Contribuição da espécie A para a propriedade λ ;

λ_B : Contribuição da espécie B para a propriedade λ ;

λ_C : Contribuição da espécie C para a propriedade λ .

Incorporando a Equação 11 em 13, obtém-se a Equação 14:

$$\lambda = \lambda_M + b_A + a_A C_A + b_B + a_B C_B + b_C + a_C C_C \quad (14)$$

Considerando a Equação 14, porém para o instante $t = 0$, obtém-se a Equação 15:

$$\lambda_0 = \lambda_M + b_A + a_A C_{A0} + b_B + a_B C_{B0} + b_C + a_C C_{C0} \quad (15)$$

A variação da propriedade física λ em um determinado intervalo “t” em relação às condições iniciais pode ser obtida a partir da subtração das Equações 14 e 15 (Equação 16):

$$\lambda - \lambda_0 = a_A \cdot (C_A - C_{A0}) + a_B \cdot (C_B - C_{B0}) + a_C \cdot (C_C - C_{C0}) \quad (16)$$

Rearranjando a Equação 12 e introduzindo-a na Equação 16, obtém-se a Equação 17:

$$\lambda - \lambda_0 = a_A \cdot a \cdot \frac{\xi}{V} + a_B \cdot b \cdot \frac{\xi}{V} + a_C \cdot c \cdot \frac{\xi}{V} = \frac{\xi}{V} \cdot \sum_{i=1}^n a_i v_i \quad (17)$$

Nota-se, portanto, que a variação da propriedade está diretamente relacionada ao avanço da reação por unidade de volume. Diante disso, analogamente ao que fora feito na Equação 16, a variação da propriedade entre o início ($t = 0$) e o infinito ($t = \infty$) é dada pela Equação 18:

$$\lambda_\infty - \lambda_0 = \frac{\xi_\infty}{V} \cdot \sum_{i=1}^n a_i v_i \quad (18)$$

Sendo assim, a razão entre o grau de avanço para um determinado intervalo de tempo (ξ) e para a condição em que o equilíbrio foi atingido (ξ_∞) é dada pela Equação 19:

$$\frac{\xi}{\xi_\infty} = \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_\infty - \lambda_0} \quad (19)$$

A Equação 19 relaciona o grau de avanço com a propriedade a ser medida. O grau de avanço no infinito corresponde ao equilíbrio, isto é, seu grau máximo, logo, caso a reação seja reversível o valor de ξ_∞ pode ser determinado a partir da constante de equilíbrio da reação. Porém, se a reação for irreversível, este parâmetro pode ser determinado com base na concentração inicial do reagente limitante “i”, conforme a Equação 12 rearranjada (Equação 20):

$$\frac{\xi}{V} = \frac{C_i - C_{i0}}{v_i} \quad (20)$$

Uma vez que o reagente limitante será completamente consumido para o caso de reações irreversíveis após um tempo suficientemente longo, $C_i = 0$, a Equação 12 para $t = \infty$ pode ser reescrita como disposto na Equação 21:

$$\frac{\xi_\infty}{V} = -\frac{C_{i0}}{v_i} \quad (21)$$

Por fim, dividindo as Equações 20 e 21 obtém-se a Equação 22, que relaciona a propriedade física a ser medida com a concentração do reagente limitante:

$$\frac{\frac{\xi}{V}}{\frac{\xi_{\infty}}{V}} = \frac{\frac{C_i - C_{i0}}{v_i}}{-\frac{C_{i0}}{v_i}} \therefore \frac{C_{i0} - C_i}{C_{i0}} = \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_{\infty} - \lambda_0} \quad (22)$$

2.3.2.2 Métodos Diferencial e Integral

Os procedimentos principais para a análise de dados cinéticos provenientes de um reator batelada são: método diferencial e método integral. O método diferencial faz-se útil em situações de elevada complexidade, sendo necessária uma acuracidade maior dos dados, além de uma quantidade significativa dos mesmos. Já o método integral apresenta uma utilização relativamente fácil, sendo recomendado para mecanismos reacionais de alta especificidade ou para expressões simples. (AGUIAR, 2018; LEVENSPIEL, 2000)

O método diferencial se baseia na diferenciação de dados de concentração em função do tempo, obtidos experimentalmente, em operação isotérmica e a volume constante. De posse de tais informações, se propõem relações entre a velocidade de reação e as concentrações dos componentes, as quais são avaliadas através de métodos numéricos e gráficos adequados, obtendo-se então a constante de velocidade e a ordem global da reação. O algoritmo para utilização do método supracitado segue disposto nos tópicos a seguir:

- i. Inicialmente, propõe-se o formato para a expressão da velocidade de uma reação que ocorre a volume constante, de modo que a mesma seja função apenas de um único reagente, conforme a Equação 23:

$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A^{\alpha} \quad (23)$$

- ii. De posse dos dados experimentais, determina-se a velocidade de reação para cada tempo observado $\left(-\frac{dC_A}{dt}\right)$. Tal procedimento pode ser realizado através da diferenciação gráfica ou numérica;
- iii. Plota-se um gráfico da velocidade de reação instantânea $\left(-\frac{dC_A}{dt}\right)$ em função da concentração da substância A (C_A). A exemplo da expressão proposta pela Equação 23, aplica-se o logaritmo natural em ambos os lados da equação (Equação 24):

$$\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \alpha \cdot \ln(C_A) + \ln k \quad (24)$$

- iv. Caso o resultado do gráfico seja uma reta, a partir do coeficiente angular é possível obter o valor da ordem parcial da reação.

Contudo, o método diferencial exposto em linhas anteriores apenas pode ser aplicado caso se tenha certeza prévia de que o avanço da reação dependa apenas de um dos reagentes envolvidos, o que constitui um inconveniente. Entretanto, o mesmo algoritmo pode ser empregado fazendo-se uso do método do excesso, de modo a obter ordens de reação com relação aos demais reagentes individualmente, conforme procedimento descrito a seguir: (SILVEIRA, 1996)

- i. Tomando como exemplo uma reação irreversível de formato genérico $A + B \rightarrow \text{Produtos}$, considerando que ambos os reagentes possuem influência na velocidade de reação, a expressão da mesma pode ser escrita como sugere a Equação 25:

$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta \quad (25)$$

- ii. As ordens parciais α e β são desconhecidas. Sendo assim, conduz-se inicialmente a reação com um excesso de reagente B, de forma que a concentração de B (C_B) permaneça constante, reescrevendo a Equação 24 conforme sugerem as Equações 26 e 27:

$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta = k' \cdot C_A^\alpha \quad (26)$$

Onde:

$$k' = k \cdot C_B^\beta \cong k \cdot C_{B_0}^\beta \quad (27)$$

- iii. Dispondo de dados da velocidade instantânea em função da concentração, aplicando-se o algoritmo descrito para o método diferencial (Equação 24), determina-se o valor de α mediante a aplicação do logaritmo natural em ambos os lados da expressão, conforme representado na Equação 28:

$$\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \alpha \cdot \ln(C_A) + \ln k' \quad (28)$$

- iv. Repetindo o experimento, porém agora conduzindo a reação com um excesso de reagente A, de modo que a concentração de A (C_A) permaneça constante, reescreve-se a Equação 25 conforme as considerações feitas pelas Equações 29 e 30:

$$(-r_A) = k \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta = k'' \cdot C_B^\beta \quad (29)$$

Onde:

$$k'' = k \cdot C_A^\alpha \cong k \cdot C_{A_0}^\alpha \quad (30)$$

Novamente, de posse dos dados de velocidade instantânea em função da concentração, aplicando-se o logaritmo natural em ambos os lados da expressão descrita na Equação 29,

determina-se o valor de β . Sendo assim, é possível determinar os valores de α e β e, conseqüentemente da ordem global da reação “n” (Equação 6).

Para a obtenção dos valores da velocidade instantânea pode-se utilizar a diferenciação numérica. A diferenciação numérica é utilizada quando os pontos da variável independente (a exemplo do tempo) estão igualmente espaçados. Considerando a coleta de n pontos experimentais, os valores de $-\frac{dC_A}{dt}$ podem ser obtidos a partir de fórmulas de diferenciação de três pontos, conforme sugerem as Equações 31, 32 e 33: (FOGLER, 2009)

- Primeiro ponto: $\left(-\frac{dC_A}{dt}\right)_{t_0} = \frac{-3C_{A0} + 4C_{A1} - C_{A2}}{2\Delta t}$ (31)

- Pontos centrais: $\left(-\frac{dC_A}{dt}\right)_{t_i} = \frac{1}{2\Delta t} [(C_{A(i+1)} - C_{A(i-1)})]$ (32)

- Último ponto: $\left(-\frac{dC_A}{dt}\right)_{t_n} = \frac{1}{2\Delta t} [C_{A_{n-2}} - 4C_{A_{n-1}} + 3C_{A_n}]$ (33)

Já no método integral, a equação da taxa é obtida mediante a suposição de uma ordem de reação seguida da integração da equação do balanço molar. Havendo uma relação linear dos dados de concentração em função do tempo, pode-se dizer que a suposição da ordem de reação está correta. Esta metodologia é comumente empregada quando uma reação já possui a ordem conhecida e deseja-se calcular apenas a velocidade específica a diferentes temperaturas, tendo como finalidade a obtenção da energia de ativação e o fator de frequência. (AGUIAR, 2018)

O procedimento global para a análise de dados cinéticos a partir de experimentos, fazendo-se uso do método integral, consiste em propor uma equação cinética que possivelmente se aplicará aos dados que estão sob estudo. A equação cinética proposta é então integrada de modo a se obter uma equação relacionando a composição da mistura reagente ao longo do tempo. O ajuste de tal equação aos dados experimentais pode ser avaliado mediante procedimentos gráficos. (AGUIAR, 2018)

O algoritmo para utilização do método integral consiste nas etapas descritas por Aguiar (2018), apresentadas a seguir:

- i. Define-se a função da velocidade da reação para um reagente genérico “i” em um sistema a volume constante, conforme Equação 34:

$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = k \cdot f(C_A) \quad (34)$$

- ii. As variáveis da Equação 34 podem ser separadas e então integradas, como sugere a Equação 35:

$$(-r_A) = \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{k \cdot f(C_A)} = t \quad (35)$$

- iii. Uma vez que, conforme apresentado, os experimentos são realizados em uma temperatura fixa, a constante específica de velocidade da reação (k) é constante ao longo do experimento, podendo ser removida da integral, como descrito na Equação 36:

$$\emptyset(C_A) = \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{f(C_A)} = k \cdot t \quad (36)$$

- iv. De posse dos dados experimentais, calcula-se a integral $\emptyset(C_A)$ nos tempos experimentais correspondentes. Para casos mais simples, a exemplo das reações de ordem zero, primeira e segunda ordem, é possível realizar a integração analítica de $f(C_A)$, conforme sugerido pelas Equações 37, 38 e 39, respectivamente:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A^0 = k \quad \therefore -\int_{C_{A0}}^{C_A} dC_A = k \int_0^t dt \quad \therefore -C_A + C_{A0} = k \cdot t \quad (\text{Ordem 0}) \quad (37)$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A^1 = k \cdot C_A \quad \therefore -\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = k \int_0^t dt \quad \therefore -\ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right) = k \cdot t \quad (\text{1ª ordem}) \quad (38)$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A^2 \quad \therefore -\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = k \int_0^t dt \quad \therefore \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = k \cdot t \quad (\text{2ª ordem}) \quad (39)$$

- v. Representa-se graficamente os valores de concentração (C_A) em função do tempo de acordo com as respectivas equações para cada ordem;
- vi. Caso os dados experimentais reproduzam uma reta que passa pela origem, pode-se afirmar que a expressão da velocidade suposta é consistente com os dados cinéticos obtidos experimentalmente;
- vii. Conhecendo-se a equação cinética que melhor se adequa aos dados experimentais, é possível obter a constante específica de velocidade através do coeficiente angular da reta ajustada.

De posse de uma metodologia capaz de determinar o valor da constante específica de velocidade para uma determinada reação irreversível em operação isotérmica, é possível determinar os demais parâmetros cinéticos dependentes da temperatura: fator de frequência e energia de ativação. Para obtê-los, basta conduzir o experimento a diferentes temperaturas, obtendo assim diferentes valores para a constante de velocidade. Linearizando-se a equação de Arrhenius apresentada na Equação 4 mediante aplicação do logaritmo natural em ambos os lados, obtém-se a Equação 40:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \therefore \ln(k) = \ln(A) - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (40)$$

Consequentemente, plotando-se os valores de $\ln(k)$ em função do inverso da temperatura absoluta ($1/T$), obtém-se o valor da energia de ativação através do coeficiente angular e o fator de frequência através do coeficiente linear.

2.2.3 Reatores Químicos

Ao longo de um processo químico, as matérias-primas são submetidas a uma série de etapas de tratamento físico, as quais visam tornar as diferentes espécies químicas aptas a reagirem no interior dos reatores, instrumentos projetados com a finalidade de promoverem as colisões efetivas necessárias para que uma transformação química ocorra. As colisões somente irão ocorrer mediante o controle de variáveis físico-químicas (temperatura, pressão, concentração, entre outras). A etapa de tratamento físico é estudada nas operações unitárias, já o projeto de um reator é alvo de estudo da engenharia das reações químicas. (LEVENSPIEL, 2000; COUTINHO, 201?)

Com o intuito de comparar distintos projetos e condições de operação de um reator químico, costuma-se recorrer a uma equação de desempenho para reatores químicos. A equação de desempenho é uma função do modo de interação dos materiais no interior do reator (mistura, natureza das espécies, aglomeração) e da cinética, isto é, a rapidez com que as colisões efetivas ocorrem no sistema. (LEVENSPIEL, 2000)

Os reatores químicos, assim como as reações químicas, são classificados com base em diversos critérios, a depender do referencial adotado: (COUTINHO, 201?; LISBOA, 2017)

✓ **Formato:**

- Reatores tubulares PFR (do inglês – *Plug Flow Reactor*);
- Reatores em tanque com agitador STR (do inglês – *Stirred Tank Reactor*).

✓ **Regime de escoamento:**

- Batelada (ou descontínuo);
- Semibatelada (ou descontínuo com alimentação);
- Contínuo.

✓ **Natureza das fases reagentes:**

- Homogêneos (gases e líquidos);
- Heterogêneos (gás-líquido, líquido-líquido, gás-sólido, líquido-sólido, gás-líquido-sólido).

- ✓ **Efeito térmico:**
 - Isotérmico;
 - Adiabático;
 - Não-isotérmico e não-adiabático.
- ✓ **Presença de catalisador:**
 - Catalíticos;
 - Não catalíticos.
- ✓ **Idealidade:**
 - Real;
 - Ideal.

Uma das principais classificações utilizadas nos reatores industriais é quanto ao regime de escoamento. De posse de tal classificação as demais são desencadeadas. A partir da equação geral do balanço molar descrita na Equação (8) é possível determinar o tempo (batelada) ou o volume do reator (escoamento contínuo) necessário para que uma determinada conversão seja atingida. (FOGLER, 2009)

2.3.3.1 Cálculo de Reatores em Batelada

Define-se um reator batelada como um reator no qual o escoamento através das fronteiras do sistema é nulo, ou seja, após o carregamento dos reagentes a reação se inicia em um tempo “t”, aguardando-se até que a reação atinja o equilíbrio ou que o reagente limitante seja consumido por completo.

Durante uma reação química, o número de mols dos reagentes diminui, ao passo que o número de mols dos produtos irá aumentar. Além da concentração, a temperatura da mistura reacional também pode mudar com o tempo. Reatores em batelada costumam ser agitados mecanicamente (Figura 5) de modo a garantir a mistura reacional, além de promover um aumento do coeficiente de transferência de calor. (AGUIAR, 2018)

Figura 5 - Reator batelada com agitador mecânico



Fonte: Direct Industry, 2022.

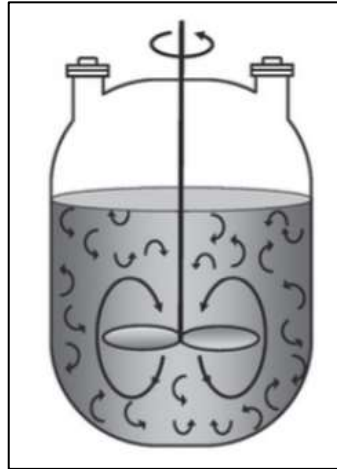
Reatores em batelada costumam ser empregados em reações em fase líquida e em projetos de pequena escala, a exemplo de testes de novos processos reacionais, fabricação de produtos de alto valor agregado ou mesmo processos cujo escoamento contínuo seria inviável. A principal vantagem deste tipo de equipamento consiste nas altas conversões que podem ser alcançadas de acordo com o tempo da batelada. Em contrapartida, reatores em batelada costumam possuir uma alta variabilidade de produtos, bem como uma dificuldade para a produção em larga escala. (FOGLER, 2009)

Uma vez que um reator em batelada não possui um fluxo de entrada ou de saída de reagentes ou produtos, os termos F_{j0} e F_j presentes no balanço molar (Equação 8) podem ser anulados, logo, combinando tal observação com a Equação 9, a resultante será a Equação 41: (FOGLER, 2009)

$$G_j = \int_0^V r_j \cdot dV = \frac{dN_j}{dt} \quad (41)$$

Em um reator batelada ideal (aproximação utilizada para dar início ao projeto de um reator), a condição de idealidade neste caso é a mistura perfeita (Figura 6), ou seja, não existem variações espaciais da concentração, temperatura e velocidade, logo, pode-se assumir que a velocidade da reação é a mesma independentemente da posição no interior do reator. Para que esta condição seja satisfeita na realidade, faz-se necessário que o *design* do equipamento não apresente caminhos preferenciais, além de uma agitação eficiente capaz de garantir a homogeneidade da mistura reacional. (OLIVEIRA, 2017)

Figura 6 - Reator em batelada



Fonte: Fogler, 2009.

Assumindo que a mistura reacional está na condição de mistura perfeita, a taxa da reação (r_j) pode ser removida da integral descrita na Equação (41), logo, o balanço molar resume-se ao que se encontra descrito na Equação 42:

$$r_j \cdot V = \frac{dN_j}{dt} \quad (42)$$

Considerando, para fins didáticos, uma reação genérica do tipo $A \rightarrow R$, ao longo da reação (e com o aumento do tempo), o número de mols de A diminui e o número de mols de R aumenta. Visando descobrir qual o tempo (t) necessário para que o número de mols de A decaia de N_{A0} para N_A , rearranja-se a Equação 42 e integra-se com os limites desejados (Equação 43): (FOGLER, 2009)

$$dt = \frac{dN_A}{r_A \cdot V} \rightarrow \int_0^t dt = \int_{N_{A0}}^{N_A} \frac{dN_A}{r_A \cdot V} \rightarrow t = \int_{N_A}^{N_{A0}} \frac{dN_A}{-r_A \cdot V} \quad (43)$$

De posse da equação que descreve a taxa da reação química (r_A), é possível encontrar o tempo de reação necessário para que uma determinada conversão seja atingida. (AGUIAR, 2018)

Uma ferramenta bastante útil que viabiliza a análise cinética durante o *design* de reatores é a tabela estequiométrica da reação química. A tabela estequiométrica permite determinar o número restante de mols de cada espécie contida no reator químico após uma quantidade conhecida de reagente limitante ter sido consumida. A Tabela 1 exhibe as informações para reatores em batelada, em função das concentrações de reagentes e produtos. (FOGLER, 2009)

Tabela 1 - Tabela estequiométrica para reatores em batelada

Espécie	Início	Variação (mols)	Restante (mol)
A	C_{A0}	$-C_{A0} \cdot X_A$	$C_A = C_{A0} - C_{A0} \cdot X_A$
B	C_{B0}	$-\frac{b}{a} \cdot (C_{A0} \cdot X_A)$	$C_B = C_{B0} - \frac{b}{a} \cdot C_{A0} \cdot X_A$
S	C_{S0}	$\frac{s}{a} \cdot (C_{A0} \cdot X_A)$	$C_S = C_{S0} + \frac{s}{a} \cdot C_{A0} \cdot X_A$
R	C_{R0}	$\frac{r}{a} \cdot (C_{A0} \cdot X_A)$	$C_R = C_{R0} + \frac{r}{a} \cdot C_{A0} \cdot X_A$
Inertes (I)	C_{I0}	-	$C_I = C_{I0}$
Total	C_{T0}	-	$C_T = C_{T0} + \left(\frac{r}{a} + \frac{s}{a} - \frac{b}{a} - 1 \right) \cdot C_{A0} \cdot X_A$

Fonte: Adaptado de Aguiar (2018) e Fogler (2009).

2.3 REAÇÕES DE SAPONIFICAÇÃO

De acordo com um censo estadunidense, cerca de 274 milhões de pessoas utilizam sabão em barra para atividades de higiene pessoal. No entanto, em alguns países como a Etiópia, o acesso a este consumível é limitado em virtude da complexidade envolvida por trás de seu processo de manufatura. Na síntese desse produto, de uma forma geral, ocorre a formação de um sal através de um ácido e de uma base. Apesar do sabão ser o produto de interesse dessa reação química, existem outros produtos que são estudados no laboratório ao término dos procedimentos experimentais ou industriais. (CROSS, MADDEN, et al., 2018)

Os sabões são sais de carboxilato com longas cadeias de hidrocarbonetos. O sabão pode ser sintetizado através de uma hidrólise básica de uma gordura ou óleo. À essa hidrólise dá-se o nome de saponificação, uma reação química cujos produtos são surfactantes e glicerol, partindo de reagentes como triglicerídeos (ésteres) em meio alcalino. A transformação química supracitada já é utilizada há séculos e, tradicionalmente, os sabonetes eram feitos de gordura e lixívia de soda cáustica. (LOW, 2017)

2.3.1 Reação de Saponificação do Acetato de Etila

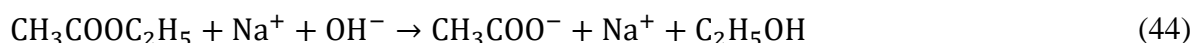
Um dos sais comumente sintetizados através da reação de saponificação é o acetato de sódio, produzido quando o acetato de etila sofre a hidrólise na presença de hidróxido de sódio.

Apesar do acetato de sódio não ser utilizado como um sabão para fins de higiene pessoal, este sal possui aplicações no segmento industrial, tais como:

- ✓ Ramo farmacêutico;
- ✓ Setor de pinturas e revestimentos;
- ✓ Ramo alimentício (aditivo, conservante);
- ✓ Indústria de galvanoplastia.

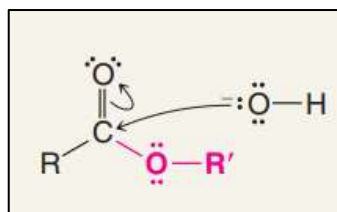
Além disso, o subproduto da reação, etanol, também possui aplicações no ramo de biocombustíveis. (AHMAD, AHMAD, et al., 2013)

A reação de saponificação do acetato de etila em meio alcalino composto por hidróxido de sódio (Equação 44) é uma reação bimolecular, homogênea, irreversível, de segunda ordem global e de primeira ordem em relação aos reagentes (ordem parcial). Além disso, a saponificação do acetato de etila é não catalítica e ocorre em um sistema a volume constante. (MUKHTAR, SHAFIQ, et al., 2015)



A reação química disposta na Equação 44 ocorre por substituição nucleofílica. O íon hidroxila ataca o grupo acetil, incorporando-o, conforme disposto na Figura 7. Esta é a etapa lenta da reação. (SOLOMONS e FRYHLE, 2011)

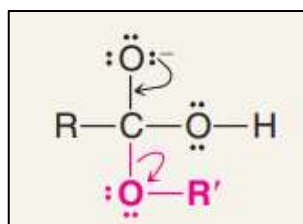
Figura 7 - Ataque nucleofílico do íon hidroxila



Fonte: Solomons e Fryhle, 2011.

Após o ataque nucleofílico, o intermediário tetraédrico formado expelle o íon alcóxido consoante o mecanismo disposto na Figura 8.

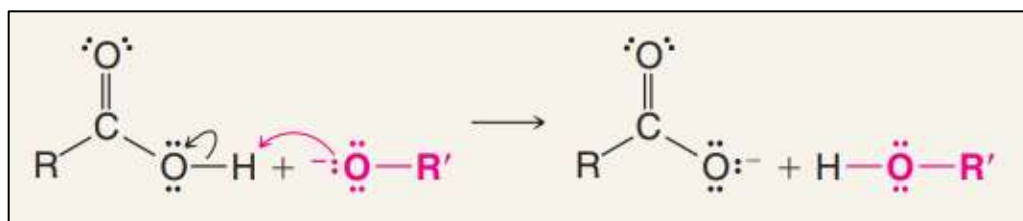
Figura 8 - Expelição do íon alcóxido



Fonte: Solomons e Fryhle, 2011.

O íon alcóxido liberado transfere um próton para o intermediário formado na etapa anterior, formando assim os produtos da reação da hidrólise do éster (Figura 9).

Figura 9 - Transferência de prótons e finalização da reação



Fonte: Solomons e Fryhle, 2011.

