

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CAMPUS PATO BRANCO
CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO

GABRIEL LOPES LOURENÇO

**DESENVOLVIMENTO DE UM REATOR MULTIPROPÓSITO DE BAIXO CUSTO
PARA USO EM LABORATÓRIO**

Pato Branco – PR
2019

GABRIEL LOPES LOURENÇO

**DESENVOLVIMENTO DE UM REATOR MULTIPROPÓSITO DE BAIXO CUSTO
PARA USO EM LABORATÓRIO**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado à Comissão de Diplomação do Curso de Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Pato Branco, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Dr^a. Raquel Dalla Costa da Rocha

Co-orientador: Dr. Rodrigo Brackmann

Pato Branco – PR

2019

TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado Desenvolvimento de um reator multipropósito de baixo custo para uso em laboratório foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N°11.2.2019-B de 2019.

Fizeram parte da banca os professores.

Raquel Dalla Costa da Rocha

Márcio Barreto Rodrigues

Edilson da Silva Ferreira

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho àquelas pessoas que, assim como eu, foram ou tiveram seus feitos menosprezados por alguém que se julgava melhor que os outros. Não importa quem você é ou o que você faz, o que realmente importa é fazermos ou sermos aquilo que gostamos com a maior paixão possível.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente aos professores da COQUI com os quais tive a oportunidade de ter contato durante a graduação e que sem dúvidas fizeram esse tempo ser mais que somente uma graduação. Em especial aos professores Elídia, Henrique, Marcio, Mariana, Raquel e Rodrigo pela confiança que depositaram em mim para realização deste trabalho. Sou grato a todos aqueles que, desde o início do curso, estiveram ao meu lado nas horas boas e ruins, em especial aos meu amigos mais próximos Gabriel Rios e Lucas Coral, não foi à toa que trilhamos esse caminho juntos e chegamos ao final desta jornada juntos, tão juntos que até mesmo nos chamavam de Gabriel-Gabriel-Lucas. À minha namorada, Deisy por todo apoio, paciência e cobrança para finalizar o trabalho.

Não há palavras que possa expressar minha gratidão aos meus orientadores, que ao longo destes anos se tornaram muito mais que apenas professores. São pessoas a quem tenho profunda admiração e respeito, eles literalmente se tornaram minhas figuras paternas durante o curso, e talvez sem eles, eu não teria conseguido trilhar este caminho.

Para chegar nesta etapa, tenho que agradecer também à UTFPR pelo privilégio e principalmente aos meus pais, que fizeram de tudo e mais um pouco para que eu pudesse chegar a esse momento.

EPIGRAFE

**“Não perca a motivação só porque as coisas não estão correndo como o previsto.
Adversidade gera sabedoria e é isso que levará você ao sucesso”.**

RESUMO

LOURENÇO, Gabriel Lopes. Desenvolvimento de um reator multipropósito de baixo custo para uso em laboratório. 2019. 75f. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de Bacharelado em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2019.

Este trabalho tem como objetivo a construção de um reator, de baixo custo, que simule um reator capaz de operar em diferentes tipos de processos e que atenda a determinadas exigências dos professores da coordenação, além da análise de sua eficiência através de parâmetros cinéticos. Para a construção do módulo, priorizou-se a reutilização de materiais que seriam descartados, por meio de adaptações próprias. O estudo cinético foi realizado com os princípios básicos do cálculo de reatores, através dos métodos diferencial e integral. Desta forma, obteve-se um reator prático, de baixo valor agregado, que demonstrou resultados condizente com a literatura com relação ao estudo da reação de hidrólise alcalina do acetato de etila, que apesar de uma reação de duas etapas, apresentou um comportamento de uma reação elementar de segunda ordem global.

Palavras-chave: Reatores, Cinética química, Hidrólise alcalina do acetato de etila.

ABSTRACT

LOURENÇO, Gabriel Lopes. Development of a multipurpose low-cost reactor for laboratory use. 2019. 75f. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de Bacharelado em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2019.

This work aims to build a low-cost reactor that simulates a reactor capable of operating in different types of processes and that meets the requirements of the coordination teachers, as well as the analysis of its efficiency through kinetic parameters. For the construction of the module, priority was given to the reuse of materials that would be discarded through their own adaptations. The kinetic study was performed with the basic principles of reactor calculation, through differential and integral methods. Thus, a practical low value-added reactor was obtained, which showed results consistent with the literature regarding the study of the ethyl acetate alkaline hydrolysis reaction, which despite a two-step reaction, showed a behavior of one second order global elemental reaction.

Keywords: Reactors, Chemical kinetics, Alkaline hydrolysis of ethyl acetate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema representativo de um balanço molar. Adaptado de Fogler por Gabriel L. Lourenço.....	21
Figura 2 - Volume do sistema e subvolumes. Adaptado de Fogler por Gabriel L. Lourenço..	22
Figura 3 - Esquema de um reator em batelada. Adaptado de Fogler por Gabriel L. Lourenço.	24
Figura 4 - Esquema representativo de um reator semibatelada. Adaptado de Fogler por Gabriel L. Lourenço.	26
Figura 5 - Esquema representativo de um reator CSTR. Adaptado de Fogler por Gabriel L. Lourenço.....	27
Figura 6 - Reator em batelada. Adaptado de Fogler por Gabriel L. Lourenço.....	37
Figura 7 - Reator de escoamento contínuo. Adaptado de Fogler por Gabriel L. Lourenço.	40
Figura 8 - Mapa conceitual da estequiometria para reatores. Adaptado de Fogler por Gabriel L. Lourenço.....	42
Figura 9 - Representação genérica dos ésteres, Carboxilato. Fonte: autoria própria.	47
Figura 10 - Mecanismo pressuposto da hidrólise de éster em meio alcalino. Fonte: autoria própria.....	47
Figura 11 – Hidrólise alcalina do acetato de etila com hidróxido de sódio. Fonte: autoria própria.	48
Figura 12 - Esboço do reator com base nas demandas específicas. Fonte: autoria própria.....	53
Figura 13 - Fotografia do tanque reacional visto de frente.....	55
Figura 14 - Fotografia da tampa do tanque reacional inclinada.	56
Figura 15 - Fotografia da tampa do tanque reacional vista por baixo.	56
Figura 16 - Fotografia do sistema de alíquotas do módulo experimental.	57
Figura 17 - Fotografia da vista superior do tanque reacional sem tampa.....	58
Figura 18 - Gráfico do modelo proposto para reações de ordem zero do método integral. Reação equimolar realizada em reator improvisado a 23 °C.....	59
Figura 19 - Gráfico do modelo proposto para reações de ordem 1 do método integral. Reação equimolar realizada em reator improvisado a 23 °C.....	60
Figura 20 - Gráfico do modelo proposto para reações de ordem 2 do método integral. Reação equimolar realizada em reator improvisado a 23°C.....	60
Figura 21 - Gráfico para o modelo proposto pelo método diferencial de análise com o método numérico. Reação com excesso de acetato feita em reator improvisado a 28 °C.....	61

Figura 22 - Gráfico obtido pelo método integral para reações de ordem 2. Reação equimolar realizada em reator improvisado a 40 °C.....	62
Figura 23 - Gráfico obtido pelo método integral para reações de ordem 2. Reação equimolar feita em reator improvisado a 50 °C.	62
Figura 24 - Gráfico obtido pelo método integral para reações de ordem 0. Reação equimolar realizada em reator construído a 28 °C.	66
Figura 25 - Gráfico obtido pelo método integral para reações de ordem 1. Reação equimolar realizada em reator construído a 28 °C.	66
Figura 26 - Gráfico obtido pelo método integral para reações de ordem 2. Reação equimolar realizada em reator construído a 28 °C.	67
Figura 27 - Gráfico da conversão teoria e prática em função do tempo para uma reação equimolar realizada no reator construído operado em sistema de semibatelada a 28°C.	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tabela estequiométrica para um reator em batelada. Adaptado de Fogler por Gabriel L. Lourenço.	38
Tabela 2 -Tabela estequiométrica para escoamento contínuo. Adaptado de Fogler por Gabriel L. Lourenço.	41
Tabela 3 -Exemplo de tabela de dados para o método numérico. Adaptado de Fogler por Gabriel L. Lourenço.	44
Tabela 4 - Modelos propostos pelo método integral. Fonte: autoria própria.	51
Tabela 5 - Tabela com as velocidades específicas determinada a diferentes temperaturas pelos dois métodos: integral e diferencial.....	64
Tabela 6 - Valores de energia de ativação obtidas pelo método integral.	65
Tabela 7 - Valores obtidos de fator pré-exponencial para o método integral à diferentes temperaturas.....	65

LISTA DE SÍMBOLOS

j, A, B, C, D, P, R, I – Espécies químicas

F_0 – Vazão molar que entra no sistema, referentes às espécies químicas subscritas

F - Vazão molar que sai do sistema, referentes às espécies químicas subscritas

F_{T0} – Vazão molar total que entra no sistema

F_T – Vazão molar total que sai do sistema

G – Termo de geração devido à reação química, referente às espécies químicas subscritas

N_0 – Número de mols que entra no sistema, referente às espécies químicas subscritas

N – Número de mols presentes no sistema em um dado instante, referente às espécies químicas subscritas

V – Volume do reator ou inverso da concentração molar

ΔV – Variação de volumes referentes aos subvolumes do sistema

T_0 – Temperatura inicial, referente às posições subscritas

T – Temperatura, referente às posições subscritas

C – Concentração molar, referente às espécies químicas subscritas

r – Taxa de reação, referente às espécies químicas subscritas

M – Número total de subvolumes dentro do sistema

t – Tempo

v_0 – Vazão volumétrica inicial

v – Vazão volumétrica

X – Conversão, referente às espécies químicas subscritas

a, b, c, d – Coeficientes estequiométricos das espécies químicas

τ – Tempo espacial

SV – Velocidade espacial (do inglês – *Space Velocity*)

k – Constante de velocidade da reação química

f_n – Função

e – Número de *Euler*

E_a – Energia de ativação

R – Constante universal dos gases ($8,3145 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)

A – Fator pré-exponencial

δ – Variação total no número de mols presentes no sistema por mols de A reagidos

θ – Quantidade de mols inicial referente às espécies químicas subscritas pela quantidade de mols de A inicialmente