O íon carboxilato formado na etapa final (Figura 9) é pouco reativo quando submetido à substituição nucleofílica em virtude de sua carga negativa, logo, a hidrólise de um éster em meio básico, a exemplo do hidróxido de sódio, é uma reação irreversível. (SOLOMONS e FRYHLE, 2011; VASCONCELOS, MISAEL, et al., 2015)

As maiores conversões da saponificação do acetato de etila são alcançadas quando os reagentes são alimentados em proporções equimolares, o que faz jus à estequiometria da reação. Contudo, a constante de velocidade é impactada negativamente, isto é, tem seu valor reduzido, quando produtos são adicionados na alimentação do sistema. (ASGHAR, MASOOM, et al., 2020)

Uma solução contendo hidróxido de sódio e acetato de etila apresenta uma tendência a diminuir a condutividade ao longo da reação, uma vez que a condutividade majoritária do íon hidroxila passa a ser substituída pela condutividade fraca do íon acetato com o andamento da reação química. A condutividade elétrica consiste, portanto, em uma metodologia para avaliar o progresso da reação de saponificação do acetato de etila. Uma segunda alternativa para o monitoramento da concentração consiste na coleta em intervalos de tempo definidos, seguida da descarga em uma solução de ácido clorídrico em excesso, realizando por fim uma titulação-reversa com hidróxido de sódio (AHMAD, AHMAD, et al., 2013).

A reação de saponificação do acetato de etila com hidróxido de sódio é uma reação amplamente discutida na literatura, sendo utilizada como modelo de reação química no ensino de disciplinas como cinética química, físico-química e reatores químicos homogêneos. A Tabela 2 sumariza alguns dos estudos reportados na literatura, bem como os parâmetros obtidos em cada um e a metodologia analítica utilizada para o monitoramento da reação química.

Tabela 2 – Estado da arte – Parâmetros cinéticos

Referência	Energia de Ativação (kJ/mol)	Fator de Frequência (L.mol⁻¹.s⁻¹)	Metodologia analítica empregada
Cross, Madden et al. (2018)	39,3400	8,7619 x 10 ⁵	Condutimetria
Çitak e Kivrak (2018)	29,7750	2,7038 x 10 ⁴	Titulometria
Mukhtar, Shafiq et al. (2015)	43,0940	2,3865 x 10 ⁴	Condutimetria
Souza, Cruz et. al (2017)	17,8850	2,5522 x 10 ⁴	Titulometria
Borovinskaya et. al (2019)	45,3671	1,0009 x 10 ⁷	Condutimetria
Ahmed (201)	48,3858	3,3599 x 10 ⁷	Titulometria
Berni (2016)	78,8000	1,6708 x 10 ¹²	Condutimetria
Petek e Krajnc (2011)	48,7000	2,0000 x 10 ⁹	Condutimetria
Das, Sahoo et al. (2011)	41,6581	2,4781 x 10 ⁶	Condutimetria

Fonte: O autor, 2023.

3 MATERIAL E MÉTODOS

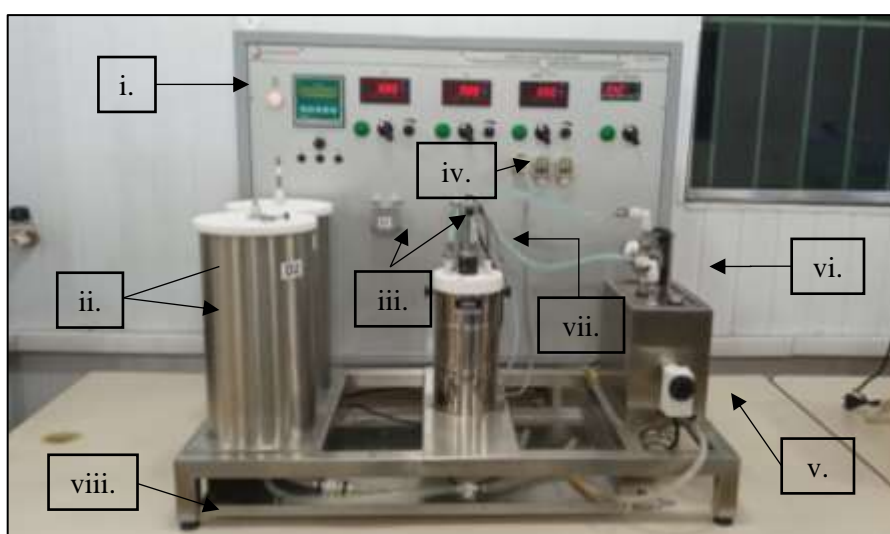
3.1 EQUIPAMENTOS

Na presente seção serão apresentados e discutidos os equipamentos utilizados para a condução dos experimentos em sua totalidade, isto é, equipamentos utilizados para o preparo das matérias-primas, calibração e coleta de dados.

3.1.1 Unidade de Serviço

Para a condução dos experimentos foi utilizada uma unidade de serviço específica para reatores químicos da marca Elettronica Veneta S.PA.® (Figura 10), disponível no Laboratório de Engenharia Química III da Universidade do Estado do Amazonas.

Figura 10 - Unidade de operação com reator batelada acoplado



Fonte: O autor, 2023.

A unidade de reatores químicos é de aço inoxidável AISI 304, pesando 70 kg e com dimensões de 850 x 700 x 770 mm. Acoplados à unidade de serviço, estão presentes os seguintes equipamentos periféricos (Figura 10):

- i. Um painel elétrico com um disjuntor de corrente residual de 30 mA;
- ii. Dois tanques de aço inoxidável AISI 304 para acondicionamento de reagentes com capacidade de 5 litros cada um;
- iii. Duas bombas peristálticas para alimentação de reagentes com vazão volumétrica regulável com uma faixa de operação de 0 a 118 mL/min, regulada através de um potenciômetro acoplado ao painel elétrico do equipamento;

- iv. Comando de controle para os agitadores dos equipamentos: CSTR, CSTR em série e reator em batelada;
- v. Tanque para circulação de água quente (caso os reatores operem a temperaturas superiores à temperatura ambiente);
- vi. Bomba para movimentação do fluido de troca térmica acondicionado no tanque de circulação;
- vii. Sensor de temperatura (Pt100) a ser utilizado individualmente com cada um dos reatores químicos, junto de um dispositivo que promove o controle automático de temperatura modulando a potência do elemento aquecedor;
- viii. Bandeja para coleta e retenção de vazamentos com uma válvula.

3.1.2 Reator Batelada

Para o estudo cinético da reação de saponificação do acetato de etila foi utilizado o reator descontínuo CR3/EV da marca Elettronica Veneta S.PA.®, também disponível no Laboratório de Engenharia Química III da Universidade do Estado do Amazonas (Figura 11).

Figura 11 - Reator descontínuo CR3/EV



Fonte: O autor, 2023.

O reator em batelada utilizado é de aço inoxidável AISI 304, com um volume útil de 1 L, isolamento à vácuo, serpentina e um agitador do tipo turbina, apresentando ainda conexões para sensores de temperatura e condutividade. O agitador de turbina integrado ao reator descontínuo é do tipo de pás retas verticais, com duas pás de 4 cm x 1 cm, distribuídas ao longo

da haste do agitador (Figura 12), tendo como objetivo aumentar a eficácia da mistura e da transferência de calor do fluido aquecedor à mistura reacional contida em seu interior.

Figura 12 - Agitador de turbina de pás retas verticais



Fonte: O autor, 2023.

O agitador de turbina de pás retas verticais acopladas é da marca Siboni Motors and Solutions, 24V, com uma velocidade de operação máxima de 2500 rpm. A velocidade pode ser regulada através do potenciômetro integrado à Interface Homem-Máquina (IHM) da unidade de operação.

Diante disso, inicialmente o agitador fora calibrado com o auxílio de um tacômetro digital da marca Minipa®, modelo MDT-2244B. Para a calibração do agitador o percentual exibido na IHM fora variado em intervalos de 10% e a velocidade de rotação foi lida através do equipamento supracitado. O procedimento descrito foi realizado em triplicata, com o agitador inserido em um béquer de 1 L com água destilada, visando simular ao máximo as condições experimentais (Figura 13).

Figura 13 - Calibração do agitador



Fonte: O autor, 2023.

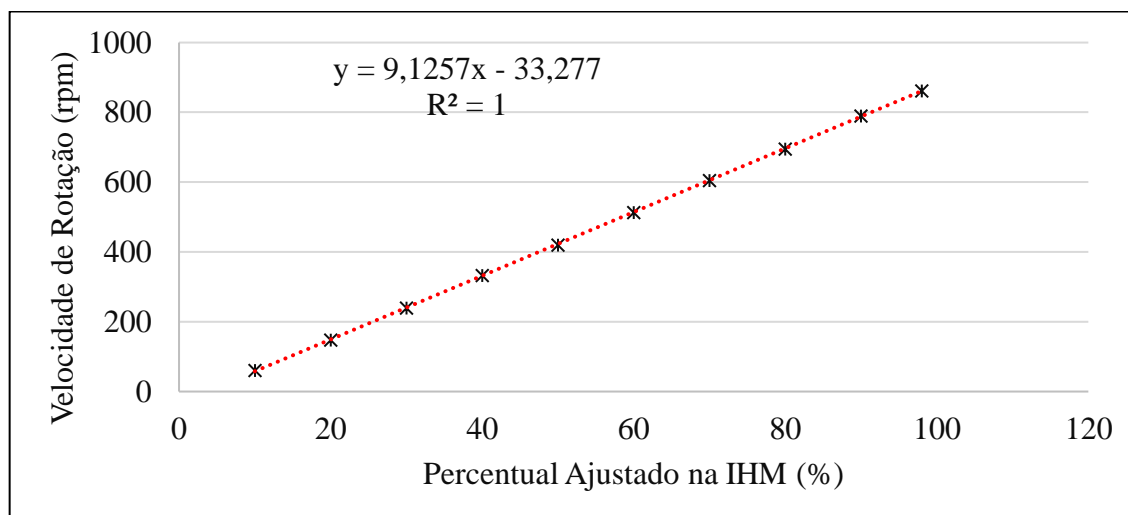
Os valores exibidos no visor do tacômetro foram tabelados e, em seguida, uma curva analítica relacionando o percentual do potenciômetro e a velocidade de agitação foi construída, obtendo assim uma equação que relaciona as duas variáveis supracitadas, conforme sugere a Tabela 3 e a Figura 14.

Tabela 3 - Calibração do agitador do reator batelada

Percentual regulado no potenciômetro	Velocidade (rpm) Teste 1	Velocidade (rpm) Teste 2	Velocidade (rpm) Teste 3	Velocidade Média (rpm)
10%	56,60	63,80	63,00	61,13
20%	141,80	151,90	151,10	148,27
30%	238,10	239,10	241,70	239,63
40%	330,40	336,60	329,70	332,23
50%	424,70	420,10	417,10	420,63
60%	512,00	514,30	512,60	512,97
70%	604,60	605,60	606,00	605,40
80%	695,40	696,40	694,60	695,47
90%	790,40	790,00	791,10	790,50
98%	862,90	858,00	864,80	861,90

Fonte: O autor, 2023.

Figura 14 - Curva analítica - Agitador



Fonte: O autor, 2023.

Após a calibração do agitador, o reator descontínuo foi acoplado à base da unidade de operação descrita anteriormente. Em seguida, o plugue do motor do agitador foi conectado ao soquete do painel de controle. O sensor de temperatura (Pt100) foi inserido no reator através da cavidade presente na tampa do reator, sem que este entrasse em contato com a serpentina de aquecimento/resfriamento. O trocador de calor integrado à eletrobomba foi conectado à tampa

do reator através de mangueiras de silicone, além disso, foram utilizadas duas abraçadeiras metálicas para cada extremidade (entrada e saída) a fim de impedir o vazamento do fluido aquecedor durante a realização dos experimentos.

De modo a testar o equipamento quanto a sua operacionalidade, o reator foi preenchido com 1 L de água destilada, o termostato regulador do sistema de aquecimento foi ajustado à temperatura de 40 °C e o agitador de turbina foi ajustado a uma velocidade de 420,63 rpm (50%) com o objetivo de simular as condições experimentais. Após ter sido verificado que os itens periféricos estavam funcionando conforme previsto e que nenhum vazamento ou ruído fora evidenciado, a água contida no reator foi drenada, o agitador e o trocador de calor foram desligados.

3.1.3 Condutivímetro Microprocessado

A propriedade física utilizada para avaliar grau de avanço da reação química de saponificação do acetato de etila através do consumo do hidróxido de sódio foi a condutividade. Diante disso, foi utilizado um condutivímetro microprocessado de bancada, modelo CG 1800, da marca Gehaka, disponibilizado pela Universidade do Estado do Amazonas (Figura 15).

Figura 15 - Condutivímetro microprocessado



Fonte: O autor, 2023.

Antes da realização dos experimentos, o condutivímetro microprocessado foi calibrado utilizando uma solução padrão fornecida pelo próprio fabricante do equipamento. O procedimento de calibração utilizado foi o mesmo fornecido pelo manual de instruções do equipamento:

- i. No menu “Solução Calibra.” pressionou-se a tecla “Sim”, e foi digitado o valor da condutividade da solução tampão disponível (1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$);

- ii. Na função “Calibrar” do dispositivo, pressionou-se a tecla “Sim” para confirmar;
- iii. Conforme solicitado no *display* do equipamento, mergulhou-se o eletrodo na solução tampão disponível e aguardou-se até que a mensagem “Sucesso na Calibração” fosse exibida;
- iv. O eletrodo foi enxaguado com água destilada e fora direcionado para uso.

3.1.4 Balança Analítica Digital

Para a pesagem dos reagentes utilizados para padronização e condução dos experimentos, foi utilizada uma balança analítica digital da marca Shimadzu, modelo AUY220, disponibilizada no Laboratório de Hidrometalurgia da Universidade do Estado do Amazonas (Figura 16).

Figura 16 - Balança analítica

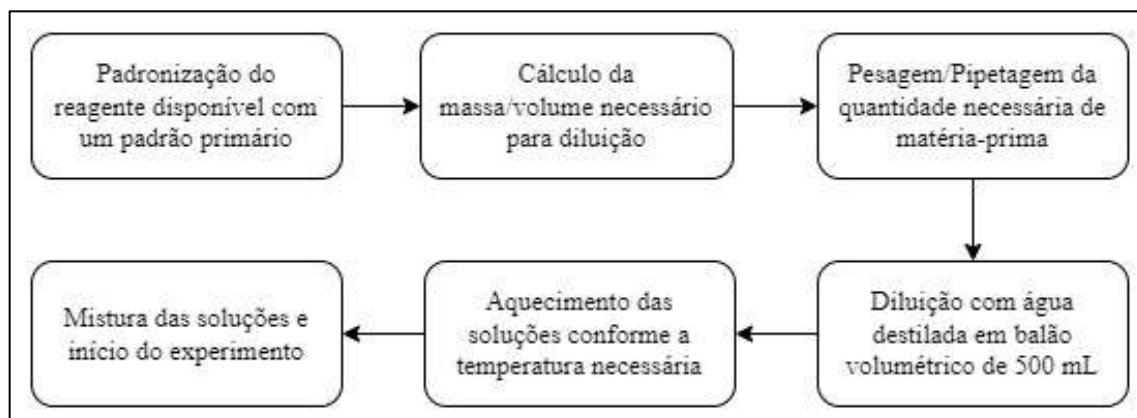


Fonte: O autor, 2023.

3.2 PREPARO DOS REAGENTES

Os reagentes utilizados para a condução dos experimentos foram hidróxido de sódio - NaOH (marca Oriental Chemical Industries) e acetato de etila - $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (marca Nuclear). Em linhas gerais, o preparo das soluções se resume ao fluxograma disposto na Figura 17.

Figura 17 - Fluxograma de preparo dos reagentes



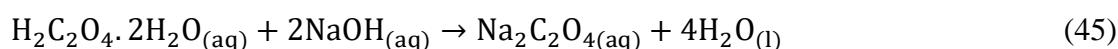
Fonte: O autor, 2023.

3.2.1 Hidróxido de Sódio

3.2.1.1 Padronização do Hidróxido de Sódio

O hidróxido de sódio utilizado para a realização dos experimentos não era um padrão primário, uma vez que continha quantidades indeterminadas de água e carbonato de sódio (Na_2CO_3) adsorvidos no sólido. Em virtude disso, fez-se necessária a padronização do hidróxido de sódio a ser utilizado na condução dos experimentos. A padronização foi feita por meio de titulações utilizando ácido oxálico diidratado ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e fenolftaleína ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$), como indicador ácido-base, conforme sugerem os passos a seguir.

- i. Foi preparada uma solução de NaOH com 0,1 mol/L teórico, ou seja, pesaram-se aproximadamente 2 gramas do material contido no recipiente original, em seguida a massa pesada foi transferida para um balão volumétrico de 500 mL, o qual fora completado com água destilada até que o menisco tangenciasse a marcação circular superior;
- ii. Calculou-se a massa de ácido oxálico teórica necessária para neutralizar 25 mL de NaOH a uma concentração de 0,1 mol/L, considerando a reação de neutralização descrita na Equação 45:



- iii. Pesaram-se aproximadamente 0,1575 g de ácido oxálico diidratado. A massa pesada foi transferida para um balão volumétrico de 50 mL, o qual fora completado com água destilada até que o menisco tangenciasse a marcação circular superior;

- iv. A solução obtida de ácido oxálico diidratado foi transferida para um erlenmeyer de 250 mL, ao qual foram adicionadas 2 gotas de fenolftaleína;
- v. Uma bureta de 50 mL foi rinsada com a solução de hidróxido de sódio preparada no item “i”, em seguida a mesma foi completada até a marcação superior de 50 mL;
- vi. Deu-se início à titulação gotejando a solução contida na bureta e movimentando o erlenmeyer até que a coloração rosa suave fosse observada;
- vii. As massas pesadas e os volumes utilizados foram anotados e calculou-se a concentração real da solução de NaOH preparada.

O procedimento descrito nos tópicos anteriores foi realizado três vezes, ao término calculou-se a média da concentração de hidróxido de sódio preparada. Os resultados obtidos seguem dispostos na Tabela 4.

Tabela 4 - Padronização do hidróxido de sódio

Ensaio	Massa de NaOH (g)	Conc. Teórica NaOH (mol/L)	Massa H ₂ C ₂ O ₄ .2H ₂ O (g)	Vol. Titulação (mL)	Conc. Real NaOH (mol/L)
1			0,1538	24,9	0,09801
2	2,0086	0,1004	0,1568	25,4	0,09796
3			0,1591	25,7	0,09823

Fonte: O autor, 2023.

De posse dos dados dispostos na Tabela 4, foi calculado o Fator de Correção (F_c) a ser considerado durante o preparo das soluções de NaOH a serem utilizadas nos experimentos, conforme sugere a Equação 46:

$$F_c = \frac{\text{Média Concentração Real}}{\text{Concentração Teórica}} = \mathbf{0,9764} \quad (46)$$

3.2.1.2 Preparo das Soluções de Hidróxido de Sódio

Conforme será descrito em etapas seguintes, para a realização dos experimentos foi necessário o preparo de 500 mL de soluções de hidróxido de sódio nas seguintes concentrações: 0,1 mol/L e 0,3 mol/L, utilizando água destilada como solvente. O preparo das soluções foi feito de acordo com os passos descritos a seguir:

- i. Considerando a massa molecular do hidróxido de sódio como 39,997 g/mol e que as soluções seriam armazenadas em um balão volumétrico de 500 mL, calculou-se a massa teórica necessária para cada concentração, conforme a Equação 47:

$$m_{\text{teórica}}(\text{g}) = 39,997 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \cdot \text{Conc. desejada} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) \cdot 0,5(\text{L}) \quad (47)$$

- ii. A massa real a ser pesada foi calculada através da Equação 48, levando-se em consideração o fator de correção (Equação 46):

$$m_{\text{real}}(\text{g}) = \frac{m_{\text{teórica}}}{F_C} \quad (48)$$

A massa pesada foi transferida para um balão volumétrico de 500 mL, o qual fora completado com água destilada até que o menisco tangenciasse a marcação superior da vidraria.

Uma vez que os experimentos foram conduzidos em temperaturas superiores à temperatura ambiente, foi necessário o aquecimento da solução após o preparo. Para as soluções de hidróxido de sódio, o aquecimento foi feito no próprio reator batelada. Após o preparo ter sido finalizado, a solução fora depositada no interior do reator batelada através de um funil de vidro de 100 mm, o sistema de aquecimento foi acionado com a temperatura necessária para a condução do experimento, conforme os passos descritos a seguir:

- i. Pressionou-se o botão L1 e aguardou-se até que o valor de temperatura-alvo (*set-point*) fosse exibido;
- ii. Utilizando os botões L1 e L2 para diminuir e aumentar a temperatura, respectivamente, ajustou-se o *set-point* para a temperatura desejada no experimento;
- iii. Após o ajuste ter sido efetuado, pressionou-se o botão “i” para salvar as informações e concluir o procedimento de ajuste.

3.2.2 Acetato de Etila

3.2.2.1 Preparo das Soluções de Acetato de Etila

Assim como para o hidróxido de sódio, também foi necessário o preparo de 500 mL de acetato de etila solubilizado em água destilada nas concentrações de 0,1 mol/L e 0,3 mol/L. Entretanto, diferentemente do hidróxido de sódio que estava em sua forma sólida, o acetato de etila utilizado se encontrava na fase líquida, sendo necessário inicialmente calcular a concentração molar da solução contida no recipiente, a qual foi encontrada através da relação descrita na Equação 49:

$$M = \frac{\tau \cdot d}{MM} \quad (49)$$

Onde:

M: Concentração molar (mol/L);

τ : Título ou percentual mássico (99,5 %);

d: Densidade da substância (896,8 g/L);

MM: Massa molecular da substância (88,11 g/mol).

Substituindo as informações fornecidas na etiqueta do reagente utilizado, encontrou-se a concentração molar inicial do mesmo (Equação 50):

$$M = \frac{\tau \cdot d}{MM} = 10,1273 \text{ mol/L} \quad (50)$$

De posse da concentração molar inicial da solução de acetato de etila, realizaram-se os cálculos de diluição a fim de que o volume de acetato de etila a ser diluído em água destilada pudesse ser encontrado, conforme sugere a Equação 51:

$$M_i V_i = M_f V_f \quad (51)$$

Onde:

M_i : Molaridade inicial (10,1273 mol/L);

V_i : Volume inicial necessário da solução concentrada de acetato de etila;

M_f : Molaridade final desejada (0,1 ou 0,3 mol/L);

V_f : Volume final da solução (500 mL).

Após o volume de acetato de etila necessário para cada experimento ter sido calculado, uma quantidade superior fora transferida da solução concentrada (recipiente) para um béquer de 100 mL, em seguida, utilizando-se uma pipeta graduada e uma pêra de sucção, os volumes desejados foram transferidos para o balão volumétrico de 500 mL, o qual fora completado com água destilada até o menisco.

Assim como para as soluções de hidróxido de sódio, também foi necessário o aquecimento das soluções de acetato de etila antes da condução dos experimentos. Para essas soluções o aquecimento fora feito utilizando uma chapa aquecedora junto com um agitador magnético. A solução contida no balão volumétrico de 500 mL foi transferida para um erlenmeyer de 500 mL contendo em seu interior um agitador magnético. Um termômetro digital da marca AKSO, modelo AK22, foi colocado no interior da solução e o recipiente foi tampado com papel alumínio. O conjunto fora colocado em uma chapa aquecedora e a temperatura foi regulada de acordo com as especificações de cada experimento (Figura 18).

Figura 18 - Preparo das soluções de acetato de etila



Fonte: O autor, 2023.

3.3 CONDUÇÃO DOS EXPERIMENTOS

O reator em batelada foi utilizado para a determinação dos parâmetros cinéticos da reação de saponificação do acetato de etila na presença de hidróxido de sódio. Os parâmetros que foram determinados experimentalmente seguem listados:

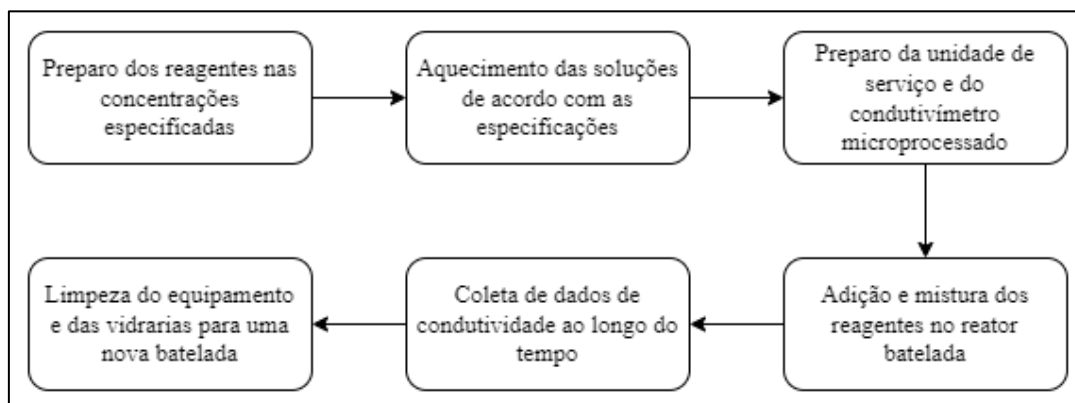
- ✓ Ordem parcial em relação à cada reagente;
- ✓ Ordem global de reação;
- ✓ Constante específica da taxa (ou de velocidade);
- ✓ Energia de ativação;
- ✓ Fator de frequência.