γ_0 – Fração molar, referente às espécies químicas subscritas

Δt – Variação de tempo

pH – Potencial hidrogeniônico

pOH – Potencial hidroxiliônico

I – Corrente

E – Força eletromotriz

R – Resistência

G – Condutividade

l – Comprimento

a – Área

ρ – Resistividade específica

Λ – Resistividade molar, referente às espécies químicas subscritas

κ – Condutância específica

LISTA DE ACRÔNIMOS

CSTR – Reator Contínuo de Tanque Agitado (do inglês – *Continuos Stirred Tank Reactor*)

COQUI – Coordenação de Química

UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Eq – Equação

LHSV – Velocidade Espacial Horária do Líquido (do inglês – *Liquid-Hourly Space Velocity*)

GHSV – Velocidade Espacial Horária do Gás (do inglês – *Gas-Houly Space Velocity*)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS	19
2.1 OBJETIVO GERAL.....	19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3 REFERENCIAL TEÓRICO	20
3.1 REATORES.....	20
3.1.1 Balanço molar.....	21
3.1.2 Reatores de escoamento contínuo.....	26
3.1.3 Conversão	28
3.1.4 Tempo espacial	31
3.1.5 Velocidade espacial	32
3.2 CINÉTICA QUÍMICA	32
3.2.1 Velocidade de reação.....	33
3.2.2 Velocidades relativas de reação.....	33
3.2.3 Ordem de reação.....	33
3.2.4 Modelos de lei de potência e leis de velocidades elementares	34
3.2.5 A constante de velocidade de reação.....	34
3.2.6 Energia de ativação.....	35
3.2.7 Estequiometria.....	36
3.3 DADOS CINÉTICOS.....	43
3.3.1 Método diferencial de análise.....	43
3.3.2 Método integral.....	44
3.4 REAÇÃO QUÍMICA	46
3.4.1 Hidrolise alcalina.....	46
3.4.2 Potenciometria.....	48
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
4.1 CONSTRUÇÃO	49
4.2 REAÇÃO QUÍMICA	50
4.3 MODELOS DE DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS	51
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
5.1 Construção do módulo.....	53
5.2 Parâmetros cinéticos	59

5.3 Reator construído.....	66
CONCLUSÕES	71
REFERÊNCIAS	72
APÊNDICE A – RESULTADOS OBTIDOS PARA DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DO REATOR CONSTRUIDO	75

1 INTRODUÇÃO

Hoje em dia, o Brasil vem enfrentando diversos problemas, dentre eles a crise financeira, falha no sistema educacional e na geração em larga escala de resíduos. Se tratando de um país capitalista, a economia predomina e até ocasiona os demais problemas. A falha educacional está associada à um baixo rendimento no ato do profissional em lecionar, seja pelo baixo incentivo por parte dos alunos ou até mesmo do professor.

O mundo atual vive a melhor fase com relação à troca de informações e acessibilidade ao conhecimento. É possível que esta facilidade, inclusive, tenha sido responsável pela considerável diminuição ou até mesmo a perda total da curiosidade perante as coisas que nos rodeiam. Frente a isso, muito se tem estudado sobre maneiras de melhorar a metodologia clássica de ensino (ALMEIDA, Elba Cristina S. De e colab., 2008). Uma das alternativas encontradas, apesar de razoavelmente simples, mas eficaz, é o emprego de aulas práticas concomitantes às aulas teóricas (LÔBO, 2012; MARQUES DA SILVA, 2011). Essas aulas práticas devem abordar os conteúdos vistos na teoria de maneira simples em coisas do dia-a-dia do aluno, desta forma há um incentivo por parte dos alunos.

Outro problema, decorrente também da globalização atual, é o alto consumo de produtos de maneira ampla, aumentando assim a geração de resíduos, que representam um problema em todos os países. O descarte dos resíduos deve ser realizado de forma adequada para que não ocorram outros acidentes como o que ocorreu com césio-137 na cidade de Goiânia em 1987. Por esse motivo, optou-se pela reutilização de resíduos eletroeletrônicos e das vidrarias inutilizadas no campus Pato Branco da UTFPR, agregando assim um viés sustentável.

Levando-se isso em consideração, esse projeto surgiu devido à carência de reatores no campus Pato Branco da UTFPR. Os reatores são estudados em diversas disciplinas, entretanto sua demonstração ocorre apenas em aulas teóricas, ou seja, não ocorre um contato direto com os alunos. Além disso, muitas linhas de pesquisa da universidade utilizam reatores em alguma parte do processo. Desta forma, esse trabalho reproduziu um reator simples, funcional e de baixo custo, quando comparado com os módulos comerciais.

Quando se fala em reatores industriais, tem-se uma ampla variedade. Cada reator tem suas vantagens e desvantagens perante os demais. Cabe ao usuário escolher qual configuração terá um maior proveito para o mesmo. Os reatores estão classificados em um grupo principal, este grupo é dividido com base na natureza de processamento.

Os dois principais sistemas operacionais de reatores são: reator em batelada e reator de escoamento contínuo. Dentro de cada um desses sistemas, há outra gama de diferentes reatores.

Este trabalho, em particular, abordará o reator comum de batelada, um reator semibatelada e o reator de escoamento contínuo com tanque agitado (CSTR). Todos esses reatores são largamente utilizados em processos industriais, cada um com suas particularidades específicas.

O trabalho teve como objetivo a construção e a avaliação da viabilidade técnica de um módulo experimental que seja capaz de operar em diferentes sistemas operacionais. Pela história da Coordenação de Química (COQUI), esse é o primeiro trabalho que contempla a construção e análise de um equipamento que ficará à disposição da Coordenação.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver um reator versátil de bancada atendendo demandas específicas para uso em pesquisas científicas e disciplinas da universidade.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Levantar as demandas específicas dos professores da COQUI.
- Esboçar um módulo experimental atendendo ao máximo de demandas requeridas pelos professores, mantendo a viabilidade do projeto.
- Definir os materiais necessários para construção do módulo.
- Construir o reator conforme delimitações do projeto previamente avaliado.
- Avaliar o desempenho do módulo por parâmetros cinéticos de reatores através da reação de hidrólise alcalina do acetato de etila com hidróxido de sódio.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

Atualmente muito se fala sobre os problemas que o Brasil enfrenta. Sem dúvidas, o fator mais discutido é a economia do país, em uma sociedade puramente capitalista onde tudo gira em torno do poder monetário. A economia brasileira rege quase que completamente as atuais ocorrências no país. Talvez a crise econômica seja o motivo dos demais problemas. Pensando nisso, este trabalho surgiu com bases em 3 problemas pilares da sociedade atual: a crise financeira, a educação brasileira e a geração de resíduos.

A educação brasileira tem apresentado um declínio exacerbado com o passar dos anos, talvez por falta de investimento tanto financeiro quanto pessoal por parte dos alunos e educadores, mas o fato é que atualmente a passagem de conhecimento dos educadores para seus alunos não vem se mostrando eficiente (MARQUES DA SILVA, 2011).

Muitos pesquisadores têm estudado métodos de ensino para melhorar esse rendimento por parte dos alunos, destacando-se a conciliação de atividade práticas com a exposição dos conhecimentos teóricos. Através da aplicação de conceitos teóricos em atividades cotidianas dos alunos, podem ocorrer um nível maior da curiosidade dos alunos (ALMEIDA, Maria Salete Bortholazzi e OLIVEIRA, 2014; BUENO e colab., 2009; CARDOSO e COLINVAUX, 2000).

O campus Pato Branco da UTFPR é o segundo maior da instituição, entretanto seus laboratórios, tanto de docência quanto de pesquisa, sofrem pela carência de certos equipamentos, como por exemplo os reatores. Há alguns reatores no campus, porém ou estão danificados ou são específicos para determinados processos.

Outra questão importante é a geração de resíduos. Os avanços tecnológicos ocorridos nos últimos anos fizeram com que as populações almejassem melhorar ainda mais sua qualidade de vida, aumentando assim o consumo de produtos eletrônicos. Tanto esse aumento do consumo como o surgimento de novas tecnologias são responsáveis por gerar essa quantidade abundante de resíduos (SILVA e colab., 2007). Pensando nisso, este trabalho teve o objetivo de reutilizar materiais de maneira a seguir os fundamentos da química verde, além de reduzir gastos (MACHADO, 2012).

3.1 REATORES

Dentro do universo dos reatores, há inúmeras aplicações para os mesmos, desde processos para fabricação de produtos de alto valor agregado até a destruição de compostos

tóxicos provenientes dos mesmos processos de fabricação ou do esgoto das moradias (PEREIRA e FARIA, 2004; SÁ e colab., 2014; SOMMER e KIRCHEN, 2018).

Tendo conhecimento dessa versatilidade dos reatores, existem diversos estudos para que se otimizem os processos já desenvolvidos atualmente, seja para aumento do rendimento ou para diminuição dos resíduos gerados ou até mesmo para modificar as características dos produtos gerados (KHEMKHAO e colab., 2016; OLIVEIRA e colab., 2012; PEREIRA e FARIA, 2004; SOMMER e KIRCHEN, 2018; TOKORO e colab., 1930).

3.1.1 Balanço molar

Para a realização do balanço molar de quaisquer sistemas, primeiramente deve-se estabelecer as fronteiras do sistema, no caso o volume de reação do reator. Uma vez delimitada essa barreira entre sistema e vizinhança, deve-se analisar as correntes para uma espécie química em particular, representada neste estudo, por “j” (FOGLER, 2009). Considerando-se um sistema qualquer, tem-se (Figura 1):

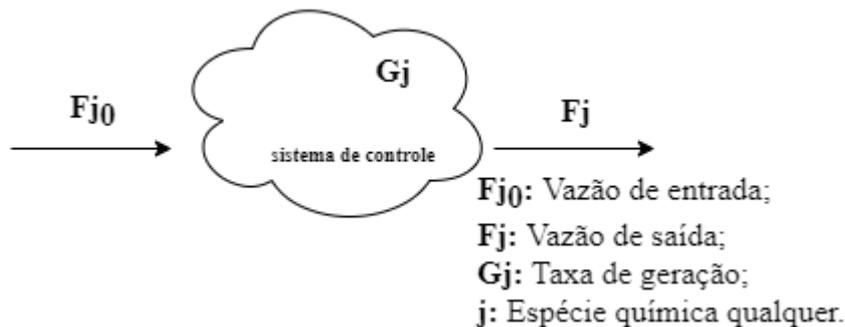


Figura 1 - Esquema representativo de um balanço molar. Adaptado de Fogler por Gabriel L. Lourenço.