Foram realizados 3 grupos de experimentos, divididos arbitrariamente em A, B e C. Os experimentos A e B objetivaram determinar a ordem parcial em relação à cada reagente e a ordem global da reação química, ao passo que o experimento C objetivou determinar a constante específica de velocidade, energia de ativação e fator de frequência.

De modo a viabilizar a relação entre os subscritos das equações apresentadas anteriormente e os reagentes envolvidos, foi considerado que os subscritos “a” e/ou “A” farão jus ao hidróxido de sódio, ao passo que os subscritos “b” e/ou “B” farão jus ao acetato de etila.

Apesar de terem sido realizados 3 experimentos distintos, o procedimento geral adotado se aplicou a todos. O fluxograma disposto na Figura 19 exhibe a metodologia empregada para a condução dos experimentos.

Figura 19 - Metodologia para a realização dos experimentos



Fonte: O autor, 2023.

3.3.1 Experimento A: Determinação da Ordem em Relação ao Hidróxido de Sódio

A primeira etapa consistiu na determinação da ordem parcial da reação em relação ao hidróxido de sódio (NaOH). Para a determinação de tal parâmetro, fez-se o uso do método do excesso. Sendo assim, a reação foi conduzida no reator batelada CRB/EV3 nas condições operacionais descritas na Tabela 5.

Tabela 5 - Especificações para o Experimento A

Variável	Especificação
Concentração NaOH	0,1 mol/L
Concentração CH ₃ COOC ₂ H ₅	0,3 mol/L
Temperatura	41,6 °C
Velocidade de Agitação	~ 420,63 rpm

Fonte: O autor, 2023.

Inicialmente o condutivímetro microprocessado foi acoplado à base da unidade de reatores e calibrado através de uma solução padrão, conforme descrito em seções anteriores. Após a calibração, o eletrodo foi inserido em uma das cavidades da tampa do reator, ao passo que o sensor de temperatura foi inserido na cavidade disponível no recipiente do fluido de troca térmica (água destilada), conforme sugere a Figura 20.

Figura 20 - Preparo da unidade de serviço



Fonte: O autor, 2023.

Em seguida, foram preparadas as soluções de acetato de etila e hidróxido de sódio conforme procedimentos descritos previamente, de acordo com as concentrações dispostas na Tabela 5, sendo 500 mL de cada solução. Para esta etapa, a concentração de acetato de etila fora três vezes superior à de hidróxido de sódio, de modo que a concentração do primeiro reagente permanecesse aproximadamente constante ao longo do experimento, viabilizando a determinação da ordem em relação ao segundo reagente.

A solução de hidróxido de sódio preparada no balão volumétrico fora despejada no interior do reator através de um funil de vidro de 100 mm de diâmetro. Após a inserção, o sistema de aquecimento foi ajustado para a temperatura de 41,6 °C.

Após o ajuste de temperatura ter sido finalizado, o agitador do reator batelada foi acionado através do potenciômetro, ajustando-o para 50%, correspondente à velocidade aproximada de 420,63 rpm. A temperatura do sistema foi monitorada através de um detector de temperatura por resistência (Pt-100) acoplado à unidade de operação. Quando a temperatura atingiu o valor ajustado no *set-point*, o sistema de aquecimento desabilitava automaticamente, mantendo apenas a circulação da água destilada através da eletrobomba.

Já a solução de acetato de etila preparada no balão volumétrico foi transferida para um erlenmeyer de 500 mL com um agitador magnético contido em seu interior, o conjunto foi aquecido em uma chapa aquecedora e a temperatura do sistema foi monitorada através de um termômetro digital, conforme o procedimento descrito previamente.

Após ambas as soluções terem atingido a temperatura especificada, a solução de acetato de etila aquecida na chapa fora inserida no interior do reator através do funil de vidro de 100 mm acoplado à outra cavidade disponível na tampa do reator. Imediatamente após o início da

inserção, um cronômetro de celular foi iniciado e a condutividade exibida no *display* do condutivímetro microprocessado passou a ser anotada em intervalos de 10 segundos até que o parâmetro supracitado estabilizasse (até que três medidas iguais fossem anotadas). Ao término do experimento o reator foi desmontado e limpo a fim de que uma nova batelada pudesse ser conduzida.

O procedimento apresentado em parágrafos anteriores foi repetido três vezes. As massas e volumes utilizados para o preparo dos reagentes de cada batelada seguem dispostos na Tabela 6. Os valores de condutividade obtidos foram tabelados e serão discutidos e tratados em seções seguintes.

Tabela 6 - Massas e volumes utilizados para o Experimento A

Experimento	Massa de NaOH (g)	Concentração Real NaOH (mol/L)	Volume Acetato de Etila Concentrado (mL)	Concentração Real CH₃COOC₂H₅ (mol/L)
A1	2,0596	0,1006	14,9	0,3018
A2	2,0534	0,1002	14,8	0,2998
A3	2,0483	0,1000	14,8	0,2998

Fonte: O autor, 2023.

3.3.2 Experimento B: Determinação da Ordem em Relação ao Acetato de Etila

A segunda etapa da sequência de experimentos teve como objetivo a determinação da ordem de reação em relação ao acetato de etila. Na ocasião, também se fez uso do método do excesso, conduzindo no reator batelada CRB/EV3 a reação de saponificação nas condições de operação dispostas na Tabela 7.

Tabela 7 - Especificações para o Experimento B

Variável	Especificação
Concentração NaOH	0,3 mol/L
Concentração CH ₃ COOC ₂ H ₅	0,1 mol/L
Temperatura	41,6 °C
Velocidade de Agitação	~ 420,63 rpm

Fonte: O autor, 2023.

O condutivímetro microprocessado foi acoplado à base de operação e calibrado através da solução padrão conforme procedimento descrito previamente. O eletrodo e a sonda de temperatura foram inseridos nas suas respectivas localidades, assim como fora feito para o conjunto de experimentos “A”. Após a calibração foram preparadas 500 mL das soluções de acetato de etila e hidróxido de sódio.

Para esta etapa, a concentração de hidróxido de sódio fora três vezes superior à de acetato de etila, de modo que a concentração do primeiro reagente permanecesse aproximadamente constante ao longo do experimento, viabilizando a determinação da ordem em relação ao segundo reagente.

Assim como no conjunto de experimentos “A”, a solução de hidróxido de sódio foi aquecida no próprio reator batelada, seguindo os mesmos procedimentos de ajuste de temperatura e acionamento do agitador de turbina, em 41,6 °C e 50%, respectivamente. O mesmo fez-se válido para a solução de acetato de etila, cujo aquecimento se deu através de uma chapa aquecedora com agitação magnética.

Após ambas as soluções terem atingido a temperatura especificada, a solução de acetato de etila aquecida na chapa fora inserida no interior do reator através do funil de vidro de 100 mm de diâmetro. Imediatamente após o início da inserção, um cronômetro de celular foi iniciado e a condutividade passou a ser anotada em intervalos de 10 segundos até que três valores repetidos fossem observados, correspondendo à estabilização do sistema. Ao término do experimento o reator foi desmontado e limpo a fim de que uma nova batelada pudesse ser conduzida.

O procedimento apresentado em parágrafos anteriores também foi repetido três vezes. As massas e volumes utilizados para o preparo dos reagentes de cada batelada seguem dispostos na Tabela 8. Os valores obtidos de condutividade foram tabelados e serão discutidos em etapas posteriores.

Tabela 8 - Massas e volumes utilizados para o Experimento B

Experimento	Massa de NaOH (g)	Concentração Real NaOH (mol/L)	Volume Acetato de Etila Concentrado (mL)	Concentração Real CH₃COOC₂H₅ (mol/L)
B1	6,1452	0,3000	4,9	0,1000
B2	6,1454	0,3000	4,9	0,1000
B3	6,1420	0,2999	4,9	0,1000

3.3.3 Experimento C: Determinação dos Parâmetros Dependentes da Temperatura

O terceiro conjunto de experimentos objetivou determinar os parâmetros cinéticos dependentes da temperatura: constante específica da taxa, fator de frequência e energia de ativação; conduzindo a reação química em variadas temperaturas, alimentando os reagentes em proporções estequiométricas (equimolar).

Diante do exposto, a reação de saponificação do acetato de etila foi conduzida no reator batelada, isotermicamente, em 4 temperaturas diferentes. Como foram avaliadas temperaturas distintas, o experimento C foi subdividido em 4 categorias: C-I, C-II, C-III e C-IV, cada uma fazendo menção a uma temperatura. As condições experimentais seguem descritas na Tabela 9.

Tabela 9 - Especificações para o Experimento C

Experimento	Temperatura (°C)	Velocidade de Agitação (rpm)	Concentração NaOH (mol/L)	Concentração CH₃COOC₂H₅ (mol/L)
C-I	26,7			
C-II	32,4	420,63	0,1	0,1
C-III	35			
C-IV	41,6			

Fonte: O autor, 2023.

Para cada faixa de temperatura foram realizados 3 ensaios, totalizando 12 experimentos. A Tabela 10 sumariza as massas de hidróxido de sódio pesadas e os volumes de acetato de etila utilizados para o preparo das soluções.

Tabela 10 - Massas e volumes utilizados para o Experimento C

Experimento	Ensaio	Massa de NaOH (g)	Concentração Real NaOH (mol/L)	Volume Acetato de Etila Concentrado (mL)	Concentração Real CH₃COOC₂H₅ (mol/L)
C-I	1	2,0498	0,1001	4,9	0,1000
	2	2,0547	0,1003	4,9	0,1000
	3	2,0481	0,1000	4,9	0,1000
C-II	1	2,0521	0,1002	4,9	0,1000
	2	2,0509	0,1001	4,9	0,1000
	3	2,0495	0,1000	4,9	0,1000
C-III	1	2,0535	0,1002	4,9	0,1000
	2	2,0510	0,1001	4,9	0,1000
	3	2,0510	0,1001	4,9	0,1000
C-IV	1	2,0510	0,1001	4,9	0,1000
	2	2,0520	0,1002	4,9	0,1000
	3	2,0412	0,0996	4,9	0,1000

Fonte: O autor, 2023.

Para as quatro temperaturas estudadas, o procedimento operacional utilizado segue descrito nos tópicos a seguir:

- i. O condutivímetro microprocessado foi calibrado utilizando a solução de calibração de condutividade conhecida (1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$), consoante o procedimento descrito previamente;
- ii. O eletrodo do condutivímetro foi inserido no interior do reator batelada, ao passo que a sonda de temperatura foi inserida no interior do recipiente do fluido de troca térmica;
- iii. Foram preparadas 500 mL das soluções de hidróxido de sódio e acetato de etila nas concentrações dispostas na Tabela 10, conforme procedimento de preparo apresentado em seções anteriores;
- iv. A solução de hidróxido de sódio foi despejada no interior do reator batelada através de um funil de vidro de 100 mm. O agitador de turbina foi ajustado a 50% no potenciômetro (~420,63 rpm) e o *set-point* do sistema de aquecimento foi ajustado de acordo com a temperatura de cada experimento;
- v. A solução de acetato de etila foi transferida do balão volumétrico para um erlenmeyer de 500 mL, junto com um agitador magnético e um termômetro digital. O sistema foi colocado sobre uma chapa aquecedora até que a temperatura atingisse o valor especificado para o experimento;
- vi. Após ambas as soluções terem atingido a temperatura especificada, a solução de acetato de etila foi despejada no interior do reator batelada através do funil de vidro e um cronômetro de celular foi iniciado imediatamente após a inserção;
- vii. Os valores de condutividade exibidos no *display* do condutivímetro microprocessado foram anotados durante 20 minutos, com intervalos de 30 segundos entre cada coleta.

O procedimento descrito nos tópicos anteriores foi realizado três vezes para cada faixa de temperatura. Os valores obtidos para a condutividade foram anotados e serão discutidos com maior ênfase na seção seguinte.

3.4 ELABORAÇÃO DO ROTEIRO DE AULAS PRÁTICAS

Após a condução dos experimentos e análise dos resultados, foi elaborado um roteiro de aulas práticas contemplando a metodologia utilizada neste trabalho. O roteiro de aulas práticas foi dividido nas seguintes seções:

- i. Objetivos;
- ii. Introdução;

- iii. Material;
- iv. Método;
- v. Referências.

O documento foi elaborado sintetizando as principais informações relacionadas à operação do equipamento utilizado, preparo de soluções e análise dos dados obtidos experimentalmente. Além disso, também foram elaboradas tabelas em branco de modo a viabilizar o preenchimento de informações durante a execução da prática. O documento elaborado encontra-se no Apêndice D do presente trabalho.

4 RESULTADO E DISCUSSÃO

Assim como para a metodologia utilizada para a condução dos experimentos, o tratamento dos dados e as respectivas interpretações também foram divididos em três partes: A, B e C.

Os dados obtidos experimentalmente foram tratados mediante as equações apresentadas anteriormente utilizando o editor de planilhas Microsoft Excel (versão 2301 Build 16.0.16026.20002), disponível no pacote Office 365 da Microsoft. Os gráficos a serem apresentados bem como as equações provenientes da regressão linear também foram obtidos com o software supracitado.

4.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO – EXPERIMENTO A

Conforme apresentado na seção de material e métodos do presente trabalho, foram conduzidos três experimentos com o acetato de etila a uma concentração três vezes superior à de hidróxido de sódio. Com estes experimentos, objetivou-se determinar a ordem parcial em relação ao hidróxido de sódio, consoante o que fora exposto nas Equações 26, 27 e 28.

De posse dos valores de condutividade em função do tempo, foi possível calcular o valor da concentração dos reagentes. Para o caso em discussão, o reagente limitante foi o hidróxido de sódio, logo, a concentração pôde ser obtida a partir da Equação 22, reescrita em termos do hidróxido de sódio, representado pelo subscrito “A” (Equação 52):

$$C_{A_t} = C_{A_0} \cdot \left(\frac{\lambda_{\infty} - \lambda_t}{\lambda_{\infty} - \lambda_0} \right) \quad (52)$$

Onde:

C_{A_t} : Concentração da espécie A no tempo “t” (mol/L);

C_{A_0} : Concentração inicial da espécie A (mol/L);

λ_{∞} : Condutividade da mistura reacional no tempo $t = \infty$ ($\mu\text{S}/\text{cm}$);

λ_t : Condutividade da mistura reacional no tempo t ($\mu\text{S}/\text{cm}$);

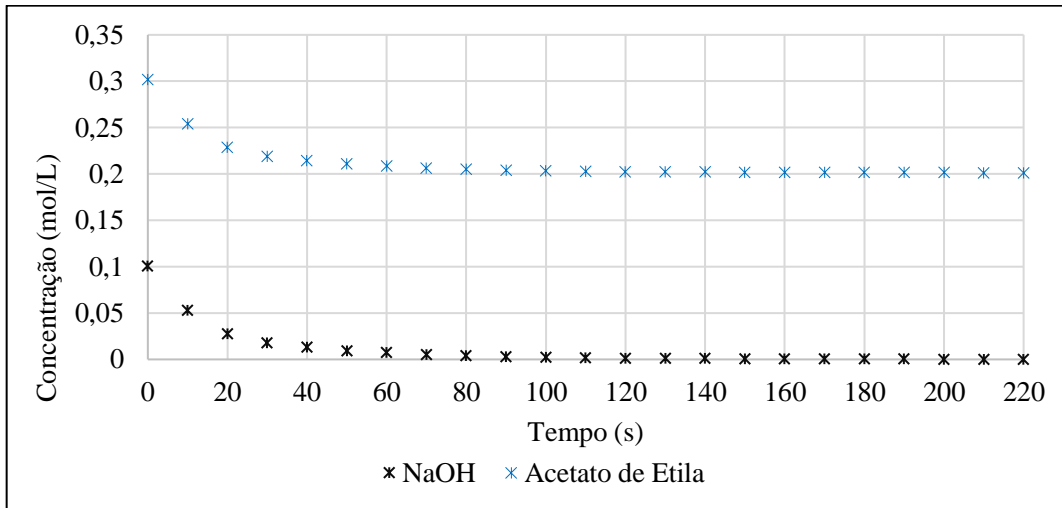
λ_0 : Condutividade da mistura reacional no tempo $t = 0$ ($\mu\text{S}/\text{cm}$);

Já os valores de concentração para o acetato de etila foram obtidos a partir da tabela estequiométrica para reatores em batelada (Tabela 1), conforme a Equação 53, utilizando para isso os valores de conversão, obtidos a partir da Equação 7.

$$C_{B_t} = C_{B_0} - \frac{b}{a} \cdot C_{A_0} \cdot X_A \quad (53)$$

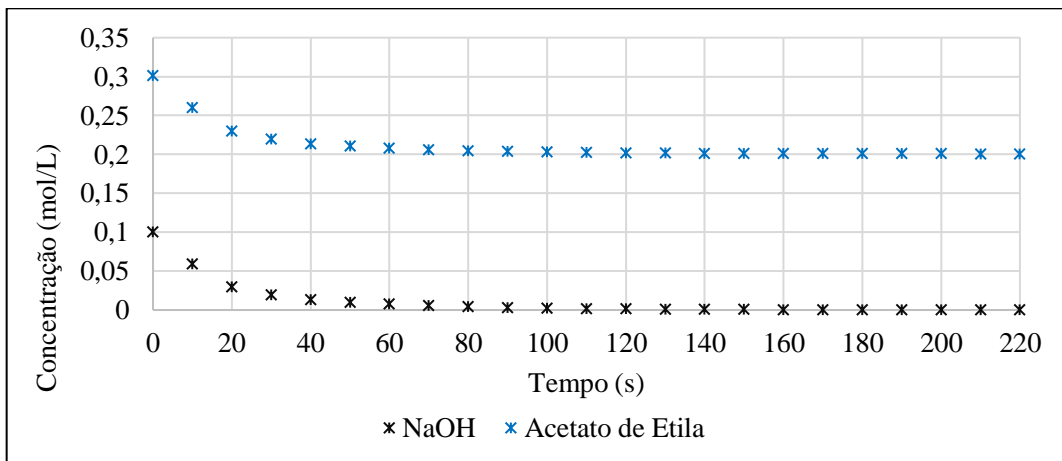
As Figuras 21, 22 e 23 exibem o comportamento da concentração dos reagentes ao longo do tempo.

Figura 21 - Perfil de Concentração (mol/L) vs. Tempo (s) – Experimento A1



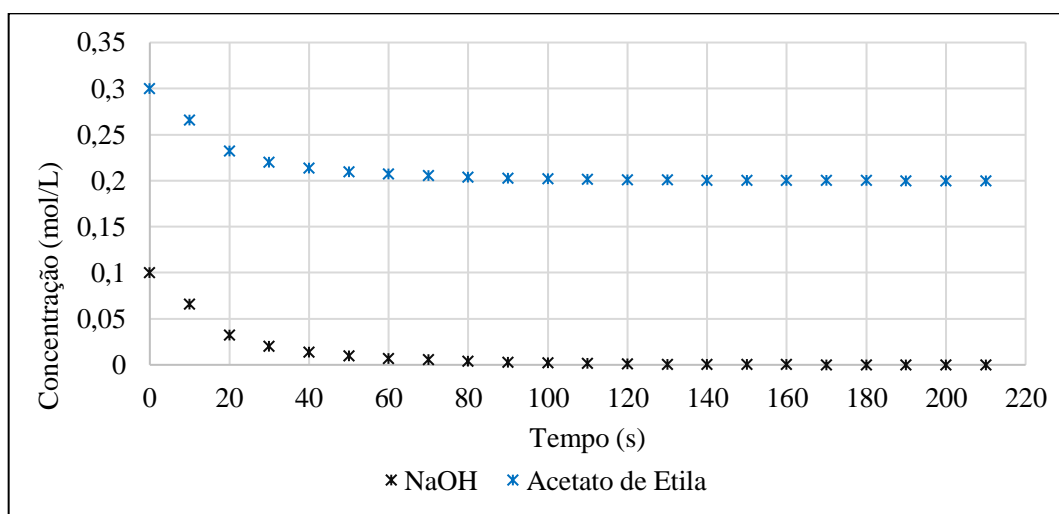
Fonte: O autor, 2023.

Figura 22 - Perfil de Concentração (mol/L) vs. Tempo (s) – Experimento A2



Fonte: O autor, 2023.

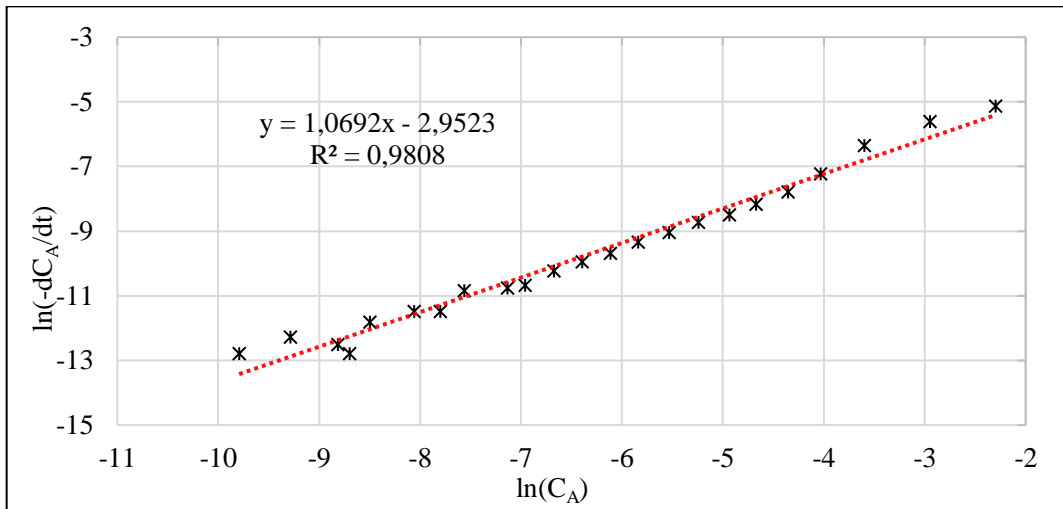
Figura 23 - Perfil de Concentração (mol/L) vs. Tempo (s) – Experimento A3



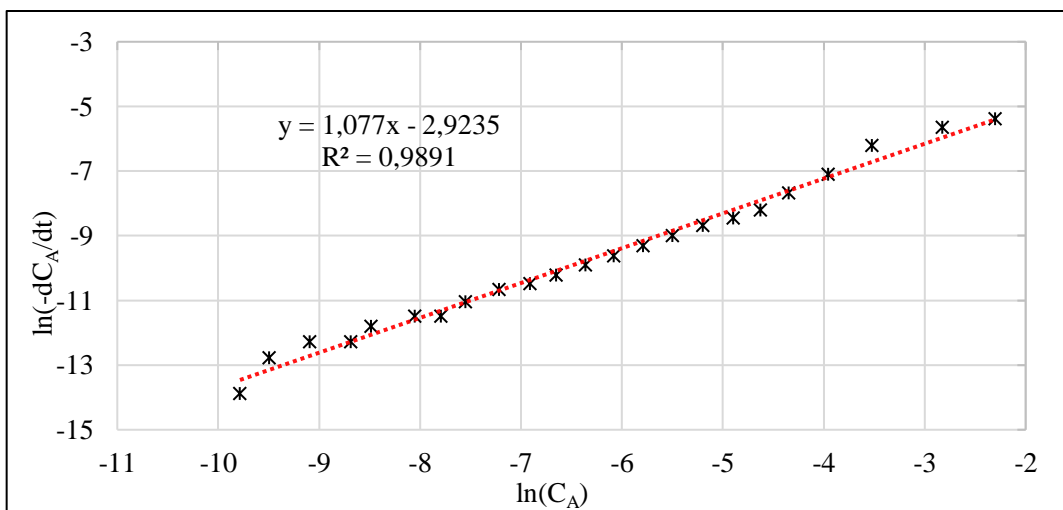
Fonte: O autor, 2023.

Os três ensaios realizados atingiram a estabilidade após transcorridos, em média, 3 minutos e 40 segundos, atingindo uma conversão média de hidróxido de sódio de 99,94%. Um fator contribuinte para a rápida conversão e estabilidade foi a temperatura da realização dos experimentos - 41,6 °C – valor atingido após a estabilização. A temperatura elevada contribui para um aumento da energia cinética das substâncias que constituem a mistura reacional, logo, as colisões efetivas também aumentam. Além disso, o excesso de acetato de etila garantiu a conversão de 99,94% de hidróxido de sódio.