Com base na Figura 1, obtêm-se as seguintes equações:

$$F_{j0} - F_j + G_j = \frac{dN_j}{dt} \quad (Eq. 01)$$

$$\left[\begin{array}{c} \text{Taxa de} \\ \text{entrada} \\ \text{de } j \\ (\text{mol tempo}^{-1}) \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Taxa de saída} \\ \text{de } j \\ (\text{mol tempo}^{-1}) \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Taxa de geração de } j \\ \text{por reação química} \\ (\text{mol tempo}^{-1}) \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Taxa de acúmulo} \\ \text{de } j \\ (\text{mol tempo}^{-1}) \end{array} \right] \quad (Eq. 02)$$

$$\text{Entrada} - \text{Saída} + \text{Geração} = \text{Acúmulo} \quad (Eq. 03)$$

De modo geral, o termo referente ao “Acúmulo” poderá assumir valores positivos, negativos ou até mesmo ser nulo. Assumimos como nulo, quando não ocorre o acúmulo de substâncias no reator, ou seja, tudo que for carregado, deverá ser descarregado. Esse estado é denominado como Estado Estacionário, que se aplica para os reatores de escoamento contínuo. Quando o termo não for nulo, tem-se que, com o passar do tempo, o reator se esvaziará, no caso de acúmulo negativo, ou transbordará, no caso de acúmulo positivo. Esse estado é denominado como Estado Transiente (SCHMAL, 2017).

Considerando que as variáveis do sistema estejam espacialmente distribuídas de maneira uniforme e constante por todo volume do reator, tem-se que a taxa de geração de j (G_j) será apenas o produto do volume do reator (V) pela velocidade de formação de j (r_j) (LEVENSPIEL, 2000).

$$G_j = r_j \cdot V; \quad (Eq. 04)$$

$$\left[\frac{\text{mols}}{\text{tempo}} = \frac{\text{mols}}{\text{tempo} \cdot \text{volume}} \cdot \text{volume} \right] \quad (Eq. 05)$$

Há casos, no entanto, em que, no interior do reator, não ocorre a distribuição uniforme das características e propriedades da mistura ao longo de todo reator, mas que subvolumes apresentam propriedades comuns como a temperatura (T), concentrações (C) e a velocidade de formação de um produto (r) (FOGLER, 2009). Esquemáticamente (Figura 2):

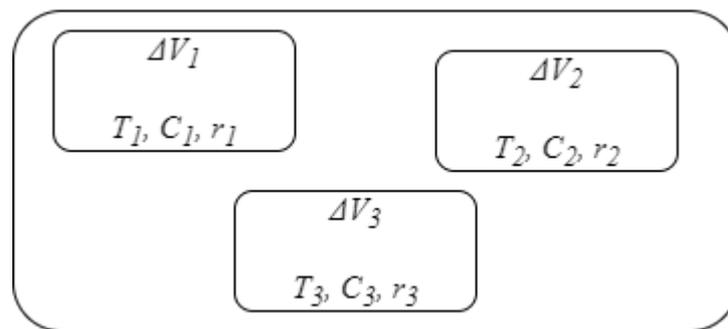


Figura 2 - Volume do sistema e subvolumes. Adaptado de Fogler por Gabriel L. Lourenço.

Cada subvolume apresenta sua própria temperatura, concentração de uma determinada espécie e, até mesmo volume, apresenta sua própria taxa de reação (FOGLER, 2009).

$$\Delta G_{j1} = r_{j1} \cdot \Delta V_1 \quad (Eq. 06)$$

$$\Delta G_{j2} = r_{j2} \cdot \Delta V_2 \quad (\text{Eq. } 07)$$

$$\Delta G_{j3} = r_{j3} \cdot \Delta V_3 \quad (\text{Eq. } 08)$$

Pode-se ainda considerar que o somatório do produto das taxas de reações com seus respectivos subvolumes seja equivalente à taxa de geração total do reator (FOGLER, 2009).

$$G_j = \sum_{i=1}^M \Delta G_{ji} = \sum_{i=1}^M r_{ji} \cdot \Delta V_i \quad (\text{Eq. } 09)$$

Assumindo-se que o número de subvolumes presentes no volume do reator tenda ao infinito ($M \rightarrow \infty$), o volume ocupado por cada subvolume, por consequência, tenderia a zero ($\Delta V \rightarrow 0$) (FOGLER, 2009). Desta forma, pode-se reescrever a Equação 09 da seguinte maneira:

$$G_j = \int_0^V r_j \cdot dV \quad (\text{Eq. } 10)$$

Assim, pode-se observar que r_j será uma função indireta da posição, ou seja, as características da mistura reacional podem assumir valores distintos conforme sua disposição espacial no interior do reator (FOGLER, 2009). Substituindo a Equação 10 na Equação 1, têm-se:

$$F_{j0} - F_j + \int_0^V r_j \cdot dV = \frac{dN_j}{dt} \quad (\text{Eq. } 11)$$

A Equação 11 é denominada como a Equação Geral de Balanço Molar, e é a partir dela que deduziremos as próximas equações que permitirão a análise da eficiência do reator (SCHMAL, 2017)

3.1.2 Reatores em batelada

Os reatores em batelada (Figura 3) são caracterizados por não possuírem correntes de entrada e saída de reagentes e produtos enquanto a reação ocorre. Essa configuração de reator

é muito utilizada para determinação dos parâmetros cinéticos de uma reação. São muito utilizados na produção de produtos de alto valor agregado e em testes de novos processos que possuem a dificuldade de ocorrer em processos contínuos (LEVENSPIEL, 2000).

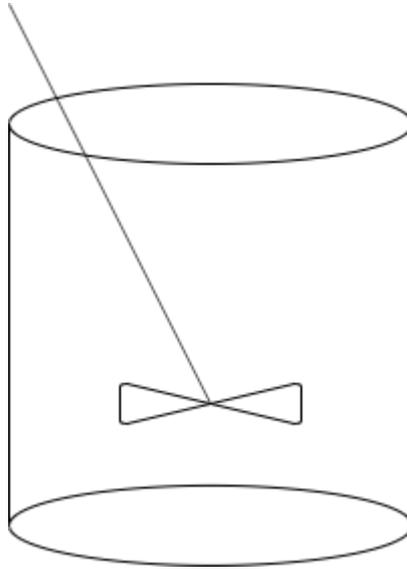


Figura 3 - Esquema de um reator em batelada. Adaptado de Fogler por Gabriel L. Lourenço.

Como esse tipo de reator não possui correntes de entrada e de saída, os termos abaixo são nulos e, dessa forma, pode-se simplificar o balanço molar (LEVENSPIEL, 2000).

$$F_{j0} = F_j = 0 \quad (\text{Eq. 12})$$

O balanço molar, então, toma a seguinte forma:

$$\frac{dN_j}{dt} = \int_0^V r_j \cdot dV \quad (\text{Eq. 13})$$

Por operar em estado transiente (em que ocorrem variações nas propriedades do sistema com o passar do tempo), o termo referente ao acúmulo não pode ser nulo. Considerando uma reação em sistema homogêneo, em que há somente elementos em uma fase, geralmente líquida, pode-se simplificar a integral visto que o volume do reator é constante e a taxa de reação não possui dependência com o volume (LEVENSPIEL, 2000). Considerando uma isomerização da espécie *A* em *B*, como uma reação genérica.



À medida que a reação ocorre, o número de mols de A (N_A) diminui e o número de mols de B (N_B) aumenta. Nesse tipo de reator, tem-se interesse em determinar o tempo necessário para que o número de mols inicial de A (N_{A0}) seja reduzida até uma quantidade final desejada (N_{A1}) (LEVENSPIEL, 2000).

$$\frac{dN_A}{dt} = r_A \cdot V \quad (\text{Eq. 15})$$

Sendo o tempo a variável que se deseja estimar, temos que isolar o termo dt .

$$dt = \frac{dN_A}{r_A \cdot V} \quad (\text{Eq. 16})$$

Desta forma, pode-se perceber que o tempo é inversamente proporcional à taxa de reação, ou seja, quanto maior a taxa de reação, menor será o tempo necessário e vice-versa. Integrando a Equação 16, considerando que no início ($t=t_0$) tem-se $N_A=N_{A0}$ e que em $t=t_1$ tem-se $N_A=N_{A1}$, a taxa de reação (r_A) assumirá sinal negativo e, dessa forma, doravante ($-r_A$) representará a taxa de consumo da espécie A (LEVENSPIEL, 2000).

$$t_1 = \int_{N_{A1}}^{N_{A0}} \frac{dN_A}{-r_A \cdot V} \quad (\text{Eq. 17})$$

A Equação 17 é a forma integral do balanço molar em um reator em batelada e fornece o tempo requerido para que N_{A0} mols da espécie A sejam reduzidos a N_{A1} (LEVENSPIEL, 2000).

3.1.2.1 Reatores semibatelada

Os reatores semibatelada ou batelada alimentada (Figura 4) possuem uma vazão de alimentação (entrada) e nenhuma vazão de saída durante o processo. Esse tipo de reator pode ser esquematizado pela figura abaixo.

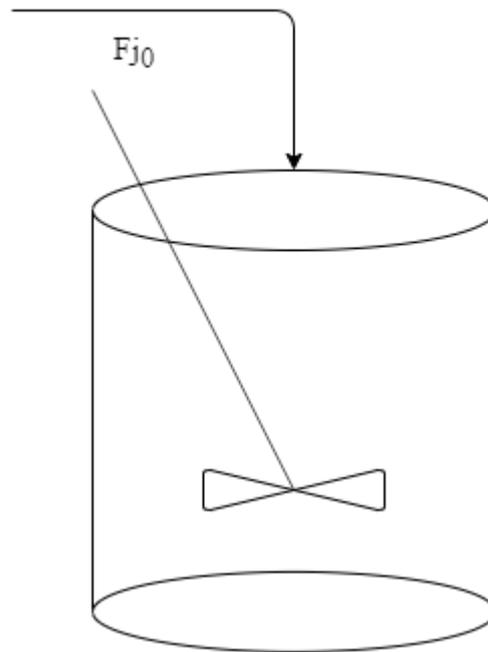


Figura 4 - Esquema representativo de um reator semibatelado. Adaptado de Fogler por Gabriel L. Lourenço.

Essa configuração possui as mesmas desvantagens de um reator batelada, porém possui algumas vantagens em relação ao mesmo, como por exemplo o controle da temperatura interna através do aquecimento da vazão de alimentação. Outra vantagem é a capacidade de controlar a ocorrência de reações indesejáveis ao processo (reações paralelas). Esse controle ocorre pelo controle da concentração de um reagente em específico (FOGLER, 2009).

3.1.2 Reatores de escoamento contínuo

A principal característica de reatores de escoamento contínuo é a sua operação em estado estacionário. O estado estacionário ocorre quando não há acúmulo no sistema, ou seja, quando as características da mistura não são alteradas com o tempo. Dentro desta classe de reatores, pode-se citar os três tipos mais utilizados: reator contínuo de tanque agitado CSTR (do inglês – *Continuous Stirred-Tank Reactor*), reatores tubulares e os reatores de leito fixo. Diferentemente de um reator em batelada, nesta configuração, tem-se o interesse em determinar o volume necessário para se obter uma determinada conversão (SCHMAL, 2017).

3.1.2.1 Reator CSTR

O reator CSTR ou reator de retromistura é um dos mais empregados industrialmente em processos contínuos em fase líquida. O diferencial deste modelo é a agitação, onde a mistura reacional é considerada perfeitamente misturada. Assim as características da mistura são uniformes em todo o volume do reator, inclusive na corrente de saída do reator. Desta forma, pode-se usar as características desta corrente para a modelagem da mistura em seu interior. Este modelo (Figura 5) não deve ser empregado quando a mistura apresenta um baixo comportamento ideal (SCHMAL, 2017).

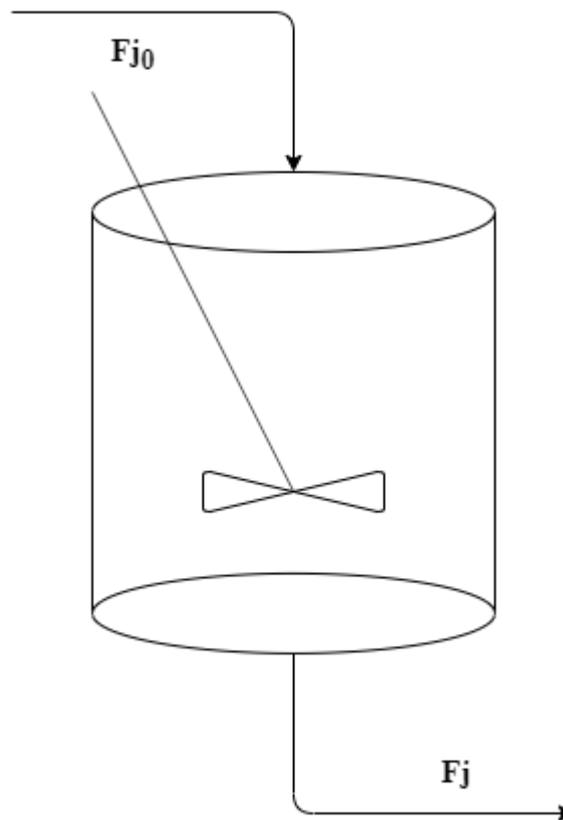


Figura 5 - Esquema representativo de um reator CSTR. Adaptado de Fogler por Gabriel L. Lourenço.

Partindo-se do balanço molar (Equação 11) e considerando-se que o reator esteja operando em estado estacionário (acúmulo nulo) e que a mistura é perfeitamente misturada, observa-se que:

$$\frac{dN_j}{dt} = 0 \quad (\text{Eq. 18})$$

$$\int_0^V r_j \cdot dV = r_j \cdot V \quad (\text{Eq. 19})$$

Isolando-se o termo V e aplicando-se o conceito de que a espécie j é um reagente que será consumido (sinal negativo da taxa de reação) obtém-se a seguinte equação:

$$V = \frac{F_{j0} - F_j}{-r_j} \quad (\text{Eq. 20})$$

A Equação 20 é a equação de projeto de um reator CSTR, a partir da qual é possível estimar o volume necessário para que a vazão molar de entrada (F_{j0}) seja reduzida até uma determinada vazão molar de saída (F_j) quando a reação está ocorrendo a uma velocidade de reação ($-r_j$) (SCHMAL, 2017).

A vazão molar é justamente o produto da concentração da espécie j com a vazão volumétrica (v):

$$F_j = C_j \cdot v \quad (\text{Eq. 21})$$

Substituindo-se a Equação 21 na Equação 20, tem-se:

$$V = \frac{C_{j0} \cdot v_0 - C_j \cdot v}{-r_j} \quad (\text{Eq. 22})$$

3.1.3 Conversão

Na engenharia das reações químicas, um parâmetro muito utilizado para facilitar os cálculos das equações projeto é denominado conversão (X_A). Para tanto, é preciso definir um reagente limitante (supondo a espécie química A , neste caso) para ser a base de cálculo (FOGLER, 2009). Com base na relação estequiométrica:



em que as letras maiúsculas representam as espécies químicas envolvidas na reação e as letras minúsculas, os coeficientes estequiométricos para cada espécie. Tomando a espécie A como o

reagente limitante, divide-se a Equação 23 pelo coeficiente estequiométrico a . Desta forma, tem-se todas as grandezas em unidade por quantidade de mols de A. A conversão (X_A) é definida como o número de mols de A que reagiram pelo número de mols de A alimentados ao reator (FOGLER, 2009).



$$X_A = \frac{\text{mols reagidos de A}}{\text{mols alimentados de A}} \quad (\text{Eq. 25})$$

3.1.3.1 Batelada

Geralmente, quanto mais tempo os reagentes estiverem dentro do reator, maior será a conversão dos mesmos em produtos. Assim, a conversão se torna um parâmetro dependente do tempo. Sendo N_{A0} o número de mols de A inicialmente presentes no reator, o número total de mols da A que reagiram depois de um tempo t é $N_{A0} \cdot X_A$ (LEVENSPIEL, 2000):

$$\text{mols reagidos de A} = N_{A0} \cdot X_A \quad (\text{Eq. 26})$$

Agora pode-se expressar o número de mols de A que ainda não reagiram (permanecem) no reator (N_A) depois de um tempo t em termos de N_{A0} e X_A (LEVENSPIEL, 2000). O número de mols de A no reator após uma conversão X_A é:

$$N_A = N_{A0} - N_{A0} \cdot X_A \quad (\text{Eq. 27})$$

$$N_A = N_{A0}(1 - X_A) \quad (\text{Eq. 28})$$

Considerando-se que não há variações espaciais no interior do reator, o balanço molar para a espécie A assume a forma:

$$\frac{dN_A}{dt} = r_A \cdot V \quad (\text{Eq. 29})$$

A Equação 29 é válida para reações com volume constante ou não. Sendo A é um reagente, ele será consumido, portanto, deve-se multiplicar os dois lados da equação por (-1) (LEVENSPIEL, 2000).

$$-\frac{dN_A}{dt} = -r_A \cdot V \quad (\text{Eq. 30})$$

Sendo o tempo t a variável de interesse, precisa-se reescrever o balanço molar em termos de conversão com base na Equação 26:

$$\frac{dN_A}{dt} = 0 - N_{A0} \cdot \frac{dX_A}{dt} \rightarrow -N_{A0} \cdot \frac{dX_A}{dt} = r_A \cdot V \quad (\text{Eq. 31})$$

Assim, tem-se a equação de projeto de um reator em batelada na forma diferencial:

$$N_{A0} \cdot \frac{dX_A}{dt} = -r_A \cdot V \quad (\text{Eq. 32})$$

Isolando-se dt e integrando-se (considerando que: $t=0 \rightarrow X=0$ e que no tempo t a conversão é X_A) se obtém a equação de projeto de um reator em batelada na forma integral (LEVENSPIEL, 2000):

$$t = N_{A0} \cdot \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A \cdot V} \quad (\text{Eq. 33})$$

3.1.3.2 Escoamento contínuo

Para o reator em batelada, é observado que a conversão aumenta de acordo com o tempo, no caso dos reatores de escoamento contínuo, a conversão é um parâmetro fortemente dependente do volume do reator. Quanto maior o volume do reator, mais longo será o caminho que os reagentes terão para percorrer até a corrente de saída, aumentando assim o tempo em que os reagentes estarão presentes no reator (SCHMAL, 2017).

Sendo F_{A0} a vazão molar da espécie A alimentada em um sistema operando em estado estacionário, a taxa molar na qual a espécie A está reagindo dentro de todo o sistema será $F_{A0} \cdot X_A$ (SCHMAL, 2017).

$$F_{A0} \cdot X_A = \frac{\text{mols alimentados}}{\text{tempo}} \cdot \frac{\text{mols reagidos}}{\text{mols alimentados}} = \frac{\text{mols reagidos}}{\text{tempo}} \quad (\text{Eq. 34})$$

A vazão molar da alimentação de A para o sistema menos a taxa molar de reação de A dentro do sistema será igual à vazão molar de A na saída (F_A):

$$F_A = F_{A0} - F_{A0} \cdot X_A \quad (\text{Eq. 35})$$

Substituindo a Equação 21, tem-se:

$$F_A = C_{A0} \cdot v_0 - C_{A0} \cdot v_0 \cdot X_A \quad (\text{Eq. 36})$$

3.1.3.2.1 CSTR

Relembrando as Equações 20 e 24, pode-se obter a equação de projeto de um reator CSTR em função da conversão com auxílio da Equação 35:

$$V = \frac{F_{A0} - (F_{A0} - F_{A0} \cdot X_A)}{-r_A} \quad (\text{Eq. 37})$$

Simplificando:

$$V = \frac{F_{A0} \cdot X_A}{-r_A} \quad (\text{Eq. 38})$$

A Equação 38 é denominada como a equação de projeto de um CSTR em função da conversão, que possui forma algébrica (SCHMAL, 2017).