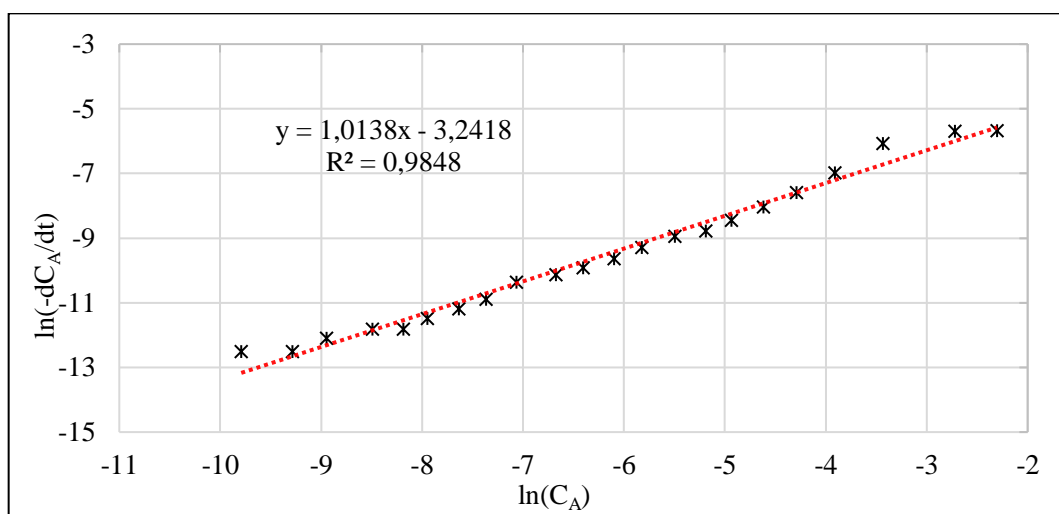
De posse do perfil de concentração em função do tempo, aplicou-se o método das diferenças finitas apresentado nas Equações 31, 32 e 33. Em seguida, plotaram-se os gráficos de $\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right)$ em função do logaritmo natural da concentração de hidróxido de sódio $\ln(C_A)$. Os gráficos obtidos e as equações da regressão linear seguem dispostos nas Figuras 24, 25, e 26.

Figura 24 - $\ln(-dC_A/dt)$ vs. $\ln(C_A)$ – Experimento A1

Fonte: O autor, 2023.

Figura 25 - $\ln(-dC_A/dt)$ vs. $\ln(C_A)$ – Experimento A2

Fonte: O autor, 2023.

Figura 26 - $\ln(-dC_A/dt)$ vs. $\ln(C_A)$ – Experimento A3

Fonte: O autor, 2023.

A Tabela 11 sumariza algumas das informações dispostas nas equações da regressão linear apresentadas nas Figuras 24, 25, e 26.

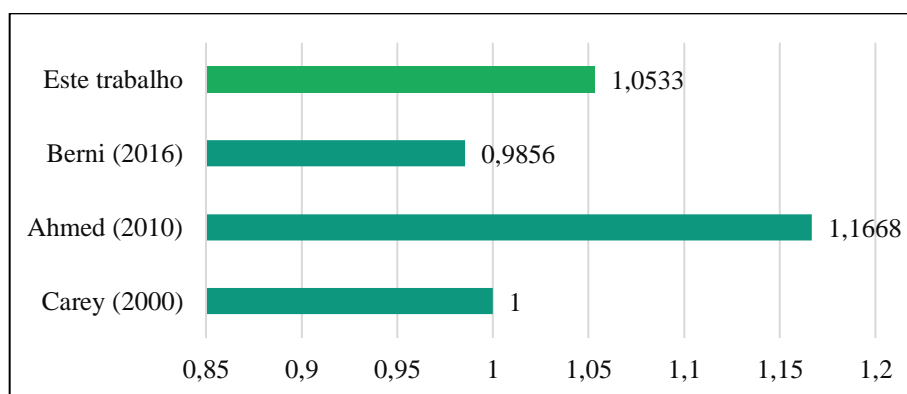
Tabela 11 - Compilação de resultados - Experimento A

Experimento	Coefficiente Angular	Coefficiente Angular Médio	R ²
A1	1,0692		0,9808
A2	1,0770	1,0533	0,9891
A3	1,0138		0,9848

Fonte: O autor, 2023.

Nota-se que os três ensaios resultaram em um coeficiente de determinação superior à 0,98, indicando que mais de 98% da variabilidade dos dados obtidos experimentalmente está sendo explicada pelo modelo obtido a partir da regressão linear. Segundo o que fora apresentado na Equação 28, o coeficiente angular obtido para cada experimento corresponde à ordem parcial em relação ao hidróxido de sódio, logo, determina-se que a ordem parcial em relação ao reagente mencionado é de $\alpha = 1,0533$, considerando a média dos três ensaios. A Figura 27 exibe o comparativo entre os resultados obtidos e os valores reportados na literatura.

Figura 27 - Comparativo com a literatura - Experimento A



Fonte: O autor, 2023.

Segundo Carey (2000), a reação de saponificação do acetato de etila é uma reação de segunda ordem global, com ordem parcial igual a 1 para cada reagente. Ahmed (2010) determinou a ordem de reação individual dos reagentes através do método diferencial, reportando um valor de ordem parcial para o hidróxido de sódio de 1,1668. Berni (2016) também determinou as ordens parciais para cada reagente, porém utilizando a metodologia das velocidades iniciais, encontrando um valor de 0,9856 para o hidróxido de sódio.

Diante do exposto, os resultados obtidos para a ordem parcial do hidróxido de sódio foram satisfatórios, haja vista que estão em conformidade com os valores reportados na literatura, bem como com valores obtidos por demais estudos que objetivaram determinar a ordem global e as ordens parciais da reação em análise.

É evidente que os resultados obtidos experimentalmente no presente trabalho divergiram, ainda que em pequena escala, em comparação com resultados reportados em demais estudos, contudo, metodologias distintas tanto para o monitoramento da reação quanto para a aquisição de dados cinéticos foram empregadas, conseqüentemente a propagação de desvios é diferente para cada valor obtido.

4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO – EXPERIMENTO B

Para o experimento B também foram conduzidos três experimentos, entretanto, neste caso a concentração de hidróxido de sódio fora três vezes superior à de acetato de etila. Com estes experimentos, objetivou-se determinar a ordem parcial em relação ao acetato de etila e, conseqüentemente, a ordem global de reação, uma vez que a ordem parcial em relação ao hidróxido de sódio já foi determinada anteriormente.

Para este experimento o reagente limitante foi o acetato de etila, logo, a Equação 22 foi reescrita em termos do reagente supracitado, indicado pelo subscrito “B” (Equação 54):

$$C_{B_t} = C_{B_0} \cdot \left(\frac{\lambda_\infty - \lambda_t}{\lambda_\infty - \lambda_0} \right) \quad (54)$$

Onde:

C_B : Concentração da espécie B no tempo t (mol/L);

C_{B_0} : Concentração inicial da espécie B (mol/L);

λ_∞ : Condutividade da mistura reacional no tempo $t = \infty$ ($\mu\text{S}/\text{cm}$);

λ_t : Condutividade da mistura reacional no tempo t ($\mu\text{S}/\text{cm}$);

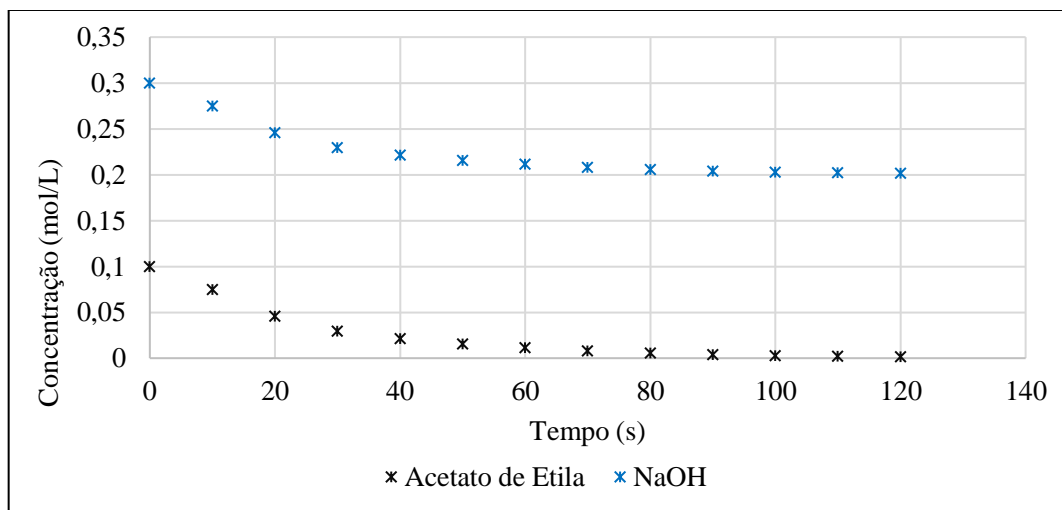
λ_0 : Condutividade da mistura reacional no tempo $t = 0$ ($\mu\text{S}/\text{cm}$);

Assim como foi feito no experimento A, a concentração do reagente em excesso foi obtida fazendo o uso da tabela estequiométrica para reatores em batelada (Tabela 1). A concentração do hidróxido de sódio pôde ser obtida a partir da Equação 55:

$$C_{A_t} = C_{A_0} - \frac{a}{b} \cdot C_{B_0} \cdot X_B \quad (55)$$

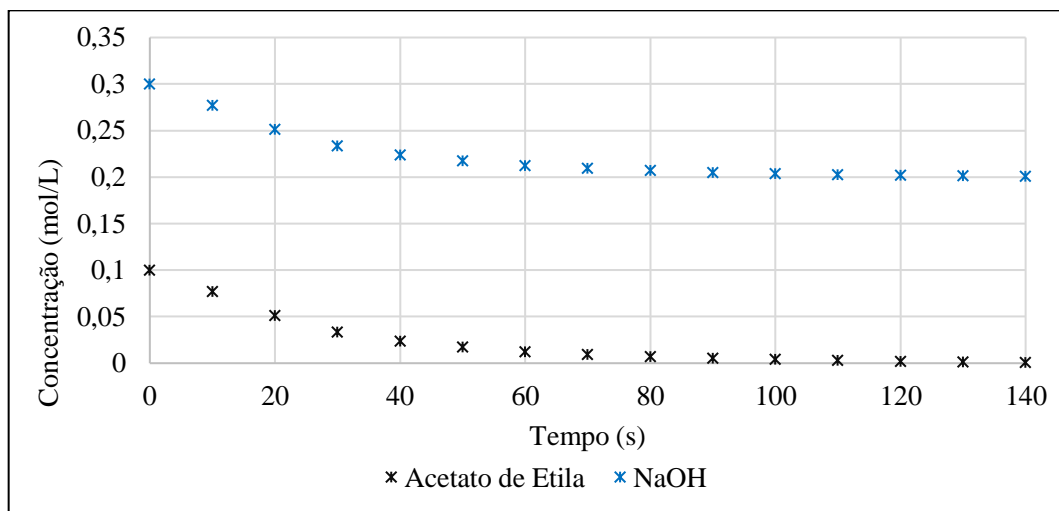
As Figuras 28, 29 e 30 dispostas a seguir exibem o comportamento da concentração dos reagentes ao longo do tempo, para cada experimento.

Figura 28 - Perfil de Concentração (mol/L) vs. Tempo (s) – Experimento B1



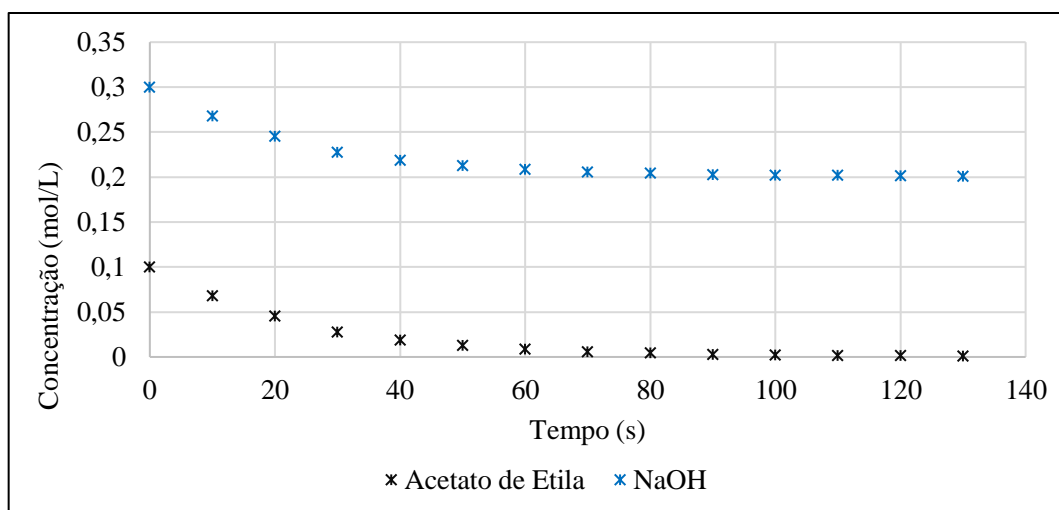
Fonte: O autor, 2023.

Figura 29 - Perfil de Concentração (mol/L) vs. Tempo (s) – Experimento B2



Fonte: O autor, 2023.

Figura 30 - Perfil de Concentração (mol/L) vs. Tempo (s) – Experimento B3



Fonte: O autor, 2023.

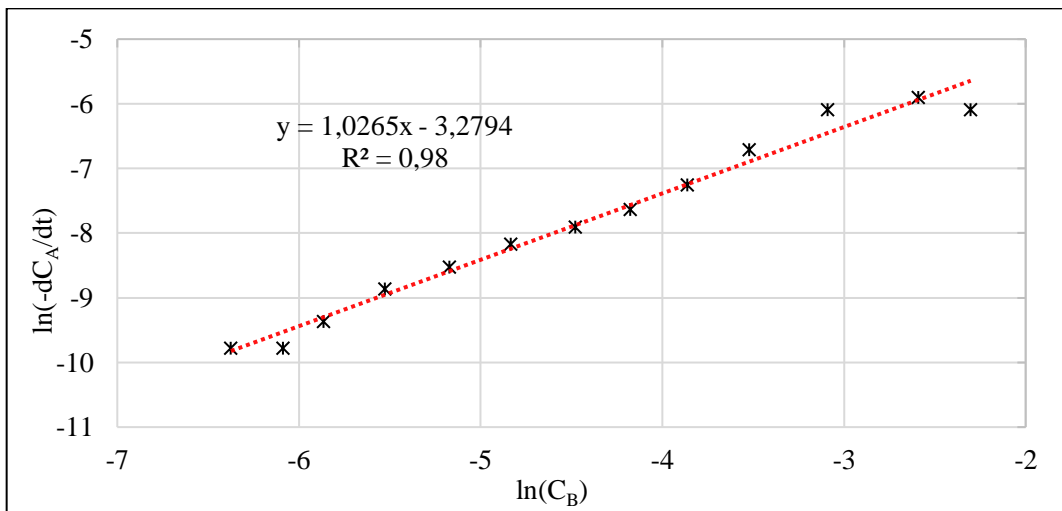
Os três ensaios realizados atingiram a estabilidade após transcorridos, em média, 2 minutos e 10 segundos, o que corresponde à uma conversão média de acetato de etila de 98,71%. Consoante apresentado na metodologia, os experimentos foram realizados à temperatura de 41,6 °C, o que contribui para a rápida conversão e estabilidade alcançadas, assim como para o experimento A.

Todavia, nota-se que o tempo médio para que a estabilidade fosse alcançada (2'10'') foi inferior ao tempo médio necessário do experimento A (3'40''), onde o componente em excesso era o acetato de etila. A inferioridade observada para os experimentos em que o componente em excesso foi o hidróxido de sódio pode ser explicada pela quantidade de espécies deste reagente presentes na mistura reacional. A reação em análise ocorre mediante o ataque

nucleofílico dos íons hidroxila provenientes da base, ou seja, como este componente fez-se presente em excesso, a quantidade de espécies disponíveis para o ataque fez com que o consumo dos íons acetato ocorresse mais rapidamente quando comparado à condição inversa, onde os íons hidroxila fizeram-se presentes em uma quantidade menor.

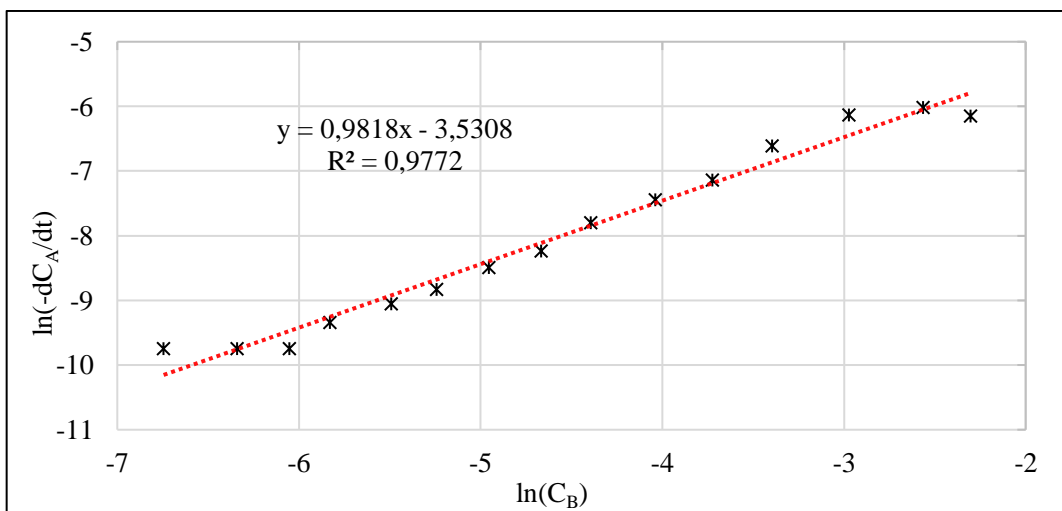
Uma vez obtido o perfil de concentração do acetato de etila em função do tempo, aplicou-se o método das diferenças finitas apresentado nas Equações 31, 32 e 33. Em seguida, plotaram-se os gráficos de $\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right)$ em função do logaritmo natural da concentração de acetato de etila $\ln(C_B)$. Os gráficos obtidos e as equações da regressão linear seguem dispostos nas Figuras 31, 32 e 33.

Figura 31 - $\ln(-dC_A/dt)$ vs. $\ln(C_B)$ – Experimento B1

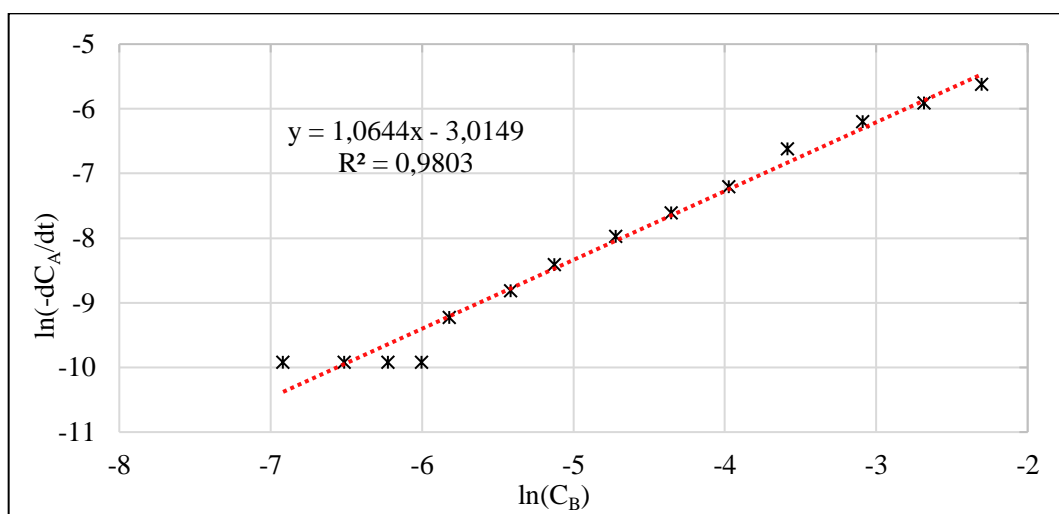


Fonte: O autor, 2023.

Figura 32 - $\ln(-dC_A/dt)$ vs. $\ln(C_B)$ – Experimento B2



Fonte: O autor, 2023.

Figura 33 - $\ln(-dC_A/dt)$ vs. $\ln(C_B)$ – Experimento B3

Fonte: O autor, 2023.

A Tabela 12 resume algumas das informações dispostas nas equações da regressão linear apresentadas nas Figuras 31, 32, e 33.

Tabela 12 - Compilação de resultados - Experimento B

Experimento	Coefficiente Angular	Coefficiente Angular Médio	R ²
B1	1,0265		0,9800
B2	0,9818	1,0242	0,9772
B3	1,0644		0,9803

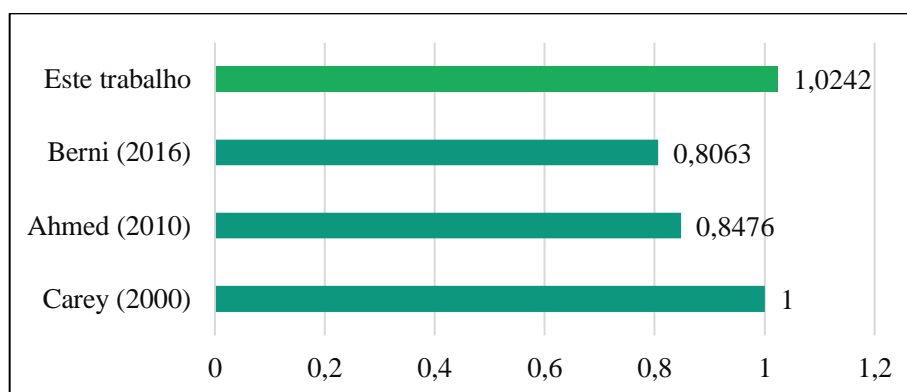
Fonte: O autor, 2023.

Para esta etapa de experimentos, os três ensaios resultaram em um coeficiente de determinação superior à 0,97, revelando um percentual médio de 97,92% da variabilidade dos dados experimentais sendo explicada pelo modelo da regressão linear. Linearizando-se a Equação 29, conforme disposto no algoritmo para utilização do método do excesso, obtém-se a Equação 56:

$$\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \beta \cdot \ln(C_B) + \ln k'' \quad (56)$$

Conforme apresentado na Equação 56, o coeficiente angular obtido para cada experimento corresponde à ordem parcial em relação ao acetato de etila. Logo, determina-se que a ordem parcial em relação ao reagente mencionado é de $\beta = 1,0242$, considerando a média dos três ensaios. A Figura 34 exibe um comparativo do valor obtido no presente trabalho com demais valores reportados na literatura.

Figura 34 - Comparativo com a literatura - Experimento B



Fonte: O autor, 2023.

Assim como apresentado para o conjunto de experimentos “A”, segundo Carey (2000) a reação de saponificação do acetato de etila é uma reação de segunda ordem global, com ordem parcial igual a 1 para cada reagente. Ahmed (2010) determinou a ordem de reação individual para ambos os reagentes através do método diferencial, reportando um valor de ordem parcial para o acetato de etila de 0,8476. Berni (2016) também determinou as ordens parciais para cada reagente utilizando a metodologia das velocidades iniciais, reportando um valor de 0,8063 para o acetato de etila.

Diante do que foi apresentado, os resultados obtidos para a ordem parcial do acetato de etila também foram satisfatórios, uma vez que estão em conformidade com valores previamente documentados na literatura, apesar das divergências encontradas em relação aos resultados reportados em outros estudos.

De posse das duas ordens parciais dos reagentes envolvidos, foi possível determinar a ordem global da reação (Equação 57), conforme apresentado na Equação 6.

$$n = \alpha + \beta = 1,0533 + 1,0242 = \mathbf{2,0775} \quad (57)$$

A ordem global obtida experimentalmente está de acordo com o valor documentado na literatura (ordem global 2), apresentando um erro relativo de 3,87%, o qual pode ser justificado por erros experimentais, desde incertezas de medição da massa e volume dos reagentes utilizados, até mesmo aos valores de condutividade obtidos através do condutivímetro microprocessado.

A ordem global da reação também foi determinada através de outras metodologias para tratamento de dados cinéticos, a exemplo do método integral. Souza, Cruz et al. (2017) avaliaram a reação de saponificação do acetato de etila em um reator batelada e a lei de velocidade que melhor se ajustou aos dados obtidos experimentalmente também foi a de segunda ordem.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO – EXPERIMENTO C

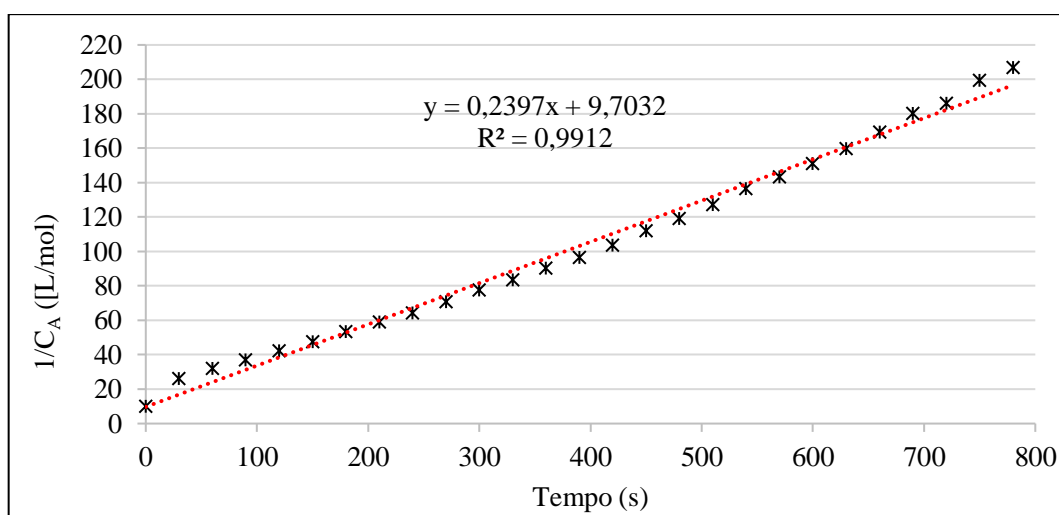
O terceiro e último conjunto de experimentos objetivou determinar os parâmetros cinéticos dependentes da temperatura: constante específica de velocidade, fator de frequência e energia de ativação.