3.1.4 Tempo espacial

O tempo espacial (τ) é obtido pelo quociente do volume do reator pela vazão volumétrica de entrada no reator de escoamento contínuo. É um parâmetro muito utilizado na engenharia e representa o tempo necessário para que uma molécula de reagente alimentada na entrada atravesse toda extensão do reator e saia na corrente de saída (FOGLER, 2009).

$$\tau = \frac{V}{v_0} \quad (\text{Eq. 39})$$

3.1.5 Velocidade espacial

A velocidade espacial (SV) é análoga ao tempo espacial. A velocidade espacial é o inverso do tempo espacial. Enquanto o tempo espacial sempre é calculado baseando-se na vazão volumétrica de entrada, a velocidade espacial não apresenta essa restrição. Podemos utilizar a velocidade espacial horária do líquido ($LHSV$) ou do gás ($GHSV$) (FOGLER, 2009).

$$SV = \frac{v_0}{V} = \frac{1}{\tau} \quad (Eq. 40)$$

$$LHSV = \frac{v_0|_{líquido}}{V} \quad (Eq. 41)$$

$$GHSV = \frac{v_0|_{CPTP}}{V} \quad (Eq. 42)$$

A vazão volumétrica do gás na $GHSV$, é normalmente aferida em condições padrão de temperatura e pressão (CPTP).

3.2 CINÉTICA QUÍMICA

Cinética química é um ramo da ciência destinado a estudar as velocidades com que as reações ocorrem, essa velocidade apresenta diversos fatores que podem influenciar no processo. Reações homogêneas são aquelas que ocorrem quando todas as espécies químicas envolvidas se encontram na mesma fase. As reações heterogêneas, por sua vez, possuem reagentes em diferentes estados físicos (sólido, líquido e/ou gasoso) (ATKINS e PAULA, 2008).

Há também as reações reversíveis e irreversíveis, em que as primeiras são reações que tendem a ocorrer nos dois sentidos. Já as reações irreversíveis são aquelas que ocorrem somente em uma direção até que os reagentes sejam completamente consumidos e transformados em produtos. Entretanto, não há reações que sejam totalmente irreversíveis, o que se pode encontrar são reações reversíveis que possuem o ponto de equilíbrio tão deslocado para o lado dos produtos, que podem ser consideradas como irreversíveis (ATKINS e PAULA, 2008).

3.2.1 Velocidade de reação

As velocidades de reação geralmente dependem da composição química da mistura reacional e da temperatura em que a mistura se encontra. Tomando como base uma reação química homogênea em fase líquida genérica ($A + 2B \rightarrow 3C + D$) com volume constante, tem-se que a velocidade de consumo de qualquer reagente em um determinado instante é $-dC_R/dt$, onde R representa os reagentes. A velocidade de formação dos produtos será então dC_P/dt . Dessa forma, pode-se relacionar ambas as grandezas, lembrando que, quando se estuda reatores, considera-se sempre a velocidade de produção, logo teremos que a velocidade referente aos reagentes será um valor negativo, pois são consumidos, e a velocidade para os produtos permanece positiva, pelo fato de estarem sendo produzidos com o decorrer da reação (ATKINS e PAULA, 2008). A relação entre as velocidades toma a seguinte forma:

$$\frac{dC_D}{dt} = \frac{1}{3} \cdot \frac{dC_C}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{dC_B}{dt} \quad (\text{Eq. 43})$$

3.2.2 Velocidades relativas de reação

Tomando como base a reação química genérica descrita na Equação 24, tem-se que para cada mol de A consumido, serão formados c/a mols da espécie C (ATKINS e PAULA, 2008). Assim, pode-se relacionar as velocidades de reação com os respectivos coeficientes estequiométricos:

$$\frac{-r_A}{a} = \frac{-r_B}{b} = \frac{r_C}{c} = \frac{r_D}{d} \quad (\text{Eq. 44})$$

3.2.3 Ordem de reação

Considerando que a velocidade de consumo de A ($-r_A$) é dependente da temperatura e da quantidade das espécies químicas envolvidas na reação, podemos escrever essa velocidade como uma função dependente de um constante de reação (k), que é altamente dependente da temperatura, e das concentrações das espécies envolvidas. Essa função será uma equação algébrica denominada de lei de velocidade para uma espécie química em específico (ATKINS e PAULA, 2008).

$$-r_A = [k(T)] \cdot [fn(C_A, C_B, \dots)] \quad (\text{Eq. 45})$$

3.2.4 Modelos de lei de potência e leis de velocidades elementares

A dependência da velocidade de reação ($-r_A$) com as concentrações é determinada através de experimentos, porém essa dependência pode ser postulada pela teoria. Uma das formas mais utilizadas é o modelo de lei de potência. Nesse modelo, a lei de velocidade é representada pelo produto das concentrações dos reagentes elevadas a uma potência. Geralmente essas potências estão relacionadas com os coeficientes estequiométricos de cada reagente (ATKINS e PAULA, 2008).

$$-r_A = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b \quad (\text{Eq. 46})$$

Os expoentes (a e b) da Equação 44 conduzem ao conceito de ordem de reação. Para a equação acima, pode-se verificar que a reação é de ordem a para o reagente A e de ordem b para o reagente B . A soma dos expoentes de todas as espécies influentes na lei de velocidade é a ordem global da reação (ATKINS e PAULA, 2008).

$$\frac{-r_A}{a} = \frac{-r_B}{b} = \frac{r_C}{c} = \frac{r_D}{d} \quad (\text{Eq. 44})$$

As unidades de $-r_A$ são dadas em termo de concentração por tempo ($\text{mol L}^{-1} \text{ tempo}^{-1}$). Desta forma, a unidade da constante k será variável conforme a ordem global da reação estudada. As reações elementares são aquelas que ocorrem em apenas uma etapa, ou seja, não ocorrem reações intermediárias (ATKINS e PAULA, 2008).

3.2.5 A constante de velocidade de reação

Apesar de ser denominada de constante, a constante de velocidade de reação é fortemente dependente da reação e da temperatura em que a mesma ocorre, só não é dependente das demais variáveis (concentrações e tempo). Há outros parâmetros que podem interferir nessa constante, como por exemplo a força iônica da solução e a natureza do solvente para reações

em fase líquida, entretanto esses parâmetros possuem uma influência bem menor em relação à temperatura (ATKINS e PAULA, 2008).

A constante de velocidade foi equacionada pelo químico sueco Svante Arrhenius, sendo a Equação 47 então denominada de equação de Arrhenius (FOGLER, 2009):

$$k(T) = A \cdot e^{\frac{-Ea}{R \cdot T}} \quad (\text{Eq. 47})$$

Onde A é denominado fator pré-exponencial (adimensional), Ea é a energia de ativação da reação (única para cada reação e teoricamente invariável) com unidade de *energia mol⁻¹*, R é a constante universal dos gases ($8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e T é a temperatura da reação em Kelvin (K) (FOGLER, 2009).

3.2.6 Energia de ativação

Toda reação química tem uma determinada energia de ativação que atua como um obstáculo para que a reação consiga proceder. Isso ocorre por duas razões: (i) as moléculas requerem energia para que suas ligações se quebrem, podendo assim, formar novas ligações, e (ii) para que as forças de repulsão eletrônica possam ser superadas à medida que as moléculas reagentes se aproximem e reajam (SCHMAL, 2017). A Equação 47 pode ser linearizada quando se aplica o logaritmo natural em ambos os lados da igualdade, representada pela equação abaixo:

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{R} \cdot \left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{Eq. 48})$$

Com essa equação, pode-se calcular o valor da energia de ativação e o fator pré-exponencial quando se plota um gráfico de $\ln(k)$ por T^{-1} . Verifica-se também que essa constante de velocidade é fortemente dependente da temperatura, desta forma, pode-se descobrir a constante de velocidade em qualquer temperatura quando já temos ciência deste valor em uma determinada temperatura (SCHMAL, 2017). Esse manejo é descrito pela razão da equação de Arrhenius para as duas temperaturas de interesse:

$$k(T_0) = A \cdot e^{\frac{-Ea}{R \cdot T_0}} \quad (\text{Eq. 49})$$

$$k(T) = A \cdot e^{\frac{-Ea}{R \cdot T}} \quad (\text{Eq. 50})$$

$$k(T) = k(T_0) \cdot e^{\frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)} \quad (\text{Eq. 51})$$

3.2.7 Estequiometria

Nesta seção, será alterada a variável concentração das leis de velocidades para o parâmetro conversão (X_A) para simplificar os cálculos. Para os casos em que a lei de velocidade tem dependência com a concentração de mais de uma espécie, deve-se ter em mente que todas as concentrações estejam descritas em função da conversão do reagente limitante. Para isso, é utilizada a tabela estequiométrica. Essa tabela contempla as equações que podem ser utilizadas para determinar a concentração de qualquer espécie química presente no sistema em função de uma determinada conversão do reagente limitante (FOGLER, 2009).

Considerando a reação genérica (Equação 23), com a seguinte representação das leis de velocidade (Equação 44) e utilizando a reação genérica simplificada (Equação 24) pode-se construir a tabela estequiométrica para os sistemas descritos a seguir (FOGLER, 2009).



3.2.7.1 Sistemas em batelada

Esse sistema é utilizado para o estudo cinético do processo, através do desenvolvimento dos dados necessários para os cálculos. No tempo $t=0$, tem-se a quantidade das espécies A , B , C , D e I (inertes – espécies químicas presentes no sistema mas não reagem). No sistema em batelada, trabalhar-se-á com o número de mols das espécies (N_i) como demonstra a Figura 6 (LEVENSPIEL, 2000).

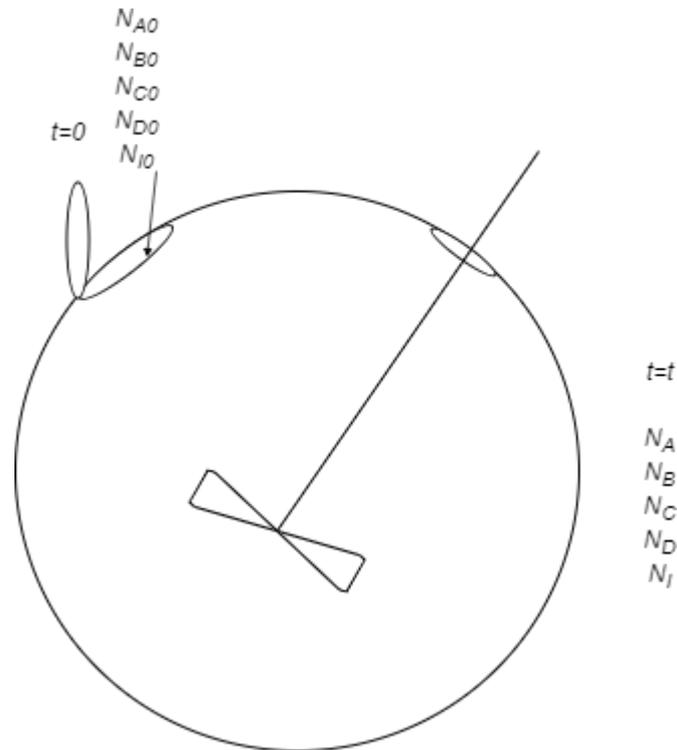


Figura 6 - Reator em batelada. Adaptado de Fogler por Gabriel L. Lourenço.

Tomando o reagente *A* como o reagente limitante, o mesmo será utilizado como base de cálculo para a reação genérica. Aplicando-se o conceito de conversão, é necessário o emprego da Equação 27, através disso, é possível escrever essa mesma relação para os demais constituintes do sistema. Aqui começa a construção da tabela estequiométrica (Tabela 1) composta por 4 colunas, sendo a primeira referente às espécies; a segunda coluna apresenta o número de mols inicial das espécies (N_{i0}), a terceira traz a variação do número de mols provida pelo decorrer da reação química e a última coluna mostra o número de mols restante no sistema (LEVENSPIEL, 2000).

$$N_A = N_{A0} - N_{A0} \cdot X_A \quad (\text{Eq. 27})$$

Tabela 1 - Tabela estequiométrica para um reator em batelada. Adaptado de Fogler por Gabriel L. Lourenço.

Espécies	Início (mols)	Variação (mols)	Restante (mols)
A	N_{A0}	$-(N_{A0} \cdot X_A)$	$N_A = N_{A0} - (N_{A0} \cdot X_A)$
B	N_{B0}	$-\frac{b}{a}(N_{A0} \cdot X_A)$	$N_B = N_{B0} - \frac{b}{a}(N_{A0} \cdot X_A)$
C	N_{C0}	$+\frac{c}{a}(N_{A0} \cdot X_A)$	$N_C = N_{C0} + \frac{c}{a}(N_{A0} \cdot X_A)$
D	N_{D0}	$+\frac{d}{a}(N_{A0} \cdot X_A)$	$N_D = N_{D0} + \frac{d}{a}(N_{A0} \cdot X_A)$
I	N_{I0}	----	$N_I = N_{I0}$
Totais	N_{T0}		$N_T = N_{T0} + \left(\frac{d}{a} + \frac{c}{a} - \frac{b}{a} - 1\right) N_{A0} \cdot X_A$

Sendo *A* e *B* reagentes, a variação do número de mols apresenta sinal negativo, pois estas espécies estão sendo consumidas com o decorrer do tempo; *C* e *D* sendo os produtos da reação, apresentam sinal positivo para a variação do número de mols, pois estão sendo gerados no sistema. Considerando a linha de totais da Tabela 1, o somatório dos coeficientes estequiométricos $\left(\frac{d}{a} + \frac{c}{a} - \frac{b}{a} - 1\right)$ representa a variação total do número de mols do sistema pelo número de mols de *A* que reagiram. Este termo ocorre com frequência no estudo da cinética de reatores, portanto designou-se-o por δ (LEVENSPIEL, 2000).

$$\delta = \frac{d}{a} + \frac{c}{a} - \frac{b}{a} - 1 \quad (Eq. 52)$$

Porém, para utilizarmos as leis de velocidades, torna-se necessário que os termos da Tabela 1 sejam representados em forma da concentração das espécies.

3.2.7.1.1 Concentração em sistemas em batelada

A concentração é dada pela razão entre o número de mols de uma espécie (N_{i0}) e o volume ocupado (FOGLER, 2009).

$$C_i = \frac{N_i}{V} \quad (Eq. 53)$$

Com isso, pode-se reescrever as equações da última coluna da Tabela 1.

$$C_A = \frac{N_A}{V} = \frac{N_{A0}(1 - X_A)}{V} \quad (\text{Eq. 54})$$

$$C_B = \frac{N_B}{V} = \frac{N_{B0} - \frac{b}{a}(N_{A0} \cdot X_A)}{V} \quad (\text{Eq. 55})$$

$$C_C = \frac{N_C}{V} = \frac{N_{C0} + \frac{c}{a}(N_{A0} \cdot X_A)}{V} \quad (\text{Eq. 56})$$

$$C_D = \frac{N_D}{V} = \frac{N_{D0} + \frac{d}{a}(N_{A0} \cdot X_A)}{V} \quad (\text{Eq. 57})$$

Agora será introduzido o termo θ_i para todas as equações acima para que possam ser escritas em função de N_{A0} (FOGLER, 2009).

$$\theta_i = \frac{N_{i0}}{N_{A0}} = \frac{C_{i0}}{C_{A0}} = \frac{y_{i0}}{y_{A0}} \quad (\text{Eq. 58})$$

$$C_B = \frac{N_{A0} \left[\frac{N_{B0}}{N_{A0}} - \left(\frac{b}{a} \right) X_A \right]}{V} = \frac{N_{A0} \left[\theta_B - \left(\frac{b}{a} \right) X_A \right]}{V} \quad (\text{Eq. 59})$$

$$C_C = \frac{N_{A0} \left[\frac{N_{C0}}{N_{A0}} + \left(\frac{c}{a} \right) X_A \right]}{V} = \frac{N_{A0} \left[\theta_C + \left(\frac{c}{a} \right) X_A \right]}{V} \quad (\text{Eq. 60})$$

$$C_D = \frac{N_{A0} \left[\frac{N_{D0}}{N_{A0}} + \left(\frac{d}{a} \right) X_A \right]}{V} = \frac{N_{A0} \left[\theta_D + \left(\frac{d}{a} \right) X_A \right]}{V} \quad (\text{Eq. 61})$$

3.2.7.1.2 Reator em batelada a volume constante

Quando se trabalha com reações em fase líquida, o volume de reação no interior do reator permanece constante, logo tem-se $V = V_0$. Assim reescrevem-se as Equações 54, 59, 60 e 61 (FOGLER, 2009).

$$C_A = \frac{N_{A0}(1 - X_A)}{V_0} = C_{A0}(1 - X_A) \quad (\text{Eq. 62})$$

$$C_B = \frac{N_{A0} \left[\frac{N_{B0}}{N_{A0}} - \left(\frac{b}{a} \right) X_A \right]}{V_0} = \frac{N_{A0} \left[\theta_B - \left(\frac{b}{a} \right) X_A \right]}{V_0} = C_{A0} \left[\theta_B - \left(\frac{b}{a} \right) X_A \right] \quad (\text{Eq. 63})$$

$$C_C = \frac{N_{A0} \left[\frac{N_{C0}}{N_{A0}} + \left(\frac{c}{a} \right) X_A \right]}{V_0} = C_{A0} \left[\theta_C + \left(\frac{c}{a} \right) X_A \right] \quad (\text{Eq. 64})$$

$$C_D = \frac{N_{A0} \left[\frac{N_{D0}}{N_{A0}} + \left(\frac{d}{a} \right) X_A \right]}{V_0} = C_{A0} \left[\theta_D + \left(\frac{d}{a} \right) X_A \right] \quad (\text{Eq. 65})$$

Com isso, pode-se reescrever a lei de velocidade como uma função da conversão do reagente limitante (FOGLER, 2009).

$$-r_A = k \cdot C_A \cdot C_B = k \cdot C_{A0}^2 \cdot (1 - X_A) \cdot \left(\theta_B - \frac{b}{a} X_A \right) = f_{n(X_A)} \quad (\text{Eq. 66})$$

3.2.7.2 Sistemas com escoamento contínuo

A tabela estequiométrica para esse sistema é bastante semelhante ao batelada, só há uma mudança no parâmetro inicial para o manuseio matemático. No sistema em batelada, observa-se que a base da tabela é o número de mols das espécies; no escoamento contínuo, por sua vez, utiliza-se a vazão molar para construir a tabela. Logo substitui-se N_{j0} por F_{j0} e N_j por F_j (SCHMAL, 2017). Com base na representação da Figura 7 e da Tabela 2:

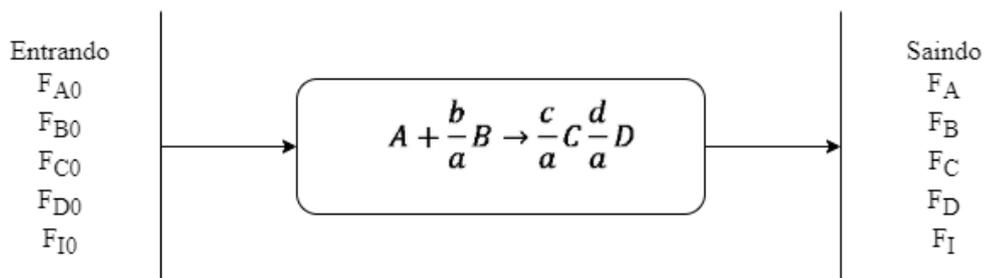


Figura 7 - Reator de escoamento contínuo. Adaptado de Fogler por Gabriel L. Lourenço.

Tabela 2 -Tabela estequiométrica para escoamento contínuo. Adaptado de Fogler por Gabriel L. Lourenço.