A primeira etapa consistiu na determinação da constante de velocidade (k) para cada faixa de temperatura estudada. Considerando os resultados obtidos nos experimentos A e B, verificou-se que a ordem global da reação de fato é 2, conforme a literatura. Diante de tal informação, a constante de velocidade foi determinada através da lei de velocidade integrada para reações de segunda ordem, conforme apresentado na Equação 39.

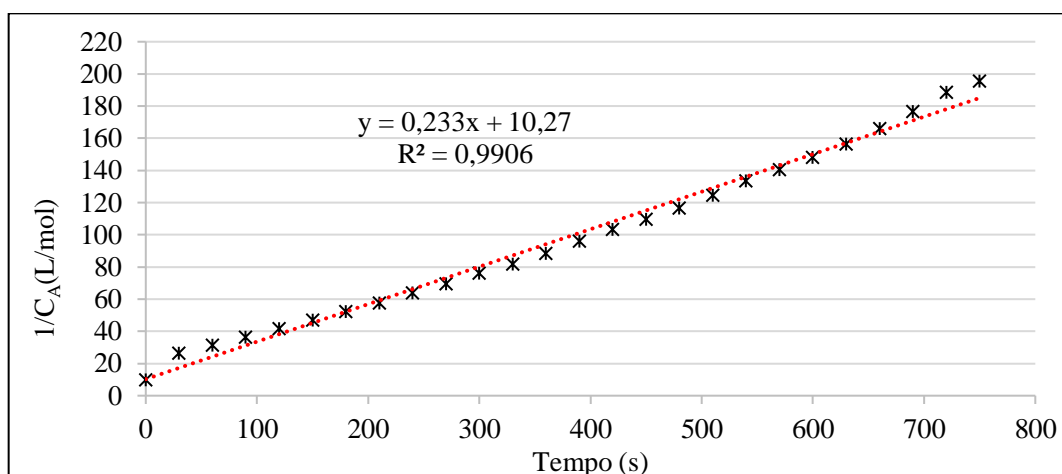
A fim de obter os valores de concentração de hidróxido de sódio, os valores tabelados para a condutividade foram anotados e convertidos em termos de concentração, consoante ao que foi apresentado na Equação 22. Vale ressaltar que para a ocasião em análise onde ambos os reagentes são alimentados em proporções estequiométricas, não há um reagente limitante, logo, os valores de condutividade obtidos aplicam-se para ambos os componentes.

As Figuras 35, 36 e 37 exibem o comportamento dos dados de concentração do experimento C-I (26,7 °C) ajustados à lei de velocidade integrada para reações de segunda ordem (Equação 39).

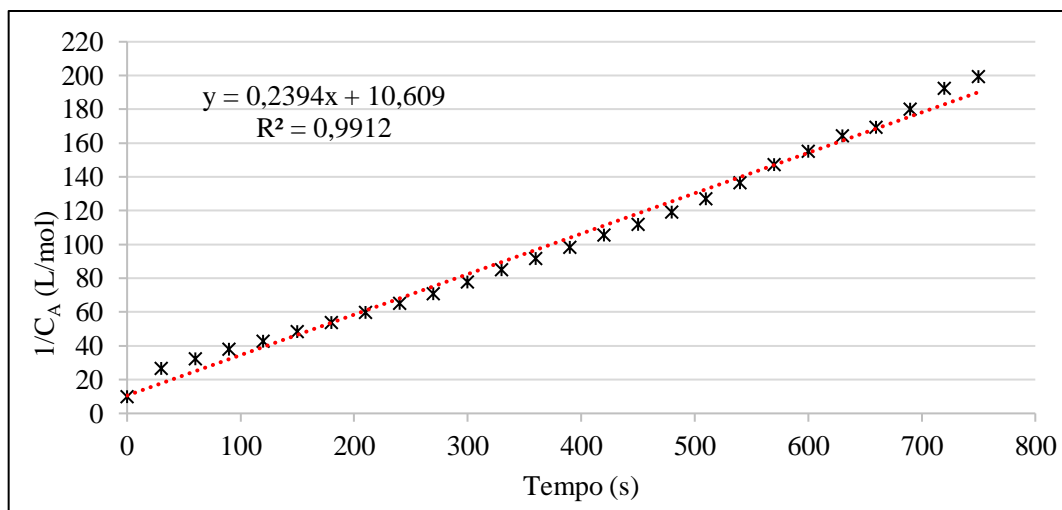
Figura 35 - $1/C_A$ vs. t - Experimento C-I – Ensaio 1



Fonte: O autor, 2023.

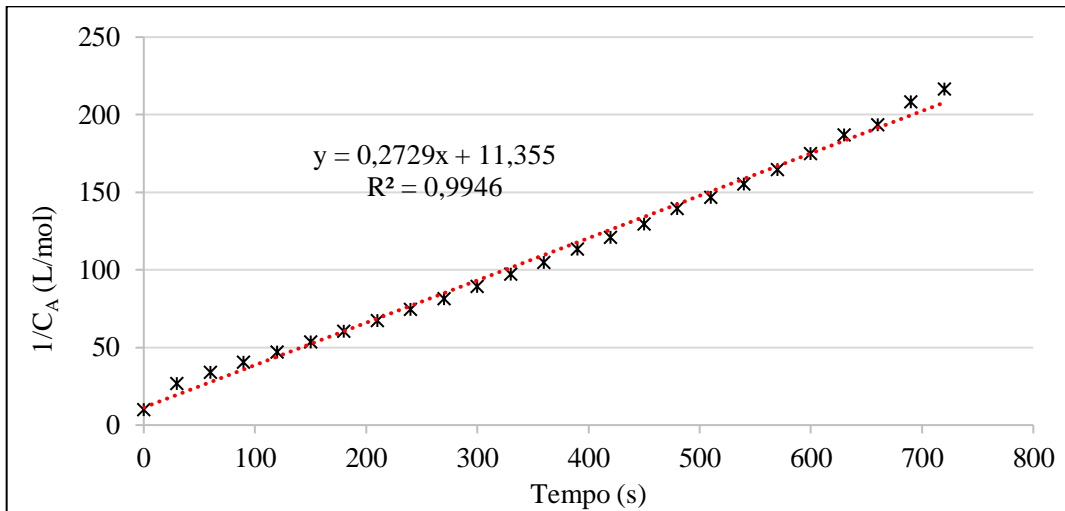
Figura 36 - $1/C_A$ vs. t - Experimento C-I – Ensaio 2

Fonte: O autor, 2023.

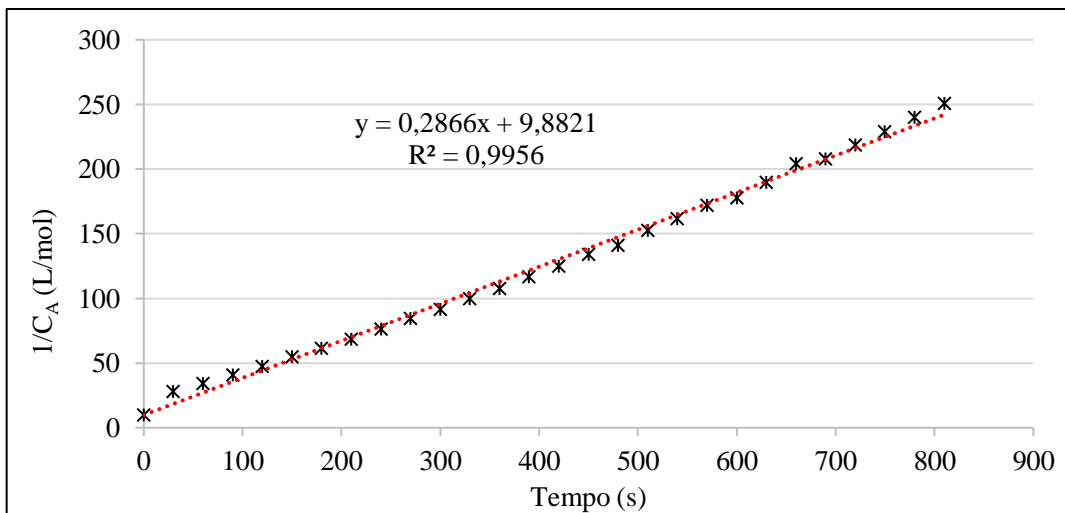
Figura 37 - $1/C_A$ vs. t - Experimento C-I – Ensaio 3

Fonte: O autor, 2023.

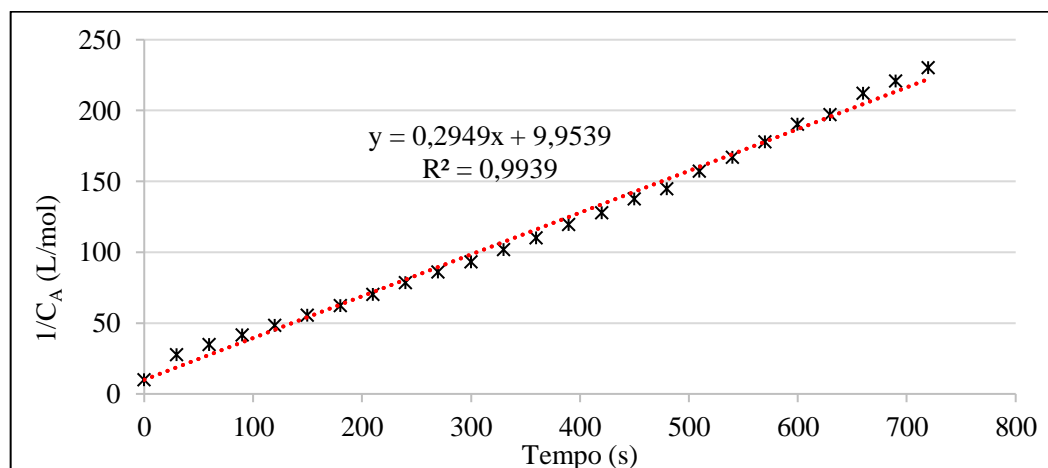
As Figuras 38, 39 e 40 exibem o comportamento dos dados de concentração do experimento C-II (32,4 °C) ajustados à lei de velocidade integrada para reações de segunda ordem (Equação 39).

Figura 38 - $1/C_A$ vs. t - Experimento C-II – Ensaio 1

Fonte: O autor, 2023.

Figura 39 - $1/C_A$ vs. t - Experimento C-II – Ensaio 2

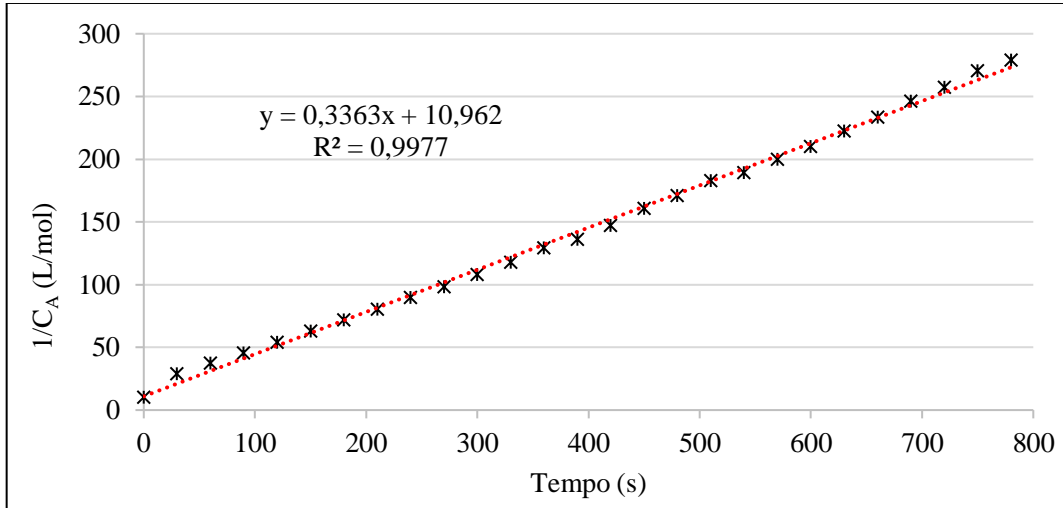
Fonte: O autor, 2023.

Figura 40 - $1/C_A$ vs. t - Experimento C-II – Ensaio 3

Fonte: O autor, 2023.

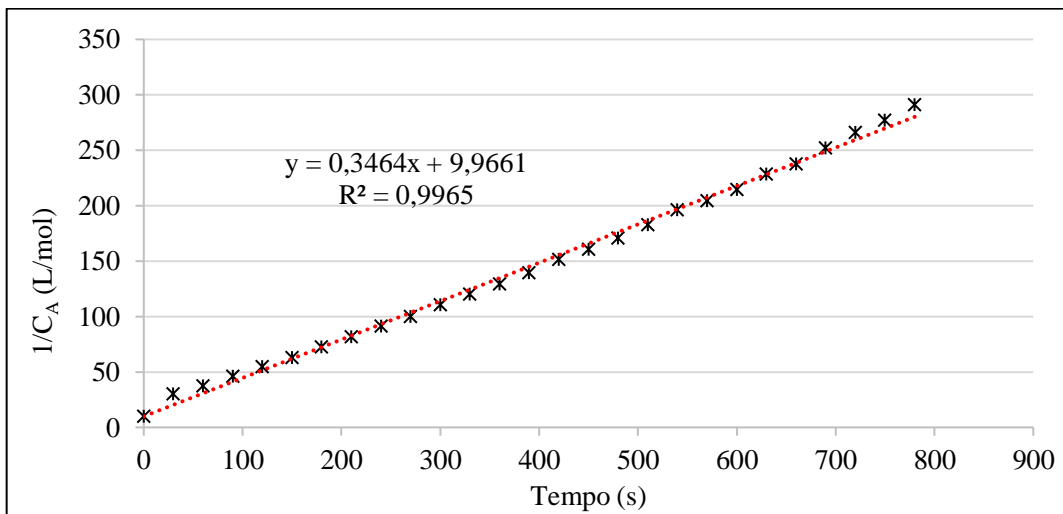
As Figuras 41, 42 e 43 exibem o comportamento dos dados de concentração do experimento C-III (35 °C) ajustados à lei de velocidade integrada para reações de segunda ordem (Equação 39).

Figura 41 - $1/C_A$ vs. t - Experimento C-III – Ensaio 1

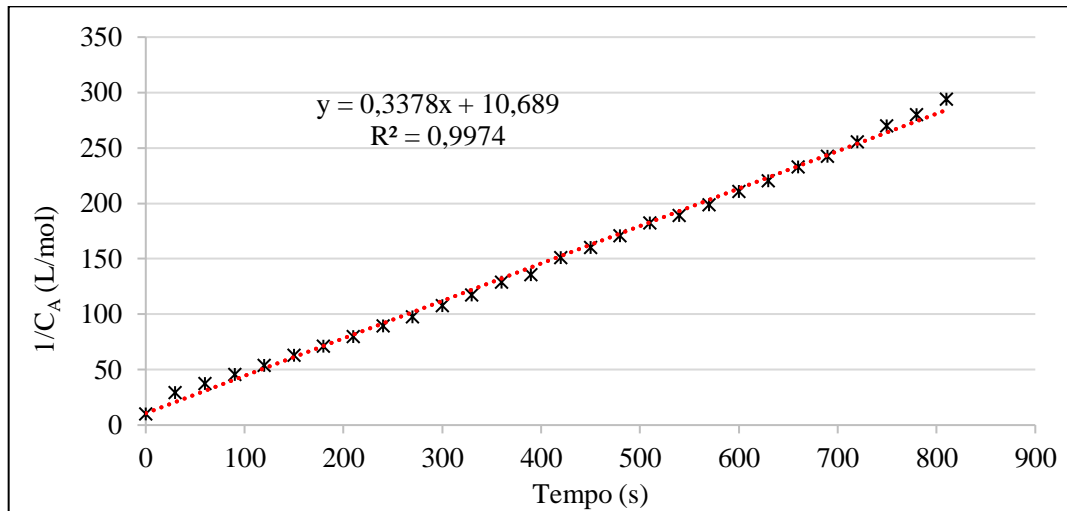


Fonte: O autor, 2023.

Figura 42 - $1/C_A$ vs. t - Experimento C-III – Ensaio 2

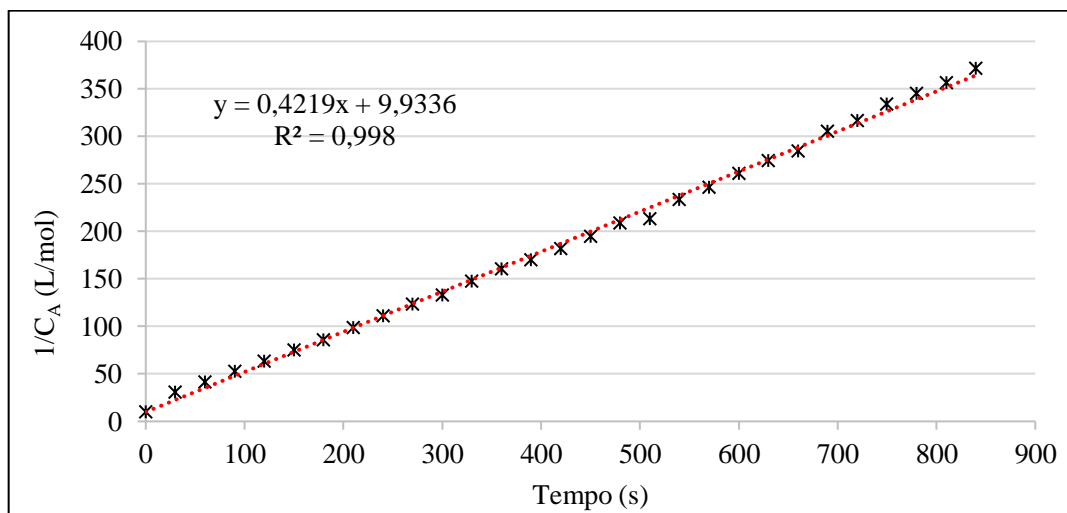


Fonte: O autor, 2023.

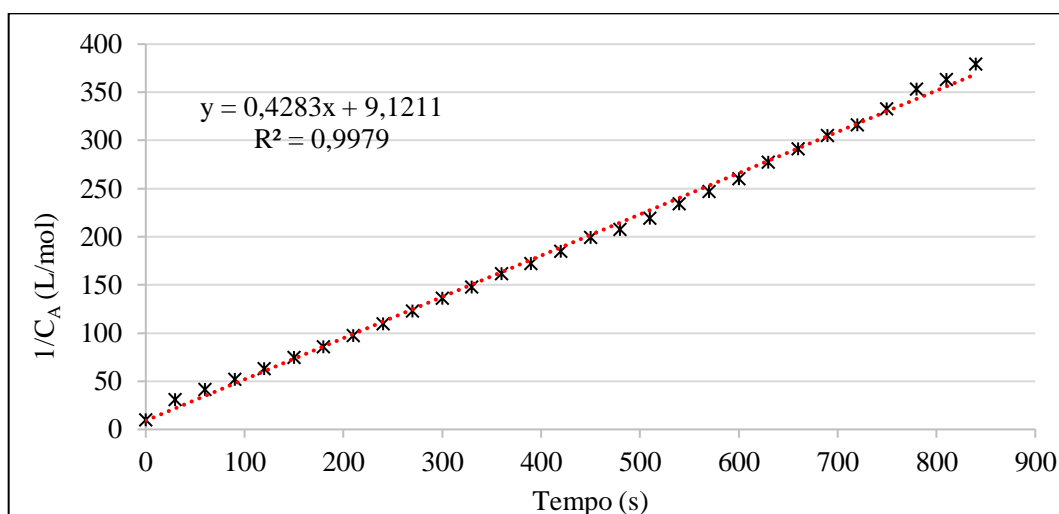
Figura 43 - $1/C_A$ vs. t - Experimento C-III – Ensaio 3

Fonte: O autor, 2023.

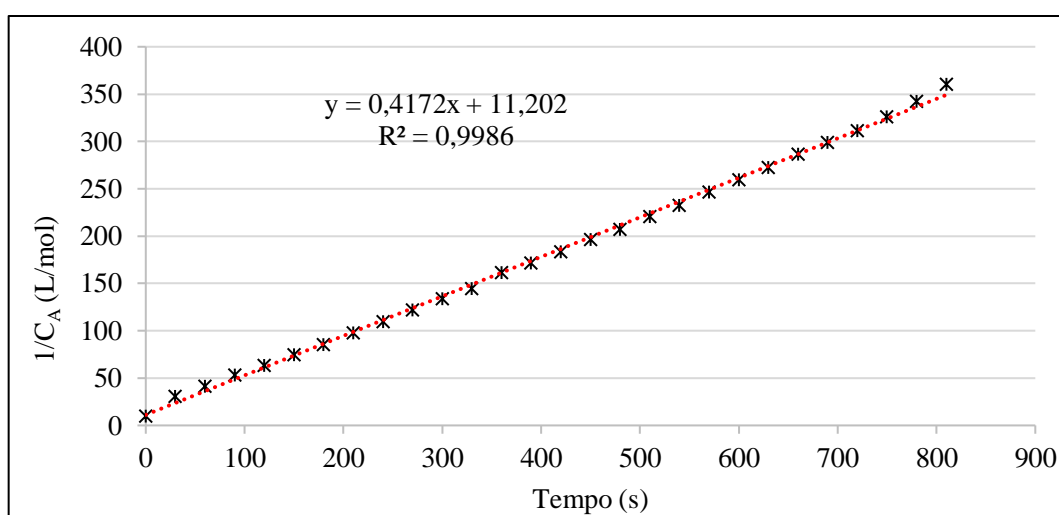
As Figuras 44, 45 e 46 exibem o comportamento dos dados de concentração do experimento C-IV (41,6 °C) ajustados à lei de velocidade integrada para reações de segunda ordem (Equação 39).

Figura 44 - $1/C_A$ vs. t - Experimento C-IV – Ensaio 1

Fonte: O autor, 2023.

Figura 45 - $1/C_A$ vs. t - Experimento C-IV – Ensaio 2

Fonte: O autor, 2023.

Figura 46 - $1/C_A$ vs. t - Experimento C-IV – Ensaio 3

Fonte: O autor, 2023.

A Tabela 13 sumariza os valores obtidos para a constante específica de velocidade para cada temperatura avaliada, parâmetro este que fora obtido a partir do coeficiente angular da reta ajustada à equação de velocidade integrada de segunda ordem. Na Tabela 13 também estão dispostos os valores para o coeficiente de determinação (R^2) e a conversão média da reação química (%).

Tabela 13 - Resultados do Experimento C – k , R^2 e Conversão

Experimento	Ensaio	Temperatura (°C)	k ($L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)	R^2	X_A (%)
C-I	1	26,7	0,2397	0,9912	95,17
	2		0,2330	0,9906	94,90
	3		0,2394	0,9912	94,98

Tabela 1514 - Resultados do Experimento C – k, R² e Conversão (continuação)

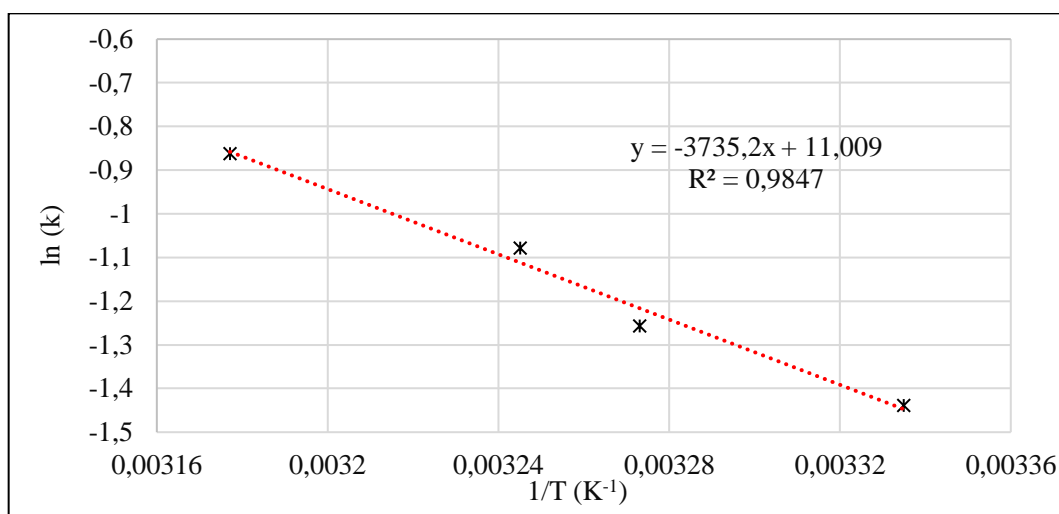
Experimento	Ensaio	Temperatura (°C)	k (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	R ²	X _A (%)
C-II	1	32,4	0,2729	0,9946	95,39
	2		0,2866	0,9956	96,02
	3		0,2949	0,9939	95,66
C-III	1	35	0,3363	0,9977	96,42
	2		0,3464	0,9965	96,57
	3		0,3378	0,9974	96,60
C-IV	1	41,6	0,4219	0,9980	97,31
	2		0,4283	0,9979	97,37
	3		0,4172	0,9986	97,22

Fonte: O autor, 2023.

Observa-se que para todas as faixas de temperatura avaliadas, o coeficiente de determinação foi igual ou superior a 99%, indicando o ajuste dos dados obtidos experimentalmente ao modelo de regressão linear proposto pela Equação 39. Este ajuste era previsto, haja vista que nos Experimentos A e B constatou-se que a reação de fato é de segunda ordem, conseqüentemente, a lei de velocidade integrada que melhor descreveria os dados obtidos experimentalmente seria a de ordem supracitada.

Nota-se também que, à medida que se aumentou a temperatura, maiores conversões foram alcançadas. Tal fenômeno é físico-quimicamente previsto, uma vez que quando há um aumento na temperatura do volume de controle, as partículas dos reagentes ali presentes têm a energia cinética elevada, logo, ocorre um aumento de colisões efetivas, diretamente proporcional à quantidade de partículas que irão reagir, justificando assim as conversões obtidas. (AGUIAR, 2018)

De posse dos valores médios para a constante de velocidade a diferentes temperaturas, plotaram-se os valores de ln (k) em função do inverso da temperatura absoluta (1/T), conforme descrito na equação de Arrhenius linearizada (Equação 40), de modo a obter a energia de ativação e o fator de frequência para a reação química em análise. O gráfico obtido encontra-se na Figura 47.

Figura 47 - $\ln(k)$ vs. $1/T$ (K^{-1})

Fonte: O autor, 2023.

De posse da equação da regressão disposta na Figura 47, foi possível obter tanto a energia de ativação quanto o fator de frequência, conforme demonstram as Equações 58 e 59.

$$\ln(A) = 11,009 \therefore A = \exp(11,009) = \mathbf{6,0415 \times 10^4 \text{ (L. mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})} \quad (58)$$

$$-\frac{E_A}{R} = -3735,2 \therefore E_A = 3735,2 \times 8,314462 = \mathbf{31,0562 \text{ (kJ. mol}^{-1})} \quad (59)$$

A Tabela 15 exhibe o comparativo das constantes de velocidades obtidas no presente trabalho em relação a outros valores reportados na literatura.

Tabela 15 - Comparativo com a literatura - Experimento C - Constante Específica da Taxa

Referência	Constante de Velocidade ($L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)			
	26,7 °C	32,4 °C	35 °C	41,6 °C
Cross, Madden et al. (2018)	0,1225*	0,1571*	0,194	0,2587*
Çitak e Kivrak (2018)	0,1757*	0,2121*	0,2424*	0,3093*
Borovinskaya et al. (2019)	0,1246*	0,1660*	0,2034*	0,2949*
Ahmed (2010)	0,1251*	0,1698*	0,2109*	0,3134*
Souza, Cruz et al. (2017)	0,3299*	0,3693*	0,4001*	0,4631*
Das, Sahoo et al. (2011)	0,1371	0,1783	0,2150	0,3023
Berni (2016)	0,0313*	0,0515*	0,0733*	0,1397*
Petek e Krajnc (2011)	0,1094*	0,1488*	0,1851*	0,2758*
Este trabalho	0,2374	0,2848	0,3402	0,4225

* Os valores apresentados foram calculados a partir da energia de ativação e fator de frequência reportados nas respectivas referências.

Fonte: O autor, 2023.

Conforme apresentado na Tabela 15, os valores obtidos experimentalmente para a constante de velocidade no presente trabalho divergiram, razoavelmente, dos valores reportados na literatura. Tais diferenças podem ter sido ocasionadas por erros experimentais provenientes

de variáveis como: preparo das matérias-primas, pureza dos reagentes utilizados, estrutura do equipamento utilizado, metodologia utilizada para o monitoramento da reação química e interpretação dos dados experimentais.

Observa-se na Tabela 15 que os valores marcados pelo símbolo “*” não foram obtidos diretamente durante a condução dos experimentos, isto é, não foram conduzidos experimentos na temperatura respectiva. Tais valores foram calculados de posse dos parâmetros constituintes da equação de Arrhenius: energia de ativação e fator de frequência, estes obtidos experimentalmente, porém, a partir de dados em outras temperaturas que não as utilizadas no presente trabalho. O fato de tais parâmetros terem sido calculados contribui também para a propagação dos desvios.

Além das variáveis supracitadas, notou-se uma divergência no tocante ao sistema de aquecimento, agitação e à estrutura do reator utilizado pelos trabalhos consultados. A Tabela 16 exibe tais informações.

Tabela 16 - Comparativo com a literatura (Estrutura, Aquecimento e Mistura)

Referência	Estrutura do Reator	Tipo de Aquecimento	Tipo de agitador
Cross, Madden et al. (2018)	Béquer	Banho termostático	Mecânico
Çitak e Kivrak (2018)	Cilindro de vidro	Não disponível	Mecânico
Ahmed (2010)	Tanque de aço inox	Camisa	Mecânico
Souza, Cruz et al. (2017)	Béquer	Manta aquecedora	Magnético
Das, Sahoo et al. (2011)	Béquer	Banho termostático	Mecânico
Berni (2016)	Tanque de aço inox	Serpentina	Mecânico
Petek e Krajnc (2011)	Béquer	Banho termostático	Mecânico
Este trabalho	Tanque de aço inox	Serpentina	Mecânico

Fonte: O autor, 2023.

Nota-se que existe uma divergência no tocante ao conjunto estrutural em relação aos trabalhos reportados na literatura. Para estudos onde o reator utilizado fora um béquer em um banho termostático, por exemplo, os experimentos foram conduzidos em um sistema aberto, permitindo assim a troca de calor e de matéria com as vizinhanças, podendo interferir no procedimento de monitoramento da reação e aquisição de dados para o estudo cinético.

A Tabela 17 exibe o comparativo dos valores obtidos experimentalmente para a energia de ativação e para o fator de frequência em relação à demais trabalhos reportados na literatura, bem como a metodologia físico-química empregada por cada um.

Tabela 17 - Comparativo com a literatura - Experimento C - E_A e A

Referência	Energia de Ativação (E _A) (kJ.mol ⁻¹)	Fator de Frequência (A) (L. mol ⁻¹ .s ⁻¹)	Metodologia Físico Química
Cross, Madden et al. (2018)	39,3454	8,7619 x 10 ⁵	Condutimetria
Çitak e Kivrak (2018)	29,7757	2,7038 x 10 ⁴	Titulação
Borovinskaya et al. (2019)	45,3761	1,0009 x 10 ⁷	Condutimetria
Ahmed (2010)	48,3858	3,3599 x 10 ⁷	Titulação
Souza, Cruz et al. (2017)	17,8541	2,5521 x 10 ⁴	Titulação
Das, Sahoo et al. (2011)	41,6581	2,4781 x 10 ⁶	Condutimetria
Berni (2016)	78,8000	1,6708 x 10 ¹²	Condutimetria
Petek e Krajnc (2011)	48,7000	2,000 x 10 ⁹	Condutimetria
Este trabalho	31,0562	6,0415 x 10 ⁴	Condutimetria

Fonte: O autor, 2023.

Em relação à energia de ativação obtida no presente trabalho, nota-se que os desvios foram menores em relação aos valores de constante da taxa. Os valores reportados por Cross, Madden et al. (2018), Çitak e Kivrak (2018), Borovinskaya, Khaydarov et al. (2019) e Das, Sahoo et al. (2011) foram os que mais se aproximaram dos valores obtidos no presente trabalho.

Embora tenham sido identificados desvios, nota-se na Tabela 17 que diferentes metodologias foram empregadas para a análise físico-química e acompanhamento da reação. Em trabalhos cuja metodologia empregada foi a titulação, os valores obtidos dependem diretamente com a acuidade visual do analista responsável pelo experimento. Além disso, como fora mencionado em seções anteriores, o uso de metodologias químicas para o acompanhamento da reação acaba inibindo um monitoramento em intervalos de tempo pequenos, o que pode induzir a conclusões errôneas, haja vista que o espaço amostral utilizado pode ser pouco representativo. (SILVEIRA, 1996)

Já para trabalhos em que a metodologia condutimétrica fora utilizada, fatores como: modelo do equipamento, resolução e calibração, podem interferir diretamente nos resultados obtidos experimentalmente, apesar do acompanhamento detalhado da reação química ser viabilizado.

Em relação ao fator de frequência obtido no presente trabalho, conforme os resultados dispostos na Tabela 17, notou-se uma ampla variação entre trabalhos. O fator de frequência, como o próprio nome sugere, depende da frequência de colisões entre as substâncias, da orientação destas (fatores esféricos) e da energia no momento da colisão. Por se tratar de um

parâmetro cuja discussão está pautada na termodinâmica estatística, onde são consideradas as propriedades microscópicas da matéria, as conclusões que podem ser extraídas são limitadas. (SOUZA, 2009)

Contudo, um conjunto de fatores relevantes na aquisição de dados cinéticos, porém, pouco discutido nos trabalhos apresentados anteriormente são as condições de mistura. A velocidade utilizada para mistura dos reagentes, o tipo de impelidor utilizado e as dimensões dos equipamentos consistem em parâmetros responsáveis por garantir um padrão de distribuição aleatória, garantindo assim a homogeneidade de substâncias inicialmente separadas. Sendo assim, possuem influência direta nos parâmetros cinéticos avaliados: constante específica da taxa, energia de ativação e fator de frequência. (CARVALHO, 2019)

Segundo Borovinskaya, Khaydarov et al. (2019), a velocidade de uma reação não depende somente das condições tradicionais (concentração dos reagentes e temperatura), mas também da eficiência da mistura. Para reações bimoleculares as condições de mistura refletem diretamente na velocidade de reação, pois o contato entre os componentes é um dos fatores necessários para que ocorram as transformações químicas. Sendo assim, surgem outros fatores contribuintes para justificar os diferentes valores obtidos tanto para a constante específica da taxa quanto para energia de ativação e fator de frequência. A frequência de colisões e a orientação das moléculas, por exemplo, são demasiadamente afetadas pelas condições de mistura às quais as substâncias estão submetidas.

Além das discussões apresentadas em parágrafos anteriores, uma condição experimental adotada durante a condução dos experimentos também pode ter influenciado nos resultados obtidos. Durante a execução dos experimentos, conforme descrito na metodologia do presente trabalho, as soluções de acetato de etila foram aquecidas em uma chapa aquecedora com agitação magnética, em seguida, após o aquecimento, as mesmas foram adicionadas no interior do reator batelada através de um funil de 100 mm de diâmetro inserido em uma das cavidades da tampa do reator. A adição foi feita com o agitador de pás acionado e levou, aproximadamente, 18 segundos para ser completada, entretanto, variações bruscas da condutividade já podiam ser observadas, sendo estas mais intensas quando os reagentes foram alimentados em proporções estequiométricas. Tais variações podem ter contribuído desvios na obtenção dos valores de constante de velocidade e, conseqüentemente, da energia de ativação e fator de frequência.

5 CONCLUSÕES

O reator descontínuo (batelada) da unidade de reatores químicos mostrou-se eficaz para a determinação experimental dos parâmetros cinéticos da saponificação do acetato de etila na presença de hidróxido de sódio, haja vista que não houve desvios no tocante à operacionalidade do equipamento.

Constatou-se experimentalmente que a reação química de saponificação do acetato de etila de fato é de segunda ordem, com ordem parcial igual a 1 em relação à cada um dos reagentes, conforme sugere a literatura.

A energia de ativação obtida experimentalmente foi de $31,0562 \text{ kJ.mol}^{-1}$, com variações em relação aos valores reportados na literatura. As divergências encontradas podem resultar de propriedades físico-químicas diferentes utilizadas para o monitoramento da reação química, bem como da metodologia utilizada para a aquisição de dados cinéticos.

Já para o fator de frequência, o valor determinado experimentalmente foi de $6,0415 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$, divergindo dos valores encontrados na literatura. Uma das hipóteses para as variações encontradas diz respeito às condições de agitação e mistura durante a condução dos experimentos. Notou-se que grande parte dos trabalhos consultados não faz menção às condições de mistura e agitação utilizadas para a obtenção de dados cinéticos.

Com base na metodologia utilizada no presente trabalho, elaborou-se por fim um roteiro de aulas práticas contemplando a área de cinética química e reatores químicos homogêneos, a fim de que demais discentes possam usufruir da estrutura disponível no laboratório de engenharia química da Universidade do Estado do Amazonas.

6 PERSPECTIVAS

O presente trabalho tem como perspectivas:

- ✓ Conduzir mais experimentos variando as condições de mistura (velocidade de agitação) de modo a validar a hipótese para diferentes valores reportados na literatura para o fator de frequência;
- ✓ Viabilizar a introdução do segundo reagente no reator em um intervalo de tempo menor, reduzindo assim uma fonte potencial para desvios;
- ✓ Conduzir os experimentos utilizando outro parâmetro físico-químico para monitoramento da reação química além da condutividade, visando avaliar os desvios na obtenção dos parâmetros cinéticos.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, L. **Cinética Química Aplicada**. Lorena: [s.n.], 2018.
- AHMAD, A.; AHMAD, M. I.; YOUNAS, M.; KHAN, H.; SHAH, M. U. H. A Comparative Study of Alkaline Hydrolysis of Ethyl Acetate Using Design of Experiments. **Iran Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, Peshawar, 32, 2013.
- AHMED, A. M. A. **Saponification: A comparative Kinetic Study in a Batch Reactor**, Khartoum, jan. 2010.
- ASGHAR, U.; AHMED K. W.; MASOOM A.; KHAN A. W. Experimental Investigations on Shifting Order Behavior of Ethyl Acetate Hydrolysis Using Integral Shifting Order Analysis Approach in Batch Reactor at Constant Stirring. **Austin Chemical Engineering**, Wah Cantt., 30 jan. 2020.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. Tradução de Ricardo Bicca de Alencastro. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.
- BERNI, T. R. B. F. **Estudo da Reação do Acetato de Etila com Hidróxido de Sódio em Reator Descontínuo**. Universidade do Estado do Amazonas. Manaus, 05 dez. 2016.
- BOROVINSKAYA, E.; KHAYDAROV, V.; STREHLE, N.; MUSAEV, A.; RESCHETILOWSKI, W. Experimental Studies of Ethyl Acetate Saponification Using Different Reactor Systems: The Effect of Volume Flow Rate on Reactor Performance and Pressure Drop. **Applied Sciences**, 4 fev. 2019.
- CAREY, F. A. **Organic Chemistry**. 4. ed. [S.l.]: McGraw-Hill, 2000.
- CARVALHO, L. C. E. **Agitação e Mistura**. Lorena: [s.n.], 2019. 28 p.
- CASTRO, P. S. D. **Aplicação da metodologia de aprendizagem baseada em problemas (ABP) no ensino de cinética e reatores químicos**. Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). São Carlos. 2021.
- ÇITAK, A.; KIVRAK, A. Determination of the Expression Rate of Ethyl Acetate Hydrolysis Reaction Depending on the Temperature. **Journal of the Institute of Science and Thecnology**, Van, 19 out. 2018.
- COUTINHO, D. **Processos em Engenharia - Sistemas com Reação Química**. Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC): [s.n.], 201?.
- CREMASCO, M. A. **Vale a Pena Estudar Engenharia Química**. 2. ed. São Paulo: Blucher, 2010.
- CROSS, A.; MADEN, B.; HOCKLEY, E.; FARMER, T.; MORAN, C.; SCHELBERT, S. **Analysis of Chemical Reactors for Saponification**, 2018.
- D'ANGELO, J. V. H.; ZEMP, R. J. Experimentos em sala de aula como forma de estimular a aprendizagem de conceitos fundamentais em cursos de engenharia. **Revista Ensino Superior**, 2014.

DAS, K., SAHOO, P.; BABA, M. S.; MURALI, N.; SWAMINATHAN, P. Kinetic Studies on Saponification of Ethyl Acetate Using an Innovative Conductivity-Monitoring Instrument with a Pulsating Sensor. **Journal of Chemical Kinetics**, Kalpakam, 3 jul. 2011.

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

FORD, L. P.; BRENNAN, J.; SILVERSTEIN, D. L.; LANDHER, L. J.; WEST, C. W.; THIEL, S. W.; DAHM, K. D.; COLE, J.; JAMIESON, M. V. How We Teach: Kinetics and Reactor Design. **American Society for Engineering Education**, Virtual Meeting, 2021.

GROUP, V. **Direct Industry**. Disponível em: <https://www.directindustry.com/>. Acesso em: 13 dez. 2022.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**. Tradução de Verônica M. A. Calado. 3. ed. [S.l.]: Edgard Blücher, 2000.

LISBOA, N. E. **Montagem de um reator de fotólise para tratamento de efluentes contendo micropoluentes emergentes**. Universidade do Estado do Amazonas. Manaus, 2017.

LOW, S. J. Determination of Activation Energy of Saponification Reaction Through pH Analysis. **Journal of Chemistry**, Karuizawa, 2017.

MUKHTAR, A.; SHAFIQ, U.; KHAN, A. F.; QADIR, H. A.; QIZILBASH, M. Estimation of Parameters of Arrhenius Equation for Ethyl Acetate Saponification Reaction. **Research Journal of Chemical Sciences**, Faisalabad, 16 nov. 2015. 5.

OLIVEIRA, E. S. G.; CAPELLO, C.; REGO, M. L.; VILLARDI, R. **O processo de aprendizagem em uma perspectiva sócio-interacionista: ensinar é necessário, avaliar é possível**. Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ). Rio de Janeiro. 2004.

OLIVEIRA, N. M. B. **Fundamentos de cinética e introdução ao cálculo de reatores**. Londrina: Educacional S.A., 2017.

PETEK, A.; KRAJNC, M. The Enthalpy and Entropy of Activation for Ethyl Acetate Saponification. **Wiley Online Library**, Maribor, 12 dez. 2011.

QUEIROZ, L. C. D. **Estudo da Reação do Acetato de Etila com Hidróxido de Sódio em Reator Contínuo**. Universidade do Estado do Amazonas. Manaus: [s.n.], 2016.

ROSÁRIO, J. D. A. D. **Estilos de aprendizagem de alunos de engenharia química e engenharia de alimentos da UFSC: o caso da disciplina de análise e simulação de processos**. Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Florianópolis. 2006.

SENRA, M.; FOGLER, H. S. Teaching Creative Thinking and Transitioning Students to the Workplace in an Academic Setting. **Chemical Engineering Education**, v. 48, 2014.

SILVEIRA, B. I. D. **Cinética Química das Reações Homogêneas**. [S.l.]: Edgard Blucher Ltda, 1996.

SILVERSTEIN, D. L.; VIGEANT, M. A. S. Teaching Chemical Reaction Engineering. **Chemical Engineering Education**, v. 46, 2012.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Organic Chemistry**. 10. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2011.

SOUZA, A. M. G. P. **Termodinâmica Química**. São Cristóvão: [s.n.], 2009.

SOUZA, C. D. R.; CARVALO, S. F.; LEMOS, E. S.; SBRAVATI, K. C. M. Elaboração e automação de protótipo de reator CSTR construído com materiais de baixo custo voltado à educação de engenharia química. **Impactos das Tecnologias na Engenharia Química**, p. 17 - 26, 2019.

SOUZA, M. S. D.; CRUZ, V. M. V.; PENA, G. L.; CARVALHO, A. B.; DANTAS, D. N. Estudo Cinético da Hidrólise do Acetato de Etila em Meio Alcalino em Reator Batelada de Tanque Agitado. **Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**, São Carlos, 19 jul. 2017.

VASCONCELOS, S. F.; MISAEL, C. G. A.; FERNANDES, C. V.; CHAVES, F. J. F.; SANTOS, J. S. B.; CAVALCANTE, J. N. A. Obtenção e Análise dos Dados Cinéticos da Reação de Saponificação do Acetato de Etila em um Reator Batelada Agitado. **Encontro Regional de Química**, Campina Grande, nov. 2015.

ZANROSSO, C. D.; LIMA, D. S.; MACHADO, T. C.; SOUZA, V. M., COSTA, L. A. Operação Café Passado: Uma perspectiva didático-pedagógica para o ensino em engenharia química. **Química Nova**, Porto Alegre, v. 40, 2017.

APÊNDICE A – Tabelas do Experimento A

Tabela A1 - Experimento A1 – Acetato de Etila em Excesso

t(s)	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	Concentração NaOH (mol/L)	Conversão de NaOH (%)	Concentração Acet. Etila (mol/L)	$-dC_A/dt = r_A$	$\ln(-r_A)$	$\ln(C_A)$
0	683	0,1006	0,00%	0,3017	0,005946	-5,1250	-2,2970
10	425	0,0525	47,75%	0,2537	0,003657	-5,6111	-2,9462
20	290	0,0274	72,74%	0,2285	0,001740	-6,3538	-3,5967
30	238	0,0177	82,36%	0,2189	0,000726	-7,2282	-4,0321
40	212	0,0129	87,17%	0,2140	0,000419	-7,7782	-4,3507
50	193	0,0094	90,69%	0,2105	0,000285	-8,1639	-4,6711
60	181,4	0,0072	92,84%	0,2083	0,000204	-8,4984	-4,9333
70	171,1	0,0053	94,74%	0,2064	0,000162	-8,7284	-5,2428
80	164	0,0040	96,06%	0,2051	0,000118	-9,0433	-5,5304
90	158,4	0,0029	97,09%	0,2040	0,000087	-9,3442	-5,8355
100	154,6	0,0022	97,80%	0,2033	0,000062	-9,6828	-6,1126
110	151,7	0,0017	98,33%	0,2028	0,000047	-9,9556	-6,3919
120	149,5	0,0013	98,74%	0,2024	0,000036	-10,2239	-6,6722
130	147,8	0,0009	99,06%	0,2021	0,000023	-10,6686	-6,9599
140	147	0,0008	99,20%	0,2019	0,000021	-10,7520	-7,1305
150	145,5	0,0005	99,48%	0,2016	0,000020	-10,8429	-7,5595
160	144,9	0,0004	99,59%	0,2015	0,000010	-11,4896	-7,8007
170	144,4	0,0003	99,69%	0,2014	0,000010	-11,4896	-8,0585
180	143,8	0,0002	99,80%	0,2013	0,000007	-11,8080	-8,4938
190	143,6	0,0002	99,83%	0,2013	0,000003	-12,7889	-8,6945
200	143,5	0,0001	99,85%	0,2013	0,000004	-12,5012	-8,8123
210	143,2	0,0001	99,91%	0,2012	0,000005	-12,2780	-9,2823
220	143	0,0001	99,94%	0,2012	0,000003	-12,7889	-9,7931
230 (∞)	142,7	0	100%	0,2011	-	-	- ⁴

Tabela A2 - Experimento A2 – Acetato de Etila em Excesso

t(s)	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Concentração NaOH (mol/L)	Conversão de NaOH (%)	Concentração Acet. Etila (mol/L)	$-\text{d}C_A/\text{dt} = r_A$	$\ln(-r_A)$	$\ln(C_A)$
0	676	0,1003	0,00%	0,3008	0,004647	-5,3716	-2,3000
10	458	0,0593	40,82%	0,2598	0,003539	-5,6439	-2,8247
20	299	0,0295	70,60%	0,2300	0,002009	-6,2102	-3,5242
30	244	0,0191	80,90%	0,2197	0,000826	-7,0988	-3,9555
40	211	0,0130	87,08%	0,2135	0,000467	-7,6682	-4,3463
50	194,2	0,0098	90,22%	0,2103	0,000274	-8,2020	-4,6254
60	181,8	0,0075	92,55%	0,2080	0,000213	-8,4538	-4,8966
70	171,5	0,0055	94,48%	0,2060	0,000169	-8,6858	-5,1960
80	163,8	0,0041	95,92%	0,2046	0,000124	-8,9960	-5,4985
90	158,3	0,0031	96,95%	0,2036	0,000090	-9,3144	-5,7893
100	154,2	0,0023	97,72%	0,2028	0,000067	-9,6161	-6,0790
110	151,2	0,0017	98,28%	0,2022	0,000050	-9,9085	-6,3612
120	148,9	0,0013	98,71%	0,2018	0,000037	-10,2152	-6,6489
130	147,3	0,0010	99,01%	0,2015	0,000028	-10,4776	-6,9127
140	145,9	0,0007	99,27%	0,2012	0,000023	-10,6599	-7,2195
150	144,8	0,0005	99,48%	0,2010	0,000016	-11,0455	-7,5508
160	144,2	0,0004	99,59%	0,2009	0,000010	-11,4809	-7,7920
170	143,7	0,0003	99,68%	0,2008	0,000010	-11,4809	-8,0498
180	143,1	0,0002	99,79%	0,2007	0,000008	-11,7993	-8,4851
190	142,9	0,0002	99,83%	0,2007	0,000005	-12,2693	-8,6858
200	142,6	0,0001	99,89%	0,2006	0,000005	-12,2693	-9,0913
210	142,4	0,0001	99,93%	0,2006	0,000003	-12,7801	-9,4967
220	142,3	0,0001	99,94%	0,2006	0,000001	-13,8788	-9,7844
230 (∞)	142	0	100%	0,2005	-	-	-

Fonte: O autor, 2023.