Espécies	Vazão de alimentação (mol/tempo)	Variação (mol/tempo)	Vazão de saída (mol/tempo)
A	F_{A0}	$-F_{A0} \cdot X_A$	$F_A = F_{A0} - F_{A0} \cdot X_A$
B	$F_{B0} = \theta_B F_{A0}$	$-\left(\frac{b}{a}\right) F_{A0} \cdot X_A$	$F_B = F_{A0} \left(\theta_B - \left(\frac{b}{a}\right) X_A \right)$
C	$F_{C0} = \theta_C F_{A0}$	$+\left(\frac{c}{a}\right) F_{A0} \cdot X_A$	$F_C = F_{A0} \left(\theta_C + \left(\frac{c}{a}\right) X_A \right)$
D	$F_{D0} = \theta_D F_{A0}$	$+\left(\frac{d}{a}\right) F_{A0} \cdot X_A$	$F_D = F_{A0} \left(\theta_D + \left(\frac{d}{a}\right) X_A \right)$
I	$F_{I0} = \theta_I F_{A0}$	----	$F_I = \theta_I F_{A0}$
Totais	F_{T0}		$F_T = F_{T0} + \left(\frac{d}{a} + \frac{c}{a} - \frac{b}{a} - 1 \right) F_{A0} \cdot X_A$ $F_T = F_{T0} + \delta \cdot F_{A0} \cdot X_A$

Onde:

$$\theta_i = \frac{F_{i0}}{F_{A0}} = \frac{C_{i0} \cdot v_0}{C_{A0} \cdot v_0} = \frac{C_{i0}}{C_{A0}} = \frac{y_{i0}}{y_{A0}} \quad (\text{Eq. 67})$$

3.2.7.2.1 Concentração em sistemas com escoamento contínuo

Assim como no reator em batelada, precisa-se de dados referente à concentração das espécies reacionais para que se possam utilizar as equações da tabela estequiométrica nas leis de velocidade. Para sistemas com escoamento contínuo, tem-se que a concentração de determinada espécie é a razão entre a vazão molar da espécie e a vazão volumétrica da corrente (FOGLER, 2009).

$$C_A = \frac{F_A}{v} \quad (\text{Eq. 68})$$

$$C_A = \frac{F_A}{v} = \frac{F_{A0}}{v} (1 - X_A) \quad (\text{Eq. 69})$$

$$C_B = \frac{F_B}{v} = \frac{F_{B0} - \left(\frac{b}{a}\right) F_{A0} \cdot X_A}{v} \quad (\text{Eq. 70})$$

$$C_C = \frac{F_C}{v} = \frac{F_{C0} + \left(\frac{c}{a}\right) F_{A0} \cdot X_A}{v} \quad (\text{Eq. 71})$$

$$C_D = \frac{F_D}{v} = \frac{F_{D0} + \left(\frac{d}{a}\right)F_{A0} \cdot X_A}{v} \quad (\text{Eq. 72})$$

3.2.7.2.2 Concentração em sistemas com escoamento contínuo com reações em fase líquida

Reações em fase líquida, tanto no reator em batelada quanto em reatores com escoamento contínuo, não possuem variação da vazão volumétrica, portanto, tem-se que $v = v_0$ (FOGLER, 2009).

$$C_A = \frac{F_{A0}}{v_0} (1 - X_A) = C_{A0} (1 - X_A) \quad (\text{Eq. 73})$$

$$C_B = C_{A0} \left(\theta_B - \left(\frac{b}{a}\right) X_A \right) \quad (\text{Eq. 74})$$

$$C_C = C_{A0} \left(\theta_C + \left(\frac{c}{a}\right) X_A \right) \quad (\text{Eq. 75})$$

$$C_D = C_{A0} \left(\theta_D + \left(\frac{d}{a}\right) X_A \right) \quad (\text{Eq. 76})$$

Com isso, pode-se construir o seguinte fluxograma (Figura 8) para ambos os sistemas (FOGLER, 2009).

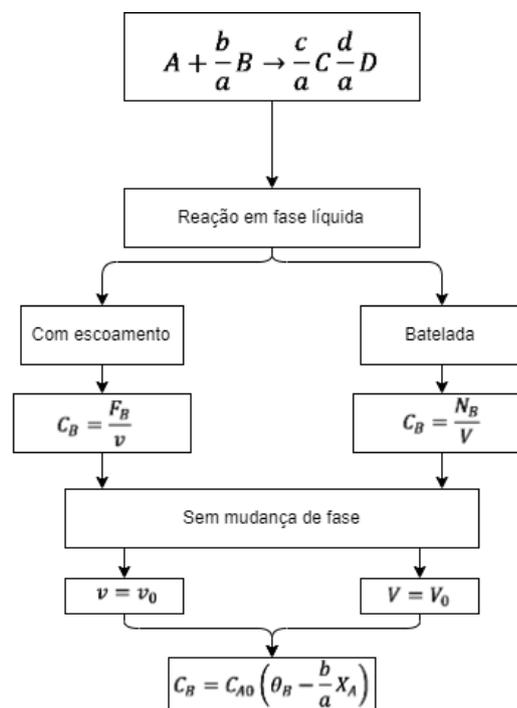


Figura 8 - Mapa conceitual da estequiometria para reatores. Adaptado de Fogler por Gabriel L. Lourenço.

3.3 DADOS CINÉTICOS

A determinação da velocidade de reação é feita através da aplicação de determinados métodos analíticos, entretanto esses métodos requerem o emprego de técnicas analíticas para quantificar um determinado componente presente na mistura reacional, em diferente instante do processo. Dessa forma obtém-se dados referente à concentração a um determinado tempo decorrido. Em posse destes dados, há diversos métodos para utilizá-los para determinação dos parâmetros cinéticos da reação estudada. Dentre esses, dois que se destacam pela praticidade são o Método Diferencial e o Método Integral (FOGLER, 2009).

3.3.1 Método diferencial de análise

Para utilizar-se esse método, necessita-se estudar uma reação que ocorra em modo isotérmico em um reator em batelada a volume constante com monitoramento da concentração do reagente limitante em diferentes tempos. A combinação do balanço material com a lei de velocidade para uma reação elementar de ordem alfa toma a seguinte forma (FOGLER, 2009).

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A^a \quad (\text{Eq. 77})$$

Aplicando o logaritmo natural para linearizar a equação acima:

$$\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \ln k + a \cdot \ln C_A \quad (\text{Eq. 78})$$

Ao se plotar o gráfico referente à equação acima, pode-se observar que o coeficiente angular será a ordem de reação. Para determinação da constante de velocidade, deve-se escolher uma concentração qualquer com seu respectivo valor na ordenada $\left[-\left(\frac{dC_A}{dt}\right)\right]$. Após isso, deve-se elevar a concentração escolhida (C_A) a sua ordem de reação (alfa), assim chegamos à seguinte relação (FOGLER, 2009):

$$k = \frac{-\left(\frac{dC_A}{dt}\right)}{C_A^a} \quad (\text{Eq. 79})$$

Para determinar o termo $\left(\frac{dC_A}{dt}\right)$, deve-se utilizar alguma das técnicas de diferenciação para os dados de concentração-tempo. Um desses métodos é o método numérico (FOGLER, 2009).

3.3.1.1 Método numérico

Essa metodologia requer que os pontos experimentais ocorram de forma ordenada e igualmente espaçados (FOGLER, 2009). Os dados podem ser organizados conforme a Tabela 3.

Tabela 3 -Exemplo de tabela de dados para o método numérico. Adaptado de Fogler por Gabriel L. Lourenço.

Tempo	t_0	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5
Concentração (mol/volume)	C_{A0}	C_{A1}	C_{A2}	C_{A3}	C_{A4}	C_{A5}

Sendo os intervalos de tempos igualmente espaçados, a variação de tempo entre pontos adjacentes deve ser igual para quaisquer dados:

$$t_1 - t_0 = t_2 - t_1 = \Delta t \quad (\text{Eq. 80})$$

Por meio deste método, algumas equações são utilizadas para a determinação da derivada da concentração em relação ao tempo em função das concentrações (FOGLER, 2009):

$$\text{Primeiro ponto} \quad \left(\frac{dC_A}{dt}\right)_{t_0} = \frac{-3 \cdot C_{A0} + 4 \cdot C_{A1} - C_{A2}}{2 \cdot \Delta t} \quad (\text{Eq. 81})$$

$$\text{Pontos internos} \quad \left(\frac{dC_A}{dt}\right)_{t_i} = \frac{1}{2 \cdot \Delta t} (C_{A(i+1)} - C_{A(i-1)}) \quad (\text{Eq. 82})$$

$$\text{Último ponto} \quad \left(\frac{dC_A}{dt}\right)_{t_i} = \frac{-3 \cdot C_{A0} + 4 \cdot C_{A1} - C_{A2}}{2 \cdot \Delta t} \quad (\text{Eq. 83})$$

3.3.2 Método integral

Talvez seja o método mais simples para determinação da ordem de uma reação. Essa metodologia consiste na suposição de uma ordem da reação e na integração da sua respectiva

lei de velocidade elementar, demonstrados na Equações 84 a 91. Se a suposta ordem de reação for coerente com a realidade, o gráfico correspondente (determinado pela integração) dos dados concentração-tempo deve ser linear. Este método, apesar de simples, requer conhecimento prévio da reação a ser analisada para determinação da constante de velocidade em diferentes temperaturas para possibilitar o cálculo da energia de ativação (FOGLER, 2009). Considerando a reação genérica:



Conduzida em um reator em batelada a volume constante, o balanço molar toma a seguinte forma:

$$\frac{dC_A}{dt} = r_A \quad (\text{Eq. 85})$$

Para uma reação de ordem zero ($r_A = -k$), a combinação da lei de velocidade com o balanço molar fica:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k \quad (\text{Eq. 86})$$

Integrando-se a equação acima, considerando que $C_A = C_{A0}$ em $t=0$:

$$C_A = C_{A0} - k \cdot t \quad (\text{Eq. 87})$$

O gráfico da concentração em função do tempo será uma reta com inclinação ($-k$). Para uma reação de primeira ordem, a combinação do balanço molar com a lei de velocidade (FOGLER, 2009) assume a forma:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A \quad (\text{Eq. 88})$$

Com $C_A = C_{A0}$ em $t=0$:

$$\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right) = k \cdot t \quad (\text{Eq. 89})$$

Assim, pode-se verificar que o gráfico de $\ln(C_{A0}/C_A)$ em função do tempo será uma reta com inclinação k . Para uma reação de segunda ordem, tem-se:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A^2 \quad (\text{Eq. 90})$$

Integrando com $C_A=C_{A0}$ em $t=0$, obtém-se:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = k \cdot t \quad (\text{Eq. 91})$$

Tem-se então que o gráfico de $(1/C_A)$ em função do tempo deverá ser uma reta com inclinação k (FOGLER, 2009).