Tabela A3 - Experimento A3 – Acetato de Etila em Excesso

t(s)	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	Concentração NaOH (mol/L)	Conversão de NaOH (%)	Concentração Acet. Etila (mol/L)	$-dC_A/dt = r_A$	$\ln(-r_A)$	$\ln(C_A)$
0	678	0,1000	0,00%	0,3000	0,003438	-5,6729	-2,3025
10	495	0,0659	34,10%	0,2659	0,003382	-5,6893	-2,7195
20	315	0,0324	67,64%	0,2324	0,002292	-6,0784	-3,4306
30	249	0,0201	79,93%	0,2201	0,000932	-6,9785	-3,9086
40	215	0,0137	86,27%	0,2137	0,000509	-7,5837	-4,2880
50	194,4	0,0099	90,11%	0,2099	0,000326	-8,0284	-4,6158
60	180	0,0072	92,79%	0,2072	0,000216	-8,4395	-4,9321
70	171,2	0,0056	94,43%	0,2056	0,000155	-8,7743	-5,1901
80	163,4	0,0041	95,88%	0,2041	0,000130	-8,9446	-5,4924
90	157,2	0,0030	97,04%	0,2030	0,000093	-9,2811	-5,8216
100	153,4	0,0023	97,75%	0,2023	0,000065	-9,6378	-6,0948
110	150,2	0,0017	98,34%	0,2017	0,000049	-9,9160	-6,4019
120	148,1	0,0013	98,73%	0,2013	0,000040	-10,1251	-6,6710
130	145,9	0,0009	99,14%	0,2009	0,000032	-10,3599	-7,0619
140	144,7	0,0006	99,37%	0,2006	0,000019	-10,8906	-7,3642
150	143,9	0,0005	99,52%	0,2005	0,000014	-11,1782	-7,6325
160	143,2	0,0004	99,65%	0,2004	0,000010	-11,4884	-7,9461
170	142,8	0,0003	99,72%	0,2003	0,000007	-11,8068	-8,1825
180	142,4	0,0002	99,80%	0,2002	0,000007	-11,8068	-8,4927
190	142	0,0001	99,87%	0,2001	0,000006	-12,0945	-8,9446
200	141,8	0,0001	99,91%	0,2001	0,000004	-12,5000	-9,2811
210	141,6	0,0001	99,94%	0,2001	0,000004	-12,5000	-9,7919
220 (∞)	141,3	0	100%	0,2000	-	-	-

Fonte: O autor, 2023.

APÊNDICE B – Tabelas do Experimento B

Tabela B1 - Experimento B1 - Hidróxido de Sódio em Excesso

t(s)	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Concentração Acetato de Etila (mol/L)	Conversão de Acetato (%)	Concentração NaOH (mol/L)	$-dC_A/dt = r_A$	$\ln(-r_A)$	$\ln(C_B)$
0	934	0,1000	0,00%	0,3000	0,0023	-6,0867	-2,3025
10	890	0,0750	25,00%	0,2750	0,0027	-5,9043	-2,5902
20	838	0,0455	54,55%	0,2455	0,0023	-6,0867	-3,0909
30	810	0,0295	70,45%	0,2296	0,0012	-6,7075	-3,5217
40	795	0,0210	78,98%	0,2210	0,0007	-7,2498	-3,8620
50	785	0,0153	84,66%	0,2154	0,0005	-7,6355	-4,1771
60	778	0,0114	88,64%	0,2114	0,0004	-7,9037	-4,4772
70	772	0,0080	92,05%	0,2080	0,0003	-8,1661	-4,8339
80	768	0,0057	94,32%	0,2057	0,0002	-8,5228	-5,1704
90	765	0,0040	96,02%	0,2040	0,0001	-8,8593	-5,5271
100	763	0,0028	97,16%	0,2029	0,0001	-9,3701	-5,8635
110	762	0,0023	97,73%	0,2023	0,0001	-9,7755	-6,0867
120	761	0,0017	98,30%	0,2017	0,0001	-9,7755	-6,3744
180 (∞)	758	0	100%	0,2000	-	-	-

Fonte: O autor, 2023.

Tabela B2 - Experimento B2 - Hidróxido de Sódio em Excesso

t(s)	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	Concentração Acetato de Etila (mol/L)	Conversão de Acetato (%)	Concentração NaOH (mol/L)	$-dC_A/dt = r_A$	$\ln(-r_A)$	$\ln(C_B)$
0	938	0,1000	0,00%	0,3000	0,0021	-6,1435	-2,3024
10	899	0,0771	22,94%	0,2771	0,0024	-6,0151	-2,5630
20	855	0,0512	48,82%	0,2512	0,0022	-6,1299	-2,9723
30	825	0,0335	66,47%	0,2336	0,0014	-6,6053	-3,3952
40	809	0,0241	75,88%	0,2241	0,0008	-7,1381	-3,7247
50	798	0,0176	82,35%	0,2177	0,0006	-7,4382	-4,0370
60	789	0,0124	87,65%	0,2124	0,0004	-7,7949	-4,3937
70	784	0,0094	90,59%	0,2094	0,0003	-8,2368	-4,6657
80	780	0,0071	92,94%	0,2071	0,0002	-8,4881	-4,9533
90	777	0,0053	94,71%	0,2053	0,0001	-8,8245	-5,2410
100	775	0,0041	95,88%	0,2041	0,0001	-9,0477	-5,4923
110	773	0,0029	97,06%	0,2030	0,0001	-9,3354	-5,8288
120	772	0,0024	97,65%	0,2024	0,0001	-9,7408	-6,0520
130	771	0,0018	98,24%	0,2018	0,0001	-9,7408	-6,3396
140	770	0,0012	98,82%	0,2012	0,0001	-9,7408	-6,7451
180 (∞)	768	0	100 %	0,2000	-	-	-

Fonte: O autor, 2023.

Tabela B3 - Experimento B3 - Hidróxido de Sódio em Excesso

t(s)	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Concentração Acetato de Etila (mol/L)	Conversão de Acetato (%)	Concentração NaOH (mol/L)	$-dC_A/dt = r_A$	$\ln(-r_A)$	$\ln(C_B)$
0	913	0,1000	0,00%	0,2999	0,0036	-5,6234	-2,3030
10	849	0,0683	31,68%	0,2682	0,0027	-5,9065	-2,6840
20	803	0,0455	54,46%	0,2454	0,0020	-6,2003	-3,0895
30	767	0,0277	72,28%	0,2276	0,0013	-6,6180	-3,5859
40	749	0,0188	81,19%	0,2187	0,0007	-7,2058	-3,9737
50	737	0,0129	87,13%	0,2128	0,0005	-7,6113	-4,3532
60	729	0,0089	91,09%	0,2088	0,0003	-7,9679	-4,7209
70	723	0,0059	94,06%	0,2059	0,0002	-8,4098	-5,1264
80	720	0,0045	95,54%	0,2044	0,0001	-8,8152	-5,4140
90	717	0,0030	97,03%	0,2029	0,0001	-9,2207	-5,8195
100	716	0,0025	97,52%	0,2024	0,0000	-9,9139	-6,0018
110	715	0,0020	98,02%	0,2019	0,0000	-9,9139	-6,2250
120	714	0,0015	98,51%	0,2014	0,0000	-9,9139	-6,5127
130	713	0,0010	99,01%	0,2009	0,0000	-9,9139	-6,9181
190 (∞)	711	0	100%	0,1999	-	-	-

Fonte: O autor, 2023.

APÊNDICE C – Tabelas do Experimento C

Tabela C1 – Experimento CI - 1 - Alimentação Equimolar 26,7 °C

t(s)	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	Concentração NaOH (mol/L)	1/C _A	X _A
0	747	0,1001	9,9921	0,00%
30	399	0,0380	26,3096	62,02%
60	361	0,0312	32,0193	68,79%
90	337	0,0270	37,1051	73,07%
120	318	0,0236	42,4420	76,46%
150	304	0,0211	47,4732	78,95%
180	291	0,0187	53,3452	81,27%
210	281	0,0170	58,9546	83,05%
240	273	0,0155	64,3695	84,48%
270	265	0,0141	70,8797	85,90%
300	258	0,0129	77,7612	87,15%
330	253	0,0120	83,5556	88,04%
360	248	0,0111	90,2831	88,93%
390	244	0,0104	96,4988	89,65%
420	240	0,0096	103,6337	90,36%
450	236	0,0089	111,9078	91,07%
480	233	0,0084	119,0357	91,61%
510	230	0,0079	127,1334	92,14%
540	227	0,0073	136,4132	92,68%
570	225	0,0070	143,3908	93,03%
600	223	0,0066	151,1208	93,39%
630	221	0,0063	159,7317	93,74%
660	219	0,0059	169,3831	94,10%
690	217	0,0055	180,2760	94,46%
720	216	0,0054	186,2652	94,64%
750	214	0,0050	199,5225	94,99%
780	213	0,0048	206,8849	95,17%
∞	185,9	0	-	100%

Fonte: O autor, 2023.

Tabela C2 – Experimento CI - 2 - Alimentação Equimolar 26,7 °C

t(s)	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	Concentração NaOH (mol/L)	1/C _A	X _A
0	738	0,1003	9,9683	0,00%
30	395	0,0379	26,3985	62,24%
60	361	0,0317	31,5539	68,41%
90	337	0,0273	36,5991	72,76%
120	319	0,0240	41,5861	76,03%
150	304	0,0213	46,9131	78,75%
180	292	0,0191	52,2695	80,93%
210	282	0,0173	57,7658	82,74%
240	273	0,0157	63,8040	84,38%
270	266	0,0144	69,4504	85,65%
300	259	0,0131	76,1932	86,92%
330	254	0,0122	81,8708	87,82%
360	249	0,0113	88,4626	88,73%
390	244	0,0104	96,2089	89,64%
420	240	0,0097	103,4563	90,36%
450	237	0,0091	109,6513	90,91%
480	234	0,0086	116,6354	91,45%
510	231	0,0080	124,5698	92,00%
540	228	0,0075	133,6625	92,54%
570	226	0,0071	140,4995	92,91%
600	224	0,0068	148,0735	93,27%
630	222	0,0064	156,5108	93,63%
660	220	0,0060	165,9676	93,99%
690	218	0,0057	176,6408	94,36%
720	216	0,0053	188,7811	94,72%
750	215	0,0051	195,4992	94,90%
∞	186,9	0	-	100%

Fonte: O autor, 2023.

Tabela C3 - Experimento CI - 3 - Alimentação Equimolar 26,7 °C

t(s)	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	Concentração NaOH (mol/L)	1/C _A	X _A
0	748	0,1000	10,0004	0,00%
30	396	0,0374	26,7471	62,61%
60	359	0,0308	32,4609	69,19%
90	334	0,0264	37,9368	73,64%
120	317	0,0233	42,8524	76,66%
150	302	0,0207	48,3841	79,33%
180	290	0,0185	53,9562	81,47%
210	280	0,0168	59,6840	83,24%
240	272	0,0153	65,2232	84,67%
270	265	0,0141	70,9878	85,91%
300	258	0,0128	77,8703	87,16%
330	252	0,0118	84,9280	88,22%
360	247	0,0109	91,8666	89,11%
390	243	0,0102	98,2908	89,83%
420	239	0,0095	105,6811	90,54%
450	236	0,0089	111,9967	91,07%
480	233	0,0084	119,1152	91,60%
510	230	0,0079	127,1999	92,14%
540	227	0,0073	136,4620	92,67%
570	224	0,0068	147,1790	93,21%
600	222	0,0064	155,3104	93,56%
630	220	0,0061	164,3929	93,92%
660	219	0,0059	169,3445	94,09%
690	217	0,0055	180,1999	94,45%
720	215	0,0052	192,5423	94,81%
750	214	0,0050	199,3701	94,98%
∞	185,8	0	-	100%

Fonte: O autor, 2023.

Tabela C4 - Experimento CII - 1 - Alimentação Equimolar 32,4 °C

t(s)	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	Concentração NaOH (mol/L)	1/C _A	X _A
0	724	0,1002	9,9809	0,00%
30	378	0,0371	26,9677	62,99%
60	336	0,0294	33,9896	70,64%
90	310	0,0247	40,5212	75,37%
120	291	0,0212	47,1412	78,83%
150	277	0,0187	53,5926	81,38%
180	265	0,0165	60,7145	83,56%
210	256	0,0148	67,4357	85,20%
240	248	0,0134	74,7957	86,66%
270	242	0,0123	81,4639	87,75%
300	236	0,0112	89,4376	88,84%
330	231	0,0103	97,3805	89,75%
360	227	0,0095	104,8284	90,48%
390	223	0,0088	113,5098	91,21%
420	220	0,0083	121,0270	91,75%
450	217	0,0077	129,6105	92,30%
480	214	0,0072	139,5044	92,85%
510	212	0,0068	146,9845	93,21%
540	210	0,0064	155,3123	93,57%
570	208	0,0061	164,6403	93,94%
600	206	0,0057	175,1605	94,30%
630	204	0,0053	187,1168	94,67%
660	203	0,0052	193,7287	94,85%
690	201	0,0048	208,4610	95,21%
720	200	0,0046	216,7005	95,39%
∞	174,7	0	-	100%

Fonte: O autor, 2023.

Tabela C5 - Experimento CII - 2 - Alimentação Equimolar 32,4 °C

t(s)	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	Concentração NaOH (mol/L)	1/C _A	X _A
0	721	0,1001	9,9868	0,00%
30	369	0,0356	28,1258	64,49%
60	333	0,0289	34,5423	71,09%
90	307	0,0242	41,3564	75,85%
120	288	0,0207	48,3225	79,33%
150	273	0,0179	55,7339	82,08%
180	262	0,0159	62,7970	84,10%
210	253	0,0143	70,0614	85,75%
240	245	0,0128	78,0914	87,21%
270	238	0,0115	86,7958	88,49%
300	233	0,0106	94,3041	89,41%
330	228	0,0097	103,2344	90,33%
360	224	0,0090	111,6963	91,06%
390	220	0,0082	121,6691	91,79%
420	217	0,0077	130,4014	92,34%
450	214	0,0071	140,4840	92,89%
480	212	0,0068	148,1190	93,26%
510	209	0,0062	161,2656	93,81%
540	207	0,0058	171,4081	94,17%
570	205	0,0055	182,9120	94,54%
600	204	0,0053	189,2631	94,72%
630	202	0,0049	203,3872	95,09%
660	200	0,0045	219,7894	95,46%
690	199,5	0,0045	224,3118	95,55%
720	198,2	0,0046	218,8300	95,44%
750	197,1	0,0044	228,9017	95,64%
780	196	0,0042	239,9452	95,84%
810	195	0,0040	250,9519	96,02%
∞	173,2	0	-	100%

Fonte: O autor, 2023.

Tabela C6 - Experimento CII - 3 - Alimentação Equimolar 32,4 °C

t(s)	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	Concentração NaOH (mol/L)	1/C _A	X _A
0	725	0,1002	9,9809	0,00%
30	373	0,0359	27,8330	64,14%
60	334	0,0288	34,7119	71,25%
90	308	0,0241	41,5594	75,98%
120	289	0,0206	48,5597	79,45%
150	275	0,0180	55,4406	82,00%
180	264	0,0160	62,3865	84,00%
210	254	0,0142	70,4053	85,82%
240	246	0,0127	78,4747	87,28%
270	240	0,0116	85,8547	88,37%
300	235	0,0107	93,1553	89,29%
330	230	0,0098	101,8129	90,20%
360	226	0,0091	109,9906	90,93%
390	222	0,0084	119,5968	91,65%
420	219	0,0078	127,9797	92,20%
450	216	0,0073	137,6265	92,75%
480	214	0,0069	144,9083	93,11%
510	211	0,0064	157,4004	93,66%
540	209	0,0060	166,9980	94,02%
570	207	0,0056	177,8420	94,39%
600	205	0,0053	190,1921	94,75%
630	204	0,0051	197,0336	94,93%
660	202	0,0047	212,3075	95,30%
690	201	0,0045	220,8683	95,48%
720	200	0,0043	230,1484	95,66%
∞	176,2	0	-	100%

Fonte: O autor, 2023.

Tabela C7 - Experimento CIII - 1 - Alimentação Equimolar 35 °C

t(s)	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	Concentração NaOH (mol/L)	1/C _A	X _A
0	704	0,1003	9,9741	0,00%
30	358	0,0349	28,6284	65,16%
60	315	0,0268	37,2976	73,26%
90	290	0,0221	45,2672	77,97%
120	271	0,0185	54,0435	81,54%
150	257	0,0159	63,0507	84,18%
180	247	0,0140	71,5711	86,06%
210	239	0,0125	80,2463	87,57%
240	232	0,0111	89,7671	88,89%
270	227	0,0102	98,0789	89,83%
300	222	0,0093	108,0869	90,77%
330	218	0,0085	117,6946	91,53%
360	214	0,0077	129,1771	92,28%
390	212	0,0074	135,8015	92,66%
420	209	0,0068	147,1183	93,22%
450	206	0,0062	160,4927	93,79%
480	204	0,0059	170,8471	94,16%
510	202	0,0055	182,6296	94,54%
540	201	0,0053	189,1521	94,73%
570	199,5	0,0050	199,8588	95,01%
600	198,2	0,0048	210,1690	95,25%
630	196,8	0,0045	222,5319	95,52%
660	195,7	0,0043	233,3154	95,73%
690	194,5	0,0041	246,3376	95,95%
720	193,6	0,0039	257,1000	96,12%
750	192,6	0,0037	270,2173	96,31%
780	192	0,0036	278,7505	96,42%
∞	173	0	-	100%

Fonte: O autor, 2023.

Tabela C8 - Experimento CIII - 2 - Alimentação Equimolar 35 °C

t(s)	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Concentração NaOH (mol/L)	$1/C_A$	X_A
0	703	0,10014	9,98628	0,00%
30	348	0,03306	30,24416	66,98%
60	314	0,02664	37,53708	73,40%
90	288	0,02173	46,02373	78,30%
120	270	0,01833	54,56421	81,70%
150	257	0,01587	63,00867	84,15%
180	246	0,01379	72,50313	86,23%
210	238	0,01228	81,42659	87,74%
240	231	0,01096	91,25394	89,06%
270	226	0,01001	99,86280	90,00%
300	221	0,00907	110,26518	90,94%
330	217	0,00831	120,28928	91,70%
360	214	0,00775	129,09094	92,26%
390	211	0,00718	139,28233	92,83%
420	208	0,00661	151,22081	93,40%
450	206	0,00623	160,38571	93,77%
480	204	0,00586	170,73318	94,15%
510	202	0,00548	182,50788	94,53%
540	200	0,00510	196,02698	94,91%
570	198,9	0,00489	204,35245	95,11%
600	197,7	0,00467	214,28051	95,34%
630	196,2	0,00438	228,13485	95,62%
660	195,3	0,00421	237,34208	95,79%
690	194	0,00397	252,03469	96,04%
720	192,9	0,00376	265,96626	96,25%
750	192,1	0,00361	277,10620	96,40%
780	191,2	0,00344	290,80926	96,57%
∞	173	0	-	100%

Fonte: O autor, 2023.

Tabela C9 - Experimento CIII - 3 - Alimentação Equimolar 35 °C

t(s)	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	Concentração NaOH (mol/L)	1/C _A	X _A
0	702	0,1001	9,9863	0,00%
30	352	0,0340	29,4040	66,04%
60	313	0,0266	37,5371	73,40%
90	288	0,0219	45,6270	78,11%
120	270	0,0185	54,0074	81,51%
150	256	0,0159	63,0087	84,15%
180	246	0,0140	71,5234	86,04%
210	238	0,0125	80,1929	87,55%
240	231	0,0111	89,7073	88,87%
270	226	0,0102	98,0135	89,81%
300	221	0,0093	108,0149	90,75%
330	217	0,0085	117,6162	91,51%
360	213	0,0077	129,0909	92,26%
390	211	0,0074	135,7110	92,64%
420	207	0,0066	151,2208	93,40%
450	205	0,0062	160,3857	93,77%
480	203	0,0059	170,7332	94,15%
510	201	0,0055	182,5079	94,53%
540	200	0,0053	189,0260	94,72%
570	198,6	0,0050	198,9748	94,98%
600	197,1	0,0047	210,8657	95,26%
630	196	0,0045	220,5304	95,47%
660	194,7	0,0043	233,1598	95,72%
690	193,8	0,0041	242,7857	95,89%
720	192,7	0,0039	255,6874	96,09%
750	191,6	0,0037	270,0372	96,30%
780	190,9	0,0036	280,0385	96,43%
810	190	0,0034	294,0405	96,60%
∞	172	0	-	100%

Fonte: O autor, 2023.

Tabela C10 - Experimento CIV – 1 – Alimentação Equimolar 41,6 °C

t(s)	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	Concentração NaOH (mol/L)	1/C _A	X _A
0	702	0,1001	9,9863	0,00%
30	341	0,0323	30,9337	67,72%
60	296	0,0239	41,8858	76,16%
90	269	0,0188	53,1837	81,22%
120	251	0,0154	64,8439	84,60%
150	238	0,0130	77,0432	87,04%
180	229	0,0113	88,5805	88,73%
210	221	0,0098	102,1821	90,23%
240	215	0,0087	115,4813	91,35%
270	210	0,0077	129,5301	92,29%
300	207	0,0072	139,7293	92,85%
330	203	0,0064	156,1198	93,60%
360	200	0,0058	171,1796	94,17%
390	198,2	0,0055	181,6958	94,50%
420	196,1	0,0051	195,7237	94,90%
450	194,2	0,0048	210,4224	95,25%
480	192,3	0,0044	227,5079	95,61%
510	191,8	0,0043	232,4754	95,70%
540	189,6	0,0039	257,1829	96,12%
570	188,4	0,0037	273,0095	96,34%
600	187,2	0,0034	290,9118	96,57%
630	186,2	0,0032	307,7275	96,75%
660	185,5	0,0031	320,7040	96,89%
690	184,2	0,0029	347,9533	97,13%
720	183,6	0,0028	362,1555	97,24%
750	182,7	0,0026	385,7743	97,41%
780	182,2	0,0025	400,2771	97,51%
810	181,7	0,0024	415,9130	97,60%
840	181,1	0,0023	436,3677	97,71%
∞	166,7	0	-	100%

Fonte: O autor, 2023.

Tabela C11 - Experimento CIV – 2 – Alimentação Equimolar 41,6 °C

t(s)	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	Concentração NaOH (mol/L)	$1/C_A$	X_A
0	691	0,1002	9,9814	0,00%
30	341	0,0322	31,0774	67,88%
60	298	0,0238	41,9773	76,22%
90	273	0,0190	52,7297	81,07%
120	256	0,0157	63,8513	84,37%
150	243	0,0131	76,1304	86,89%
180	234	0,0114	87,8228	88,63%
210	227	0,0100	99,7368	89,99%
240	221	0,0089	112,8600	91,16%
270	216	0,0079	126,7590	92,13%
300	212	0,0071	140,6125	92,90%
330	209	0,0065	153,1672	93,48%
360	206	0,0059	168,1836	94,07%
390	204	0,0056	179,9446	94,45%
420	202	0,0052	193,4743	94,84%
450	200	0,0048	209,2039	95,23%
480	198,9	0,0046	218,9965	95,44%
510	197,6	0,0043	231,8206	95,69%
540	196,1	0,0040	248,6192	95,99%
570	195	0,0038	262,5723	96,20%
600	193,9	0,0036	278,1847	96,41%
630	192,7	0,0034	297,4807	96,64%
660	191,8	0,0032	313,8059	96,82%
690	191	0,0030	329,8985	96,97%
720	190,4	0,0029	343,0945	97,09%
750	189,6	0,0028	362,4237	97,25%
780	188,7	0,0026	386,9486	97,42%
810	188,3	0,0025	398,9470	97,50%
840	187,7	0,0024	418,4079	97,61%
∞	174,1	0	-	100%

Fonte: O autor, 2023.

Tabela C12 - Experimento CIV – 3 – Alimentação Equimolar 41,6 °C

t(s)	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	Concentração NaOH (mol/L)	1/C _A	X _A
0	715	0,0997	10,0342	0,00%
30	348	0,0320	31,2349	67,87%
60	303	0,0237	42,1562	76,20%
90	275	0,0186	53,8779	81,38%
120	258	0,0154	64,8209	84,52%
150	245	0,0130	76,7398	86,92%
180	236	0,0114	87,9336	88,59%
210	228	0,0099	101,0336	90,07%
240	222	0,0088	113,7423	91,18%
270	217	0,0079	127,0610	92,10%
300	213	0,0071	140,1939	92,84%
330	210	0,0066	151,9749	93,40%
360	206	0,0058	171,1516	94,14%
390	204	0,0055	182,6770	94,51%
420	202	0,0051	195,8666	94,88%
450	200	0,0047	211,1092	95,25%
480	198,6	0,0045	223,2718	95,51%
510	197	0,0042	239,0091	95,80%
540	195,7	0,0039	253,5283	96,04%
570	194,4	0,0037	269,9257	96,28%
600	193,3	0,0035	285,5529	96,49%
630	192,3	0,0033	301,4170	96,67%
660	191,3	0,0031	319,1474	96,86%
690	190,5	0,0030	334,9078	97,00%
720	189,8	0,0029	350,0326	97,13%
750	189	0,0027	369,0820	97,28%
780	188,2	0,0026	390,3241	97,43%
810	187,4	0,0024	414,1607	97,58%
∞	172,3	0	-	100%

Fonte: O autor, 2023.

APÊNDICE D – Roteiro de Aula Prática

DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DA REAÇÃO DE SAPONIFICAÇÃO DO ACETATO DE ETILA NA PRESENÇA DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO EM REATOR BATELADA

Autor: Cayo Henrique Toledo Vasconcelos

Professor: Dr. Clairon Lima Pinheiro

1 OBJETIVOS

1.1 GERAL

Que os alunos estejam aptos a avaliar a cinética de uma reação homogênea em um reator batelada.

1.2 ESPECÍFICOS

- ✓ Determinar experimentalmente os valores para a ordem global e as ordens parciais para a reação de saponificação do acetato de etila em hidróxido de sódio;
- ✓ Determinar experimentalmente os valores para a energia de ativação e o fator de frequência para a reação de saponificação do acetato de etila em hidróxido de sódio;
- ✓ Utilizar os métodos diferencial e integral para aquisição de parâmetros cinéticos;
- ✓ Manusear o reator batelada de uma unidade de reatores químicos.

2 INTRODUÇÃO

2.1 CINÉTICA DAS REAÇÕES HOMOGÊNEAS

No campo da engenharia das reações químicas o esquema mais útil para a classificação das mesmas é o número e o tipo de fases envolvidas. Uma reação química é dita homogênea quando a transformação ocorre em uma única fase e é heterogênea quando é necessário no mínimo duas fases para que a reação ocorra. A cinética química é a área do conhecimento que estuda a velocidade de uma reação e os fatores que influenciam neste parâmetro, tais como: temperatura, pressão, concentração dos reagentes, catalisador, entre outros.

A velocidade de uma reação química está intimamente ligada à determinação do mecanismo químico da reação, à obtenção de dados experimentais de velocidade, à correlação desses dados usando gráficos, tabelas ou equações, ao projeto de um reator adequado para processar uma reação específica e à especificação das condições operacionais do mesmo.

O enunciado da Lei da Ação das Massas de Guldber-Waage diz que “A cada temperatura, a velocidade de uma reação é diretamente proporcional ao produto das concentrações molares dos reagentes, elevadas a expoentes determinados experimentalmente”. A reação genérica $2A + B \rightarrow C$, por exemplo, tem sua velocidade escrita conforme a Equação 1:

$$(-r_A) = k \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta \quad (1)$$

Onde:

$-r_A$: velocidade da reação em relação ao reagente A;

k: constante específica de velocidade;

C_A : concentração do reagente A;

C_B : concentração do reagente B;

α : ordem parcial do reagente A;

β : ordem parcial do reagente B.

As ordens parciais de reação em relação aos reagentes A e B são representadas por α e β , respectivamente. Essas ordens indicam o quanto cada reagente influencia a velocidade da reação. A ordem global da reação (n) é a soma das ordens parciais: $n = \alpha + \beta$. A Equação 1, também chamada de Lei de Potências, descreve bem a maioria das reações químicas.

A constante específica de velocidade (k) é uma propriedade do sistema químico que depende da temperatura. Antes de participarem da reação química, os reagentes precisam ser ativados, ou seja, precisam ganhar energia. Essa energia necessária para a transformação química dos reagentes é chamada Energia de Ativação (E_A). Tal parâmetro é descrito pela Lei de Arrhenius (Equação 2):

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (2)$$

Onde:

k: constante específica da taxa;

A: fator pré-exponencial ou fator de frequência (associado à frequência de colisões efetivas);

E_A : Energia de Ativação;

R: Constante universal dos gases ($8,314462 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$);

T: Temperatura do sistema reacional.

2.2 AQUISIÇÃO DE DADOS CINÉTICOS

A determinação da equação da velocidade é um processo que geralmente envolve duas etapas. Na primeira etapa, a influência da concentração é estabelecida ao se fixar a temperatura. Na segunda etapa, determina-se a dependência entre as constantes de velocidade e a temperatura, obtendo-se a equação completa da velocidade. A segunda etapa consiste na linearização da Lei de Arrhenius, que fornece o fator de frequência (A) e a energia de ativação (E_A) da reação (Equação 3):

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \therefore \ln(k) = \ln(A) - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (3)$$

O reator descontínuo, ou reator em batelada, consiste em um tanque que armazena as substâncias enquanto ocorre a reação química. Este tipo de equipamento costuma ser operado isotermicamente e a volume constante, bastando apenas um acompanhamento da reação através de alguma propriedade físico-química para a determinação dos parâmetros cinéticos.

O método diferencial consiste em uma das variadas metodologias empregadas para a aquisição de dados cinéticos. Este método pode ser utilizado para a determinação da ordem global e as ordens parciais de uma reação química:

- i. Considerando uma reação irreversível de formato genérico $A + B \rightarrow \text{Produtos}$, a equação de velocidade é dada pela Equação 4:

$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta \quad (4)$$

- ii. Conduz-se inicialmente a reação com um excesso de reagente B, de forma que a concentração de B (C_B) permaneça constante, conforme as Equações 5 e 6:

$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta = k' \cdot C_A^\alpha \quad (5)$$

Onde:

$$k' = k \cdot C_B^\beta \cong k \cdot C_{B_0}^\beta \quad (6)$$

- iii. Linearizando-se a Equação 5, obtém-se o valor para a ordem parcial α (Equação 7):

$$\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \alpha \cdot \ln(C_A) + \ln k' \quad (7)$$

- iv. Repetindo o experimento, porém agora conduzindo a reação com um excesso de reagente A, (Equações 8 e 9):

$$(-r_A) = k \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta = k'' \cdot C_B^\beta \quad (8)$$

Onde:

$$k'' = k \cdot C_A^\alpha \cong k \cdot C_{A0}^\alpha \quad (9)$$

v. Linearizando-se a Equação 8, obtém-se o valor para a ordem parcial β (Equação 10) e, conseqüentemente, a ordem global “n” (Equação 11):

$$\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \beta \cdot \ln(C_B) + \ln k'' \quad (10)$$

$$n = \alpha + \beta \quad (11)$$

Para a obtenção dos valores da velocidade instantânea $\left(-\frac{dC_A}{dt}\right)$ pode se utilizar a diferenciação numérica. A diferenciação numérica é utilizada quando os pontos da variável independente (a exemplo do tempo) estão igualmente espaçados (Equações 12, 13 e 14):

- Primeiro ponto: $\left(-\frac{dC_A}{dt}\right)_{t_0} = \frac{-3C_{A0} + 4C_{A1} - C_{A2}}{2\Delta t}$ (12)

- Pontos centrais: $\left(-\frac{dC_A}{dt}\right)_{t_i} = \frac{1}{2\Delta t} [(C_{A(i+1)} - C_{A(i-1)})]$ (13)

- Pontos centrais: $\left(-\frac{dC_A}{dt}\right)_{t_n} = \frac{1}{2\Delta t} [C_{A_{n-2}} - 4C_{A_{n-1}} + 3C_{A_n}]$ (14)

Já no método integral, é possível deduzir um modelo cinético a partir do balanço molar. Para isso, é preciso supor uma ordem para a reação e integrar a equação de balanço (Equações 15, 16, e 17). Em seguida, a equação integrada é linearizada e comparada com os dados experimentais previamente tratados. Quando há um bom ajuste entre o modelo e os dados experimentais, isso indica que a ordem escolhida para a reação está correta.

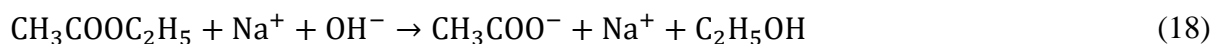
$$-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A^0 = k \therefore -\int_{C_{A0}}^{C_A} dC_A = k \int_0^t dt \therefore -C_A + C_{A0} = k \cdot t \quad (\text{Ordem 0}) \quad (15)$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A^1 = k \cdot C_A \therefore -\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = k \int_0^t dt \therefore -\ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right) = k \cdot t \quad (\text{1ª ordem}) \quad (16)$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A^2 \therefore -\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = k \int_0^t dt \therefore \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = k \cdot t \quad (\text{2ª ordem}) \quad (17)$$

2.3 SAPONIFICAÇÃO DO ACETATO DE ETILA

A hidrólise de um éster em meio básico é conhecida como saponificação. A reação de saponificação do acetato de etila em meio alcalino composto por hidróxido de sódio (Equação 18) é uma reação bimolecular, homogênea, irreversível, de segunda ordem global e de primeira ordem em relação aos reagentes (ordem parcial). Além disso, a saponificação do acetato de etila é não catalítica e ocorre em um sistema a volume constante.



Uma solução contendo hidróxido de sódio e acetato de etila apresenta uma tendência a diminuir a condutividade ao longo da reação, uma vez que a condutividade majoritária do íon hidroxila passa a ser substituída pela condutividade fraca do íon acetato com o andamento da reação química. Sendo assim, a condutividade elétrica consiste em uma metodologia para avaliar o progresso da reação. A concentração do reagente limitante relaciona-se com a condutividade conforme Equação 19:

$$\frac{C_{i0} - C_i}{C_{i0}} = \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_\infty - \lambda_0} \quad (19)$$

Onde:

C_{i0} : Concentração molar inicial do reagente limitante;

C_i : Concentração molar do reagente limitante em um dado tempo t ;

λ : Condutividade da mistura reacional em um dado tempo t ;

λ_0 : Condutividade da mistura reacional em $t = 0$;

λ_∞ : Condutividade da mistura reacional em $t = \infty$.

3 MATERIAL

- | | |
|---------------------------------------|--|
| ✓ Reator batelada (1); | ✓ Suporte universal; |
| ✓ Ácido Oxálico Diidratado; | ✓ Pipeta de 5 mL (1); |
| ✓ Acetato de Etila P.A.; | ✓ Pipeta de 15 mL (1); |
| ✓ Hidróxido de Sódio; | ✓ Pêra de sucção (1); |
| ✓ Fenolftaleína; | ✓ Chapa aquecedora com agitação magnética (1); |
| ✓ Água destilada; | ✓ Agitador magnético (“peixinho”); |
| ✓ Cronômetro digital; | ✓ Termômetro digital (1); |
| ✓ Condutivímetro microprocessado (1); | ✓ Erlenmeyer de 500 mL (1); |
| ✓ Solução tampão para condutividade; | ✓ Erlenmeyer de 250 mL (1); |
| ✓ Bureta de 50 mL (1); | ✓ Funil de 100 mm de diâmetro; |
| ✓ Balança analítica (1); | ✓ Balão volumétrico de 500 mL (2); |
| ✓ Béquer de 100 mL (1); | ✓ Balão volumétrico de 50 mL (1). |
| ✓ Espátula (1); | |

4 MÉTODO

4.1 CALIBRAÇÃO DO CONDUTIVÍMETRO MICROPROCESSADO

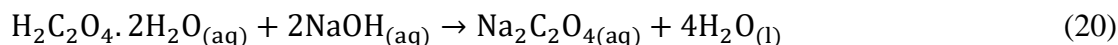
- i. Ligar o condutivímetro microprocessado;
- ii. Com o auxílio do manual de instruções do equipamento, selecionar a opção para calibrar o equipamento através da solução tampão de condutividade conhecida;
- iii. Inserir o eletrodo do equipamento na solução tampão;
- iv. Após a calibração, limpar o eletrodo com água destilada e direcioná-lo para uso.

OBS.: Repetir o procedimento de calibração sempre que a última calibração tiver sido feita há mais de 24 horas.

4.2 PADRONIZAÇÃO DO NaOH

O hidróxido de sódio, em geral, não é um padrão primário, uma vez que contém quantidades indeterminadas de água e carbonato de sódio (Na_2CO_3) adsorvidos no sólido (vide rótulo). Logo, é necessário a padronização através de titulações utilizando ácido oxálico diidratado ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e fenolftaleína ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$):

- i. Prepare uma solução de NaOH com 0,1 mol/L teórico, pesando aproximadamente 2 gramas, utilizando para isso a espátula e o béquer de 100 mL. Transfira a massa pesada no béquer para o balão volumétrico de 500 mL utilizando para isso água destilada e uma sequência de lavagens. Ao final, complete o balão volumétrico com água destilada até que o menisco tangencie a marcação circular superior;
- ii. Calcule a massa de ácido oxálico teórica necessária para neutralizar 25 mL de NaOH a uma concentração de 0,1 mol/L, considerando a reação de neutralização descrita na Equação 20:



- iii. Pese aproximadamente 0,1575 g de ácido oxálico diidratado e transfira para um balão volumétrico de 50 mL. Complete com água destilada até que o menisco tangencie a marcação superior;
- iv. Transfira a solução de ácido oxálico preparada no item anterior para um erlenmeyer de 250 mL e adicione 2 gotas de fenolftaleína;
- v. Rinse a bureta de 50 mL com a solução de hidróxido de sódio preparada no item “i”, em seguida complete-a até a marcação superior de 50 mL;
- vi. Inicie a titulação gotejando a solução contida na bureta e movimentando o erlenmeyer até que a coloração rosa suave fosse observada;

- vii. Anote as massas pesadas e os volumes utilizados e por fim, calcule a concentração real da solução de hidróxido de sódio preparada;
- viii. Obtenha um Fator de Correção (F_C) que relacione a massa pesada e a concentração real.

4.3 PREPARO DAS SOLUÇÕES DE NaOH

Para o preparo das soluções de NaOH a serem utilizadas, siga os passos descritos abaixo:

- i. Considerando a massa molecular do hidróxido de sódio como 39,997 g/mol e que as soluções serão armazenadas em um balão volumétrico de 500 mL, a massa teórica a ser utilizada é obtida pela Equação 21:

$$m_{\text{teórica}}(\text{g}) = 39,997 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \cdot \text{Conc. desejada} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) \cdot 0,5(\text{L}) \quad (21)$$

- ii. A massa real a ser pesada será superior à calculada, uma vez que é necessário considerar o fator de correção obtido na padronização (Equação 22):

$$m_{\text{real}}(\text{g}) = \frac{m_{\text{teórica}}}{F_C} \quad (22)$$

Pese a massa e transfira para o balão volumétrico de 500 mL utilizando para isso um béquer e água destilada. Após a transferência, complete o balão com água destilada até que o menisco tangencie marcação superior.

4.4 PREPARO DAS SOLUÇÕES DE ACETATO DE ETILA

Diferentemente do hidróxido de sódio que se encontra em sua forma sólida, o acetato de etila encontra-se na fase líquida, sendo necessário inicialmente calcular a concentração molar da solução contida no recipiente (Equação 23):

$$M = \frac{\tau \cdot d}{MM} \quad (23)$$

Onde:

M: Concentração molar (mol/L);

τ : Título ou percentual mássico (%);

d: densidade da substância (g/L);

MM: Massa Molecular da substância (g/mol).

Conhecendo a concentração molar inicial, realize o cálculo de diluição conforme a concentração desejada (Equação 24):

$$M_i V_i = M_f V_f \quad (24)$$

Onde:

M_i : molaridade inicial (mol/L);

V_i : volume inicial necessário da solução concentrada de acetato de etila (mL);

M_f : molaridade final desejada (mol/L);

V_f : volume final da solução (500 mL)

Para o preparo das soluções, transfira uma pequena quantidade da solução mãe para um béquer de 100 mL, em seguida, com uma pipeta de 5 ou 15 mL (a depender do volume necessário a ser pipetado) e com a pêra de sucção, transfira a quantidade necessária para um balão volumétrico de 500 mL e complete com água destilada até a marcação superior.

4.5 EXPERIMENTO A – DETERMINAÇÃO DA ORDEM PARCIAL EM RELAÇÃO AO NaOH

Para determinação da ordem parcial em relação ao hidróxido de sódio a reação será conduzida com um excesso de acetato de etila:

- i. Prepare 500 mL de uma solução de 0,3 mol/L de acetato de etila conforme procedimento descrito em 4.4. Transfira a solução do balão para o erlenmeyer de 500 mL e aqueça a solução a 40 °C utilizando a chapa aquecedora com agitação magnética e o termômetro digital, certifique-se de que a vidraria esteja tampada durante o aquecimento (utilize para isso um pedaço de papel alumínio);
- ii. Prepare 500 mL de uma solução de 0,1 mol/L de hidróxido de sódio conforme procedimento descrito em 4.3. Transfira a solução do balão para o reator utilizando o funil de vidro. Aqueça a solução no próprio reator batelada da unidade de reatores químicos ajustando a temperatura no painel para 40 °C. O aquecimento será cessado assim que a temperatura atingir o valor alvo.
- iii. Insira a sonda do condutivímetro microprocessado no interior do reator batelada assim que a temperatura do sistema contendo a solução de NaOH esteja estabilizada;
- iv. Quando ambas as soluções atingirem a mesma temperatura (40 °C), insira rapidamente a solução de acetato de etila contida no erlenmeyer no interior do reator e acione o cronômetro digital;
- v. Anote os valores de condutividade a cada 10 segundos conforme a Tabela 1, até que não haja mais uma variação na condutividade;
- vi. Com o auxílio da Equação 19, calcule posteriormente os valores de concentração do reagente limitante (NaOH);

- vii. Ajuste os dados obtidos experimentalmente à Equação 7 e discuta os coeficientes angular e linear da equação obtida.

Tabela 1 – Para Responder Durante o Experimento A

Tempo (s)	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Concentração NaOH (mol/L)
0		
10		
20		
30		
40		
50		
60		
70		
80		
90		
100		
110		
120		
130		
140		
150		
160		
170		
180		
190		
200		
210		
220		
230		
240		
250		
260		
270		
280		
290		
300		

4.6 EXPERIMENTO B – DETERMINAÇÃO DA ORDEM PARCIAL EM RELAÇÃO AO ACETATO DE ETILA

Para determinação da ordem parcial em relação ao acetato de etila a reação será conduzida com um excesso de hidróxido de sódio:

- i. Prepare 500 mL de uma solução de 0,1 mol/L de acetato de etila conforme procedimento descrito em 4.4. Transfira a solução do balão para o erlenmeyer de 500 mL aqueça a solução a 40 °C utilizando a chapa aquecedora com agitação magnética e o termômetro

- digital, certifique-se de que a vidraria esteja tampada durante o aquecimento (utilize para isso um pedaço de papel alumínio);
- ii. Prepare uma solução de 0,3 mol/L de hidróxido de sódio conforme procedimento descrito em 4.3. Transfira a solução do balão para o reator utilizando o funil de vidro. Aqueça a solução no próprio reator batelada da unidade de reatores químicos ajustando a temperatura no painel para 40 °C. O aquecimento será cessado assim que a temperatura atingir o valor alvo.
 - iii. Insira a sonda do condutivímetro microprocessado no interior do reator batelada assim que a temperatura do sistema contendo a solução de NaOH esteja estabilizada;
 - iv. Quando ambas as soluções atingirem a mesma temperatura (40 °C), insira rapidamente a solução de acetato de etila contida no erlenmeyer no interior do reator e acione o cronômetro digital;
 - v. Anote os valores de condutividade a cada 10 segundos conforme a Tabela 2, até que não haja mais uma variação na condutividade;
 - vi. Com o auxílio da Equação 19, calcule posteriormente os valores de concentração do reagente limitante (Acetato de Etila);
 - vii. Ajuste os dados obtidos experimentalmente à Equação 10 e discuta os coeficientes angular e linear da equação obtida;
 - viii. Obtenha também a ordem global da reação (Equação 11).

Tabela 2 - Para Responder Durante o Experimento B

Tempo (s)	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Concentração NaOH (mol/L)
0		
10		
20		
30		
40		
50		
60		
70		
80		
90		
100		
110		
120		
130		
140		
150		
160		
170		
180		
190		
200		
210		
220		
230		
240		
250		
260		
270		
280		
290		
300		

4.7 EXPERIMENTO C – DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO E FATOR DE FREQUÊNCIA

A energia de ativação e o fator de frequência podem ser obtidos conduzindo a reação química em variadas temperaturas, alimentando os reagentes em proporções estequiométricas (equimolar). Sendo assim, para este experimento a reação de saponificação do acetato de etila será conduzida no reator batelada, isotermicamente, em 4 temperaturas diferentes, todas com os reagentes em proporções equimolares (0,1 mol/L), conforme a Tabela 3:

Tabela 3 - Especificações para o Experimento C

Experimento	Temperatura (°C)	Concentração NaOH (mol/L)	Concentração CH₃COOC₂H₅ (mol/L)
C-I	25		
C-II	30		
C-III	35	0,1	0,1
C-IV	40		

Fonte: O autor, 2023.

Para as quatro temperaturas estudadas, o procedimento operacional a ser utilizado segue descrito a seguir:

- i. Prepare 500 mL de uma solução de 0,1 mol/L para cada reagente, conforme os procedimentos 4.3 e 4.4;
- ii. Transfira a solução de acetato de etila do balão para o erlenmeyer de 500 mL aqueça a solução de acordo com a temperatura de cada experimento, utilizando para isso a chapa aquecedora com agitação magnética e o termômetro digital, certifique-se de que a vidraria esteja tampada durante o aquecimento (utilize para isso um pedaço de papel alumínio);
- iii. Transfira a solução do balão para o reator utilizando o funil de vidro. Aqueça a solução no próprio reator batelada da unidade de reatores químicos ajustando a temperatura no painel para o valor necessário em cada experimento. O aquecimento será cessado assim que a temperatura atingir o valor alvo.
- iv. Insira a sonda do condutivímetro microprocessado no interior do reator batelada assim que a temperatura do sistema contendo a solução de NaOH esteja estabilizada;

- v. Quando ambas as soluções atingirem a mesma temperatura (especificada para cada experimento), insira rapidamente a solução de acetato de etila contida no erlenmeyer no interior do reator e acione o cronômetro digital;
- vi. Anote os valores de condutividade a cada 30 segundos conforme a Tabela 4, até que não haja mais uma variação na condutividade (imprima uma cópia da Tabela 4 para cada faixa de temperatura a ser avaliada);
- vii. Com o auxílio da Equação 19, calcule posteriormente os valores de concentração do reagente limitante (NaOH ou $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ para o caso em questão);
- viii. De acordo com o resultado dos Experimentos A e B, ajuste os dados de concentração a uma das leis de velocidade integradas (Equações 15, 16 ou 17);
- ix. Obtenha a partir da equação utilizada o valor para a constante específica de velocidade (k);

Após o procedimento acima ter sido realizado para cada faixa de temperatura, plote um gráfico relacionando o logaritmo natural das constantes específicas de velocidade – $\ln(k)$ – em função do inverso da temperatura absoluta (em Kelvin): $1/T$. A partir dos coeficientes angular e linear (Equação 3), obtenha os valores para a energia de ativação e o fator de frequência. Discuta os resultados obtidos com valores reportados na literatura.

Tabela 4 - Para Responder Durante o Experimento C

Tempo (s)	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	Concentração NaOH (mol/L)	Tempo (s)	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	Concentração NaOH (mol/L)	Tempo (s)	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	Concentração NaOH (mol/L)
0			600			1200		
30			630			1230		
60			660			1260		
90			690			1290		
120			720			1320		
150			750			1350		
180			780			1380		
210			810			1410		
240			840			1440		
270			870			1470		
300			900			1500		
330			930			1530		
360			960			1560		
390			990			1590		
420			1020			1620		
450			1050			1650		
480			1080			1680		
510			1110			1710		
540			1140			1740		
570			1170			1770		

REFERÊNCIAS

AGUIAR, L. **Cinética Química Aplicada**. Lorena: [s.n.], 2018.

AHMAD, A.; AHMAD, M. I.; YOUNAS, M.; KHAN, H.; SHAH, M. U. H. A Comparative Study of Alkaline Hydrolysis of Ethyl Acetate Using Design of Experiments. **Iran Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, Peshawar, 32, 2013.

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

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**. Tradução de Verônica M. A. Calado. 3. ed. [S.l.]: Edgard Blücher, 2000.

MUKHTAR, A.; SHAFIQ, U.; KHAN, A. F.; QADIR, H. A.; QIZILBASH, M. Estimation of Parameters of Arrhenius Equation for Ethyl Acetate Saponification Reaction. **Research Journal of Chemical Sciences**, Faisalabad, 16 nov. 2015. 5.

SILVEIRA, B. I. D. **Cinética Química das Reações Homogêneas**. [S.l.]: Edgard Blucher Ltda, 1996.