3.4 REAÇÃO QUÍMICA

A reação química estudada neste trabalho será a hidrólise alcalina do acetato de etila com hidróxido de sódio devido à quantidade de trabalhos na literatura, quando se trata de análise de reatores, utiliza-se muito de reações que estejam bem definidas na literatura. (DE MORAIS e BASTOS, 2015). Apesar de ser uma reação simples e de baixo custo (GERIS e colab., 2007) com geração de resíduos atóxicos, os mesmos apresentam elevada alcalinidade, portanto é necessário corrigir o pH para que se possa descartar os resíduos corretamente.

3.4.1 Hidrólise alcalina

A hidrólise é o fenômeno que ocorre quando se dissolve um sal em água e o mesmo reage com a água, rompendo sua ligação e liberando os íons OH^- e H^+ . Dependendo da natureza do sal dissolvido, pode ocorrer alterações nos valores de pH natural da água (VOGEL, 1981).

Éster é uma função orgânica muito semelhante ao ácido carboxílico; sua principal característica é a presença de um grupo radical substituindo o hidrogênio ionizável do respectivo ácido, como representa a Figura 9 (SOLOMONS e FRYHLE, 2013).

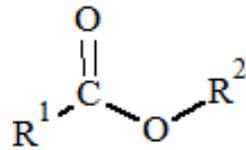


Figura 9 - Representação genérica dos ésteres, Carboxilato. Fonte: autoria própria.

A hidrólise alcalina dos carboxilatos foi postulada por ocorrer em duas fases: a primeira é a hidrólise do éster na presença de íons hidroxilas, nesse passo, ocorre o ataque nucleofílico do íon hidroxila ao carbono central. Após esse ataque, ocorre a formação de um intermediário monoalquilcarboxilato; pela baixa estabilidade, esse intermediário logo é dissociado por meio da eliminação do grupo alcóxido. Esse grupo eliminado interage de forma a quebrar a molécula de água proveniente do meio, formando assim um álcool e restaurando o íon hidroxila consumido inicialmente. Já no outro grupo, tem-se a formação do ácido carboxílico referente ao éster, que interage, por sua vez, com a base presente no meio. Após essa interação, tem-se a formação de sal orgânico e água, fechando o saldo reacional global com a água consumida na segunda etapa (LOBATO, 1979), como mostra o mecanismo pressuposto (Figura 10).

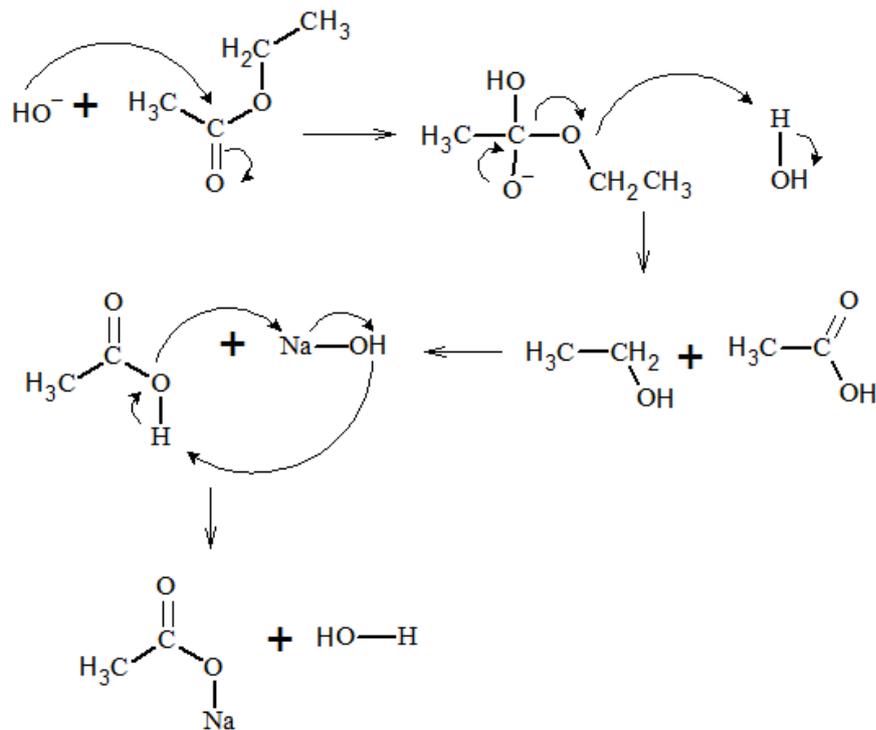


Figura 10 - Mecanismo pressuposto da hidrólise de éster em meio alcalino. Fonte: autoria própria.

Sendo necessárias duas reações para finalizar o balanço molar, pode-se simplificar a reação em apenas uma reação global, como mostra a Figura 11, exemplificando a reação de hidrólise do acetato de etila (Etanoato de etila) com hidróxido de sódio. A reação apresentada é lenta e sua ordem de reação pode variar entre 0 e 2 (VASCONCELOS e colab., 2015).



Figura 11 – Hidrólise alcalina do acetato de etila com hidróxido de sódio. Fonte: autoria própria.

Esses reagentes foram escolhidos devido ao seu baixo custo e pela facilidade de serem encontrados na maioria dos laboratórios de ensino. O acetato de etila é um popular solvente orgânico extremamente inflamável com massa molar de 88 g mol^{-1} . Já o hidróxido de sódio (NaOH) é uma base forte, muito utilizada em aulas práticas e na fabricação de sabões; sua massa molar é 40 g mol^{-1} . A estrutura química de ambos os reagentes está demonstrada na equação química.

3.4.2 Potenciometria

Pela teoria de *Lewis*, a atividade ou concentração efetiva de um íon aquoso é proporcional a sua concentração. Quando o valor numérico do coeficiente de atividade for unitário, pode-se considerar que a atividade e a concentração são equivalentes. A concentração de íons H^+ em soluções geralmente apresenta valores tão baixos que é comum serem encontrados na casa exponencial negativa. Para facilitar o entendimento dessa concentração, foi postulado o sistema de Sørensen, onde os números decimais passaram a ser representados por números pequenos, inteiros na faixa de 0-14 (CIENFUEGOS e DELMO, 2000), essa manipulação é dada por:

$$pH = -\log C_{\text{H}^+} \quad (\text{Eq. 92})$$

$$pOH = -\log C_{\text{OH}^-} \quad (\text{Eq. 93})$$

$$pH + pOH = 14 \quad (\text{Eq. 94})$$

Apesar dessa escala variar entre 0 e 14, nada impede que ocorra uma medição fora deste valor. Esse manejo matemático é utilizado para facilitar as medições, abrangendo um vasto intervalo de concentração sendo expresso em um pequeno intervalo de valores.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para realização deste trabalho, foram necessárias três etapas principais: a construção, a condução da reação e o tratamento matemático dos dados obtidos na etapa anterior.

4.1 CONSTRUÇÃO

Para realização desta etapa, foram necessárias a realização de encontros com alguns professores da coordenação. Essa conversa teve o intuito de conhecer melhor as linhas de pesquisas de cada professor, além de levantar suas demandas perante ao módulo. Desta forma, pôde-se iniciar o projeto através do esboço. Baseando-se nesse esboço, realizou-se um levantamento dos possíveis materiais que viriam a ser utilizados.

Esta etapa foi, ainda, realizada em um ambiente externo ao campus, pela necessidade de alguns equipamentos de serralheria. Equipamentos estes que a professora orientadora possuía em casa, portanto, a parte prática desta parte do trabalho foi realizada na casa da própria professora, com auxílio do senhor Luís, que possui amplo conhecimento nessa área de atuação.

- | | |
|---|---|
| - Tubo de acrílico (30 cm de altura x 10 cm de diâmetro): | - Tubo de acrílico com um lado fechado (30 cm de altura x 15 cm de diâmetro); |
| - Motores de uma impressora descartada. | - Retalhos de madeiras, plásticos, metais, fios e mangueiras. |
| - Fontes de alimentações descartadas. | - Redutores de pressão de PVC em diversos tamanhos. |
| - Borrachas e anéis de vedação. | - Parafusos de madeira e plástico. |
| - Porca de plástico. | - Tampa de PVC para encanamento. |
| - Cola para plásticos. | - Tinta para madeira. |
| - Pincel. | - Furadeira, parafusadeira, lixas (equipamentos de serralheria em geral). |
| - Registro de fluxo. | - Paquímetro |

A construção do reator foi estruturada a partir de dois tubos de acrílico, sendo um maior e outro menor, além da adição de bicos para conectar as mangueiras, desta forma obteve-se o aquecimento encamisado. Ao tubo menor, utilizou-se cola específica para tubo e 5 redutores de pressão para que a parte inferior do reator fosse cônica, facilitando assim a retirada de material

particulado proveniente ou não da reação. O sistema de alíquota foi desenvolvido através da perfuração de parafusos de plásticos. Esses parafusos, originalmente, são para fixação do assento à vasos sanitários, sendo assim, a utilização de anéis e borrachas de vedação e suas respectivas roscas, em material plásticos também, serviram como suporte tanto para o tubo interior quando para a vedação dentre os diferentes espaços do reator.

4.2 REAÇÃO QUÍMICA

Nesta segunda etapa, foi conduzida a reação de hidrólise do acetato de etila em reatores disponíveis no campus, que foram utilizados atualmente nas pesquisas realizadas na universidade, para um estudo prévio sobre a reação uma vez que a lei de velocidade independe do reator utilizado. As reações realizadas neste reator foram realizadas em diversas condições de quantidade de reagentes, temperaturas e configurações do módulo. Entretanto todas as reações realizadas possuíam um monitoramento contínuo do valor de pH da mistura, que era registrado a cada 30 segundos.

As reações foram processadas em sistemas descontínuos e com duração máxima de 50 minutos, pois, segundo a literatura, seria o tempo que a reação leva para alcançar seu equilíbrio. As reações equimolares foram realizadas em 3 temperaturas diferentes (temperatura ambiente de 23 °C, 40 °C e 50 °C), em que se utilizaram volumes iguais de soluções à mesma concentração ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$).

Realizaram-se também reações com excesso de um dos reagentes, que se deu pela utilização de volumes iguais das soluções, porém com concentrações diferentes ($0,2$ e $0,02 \text{ mol L}^{-1}$). Essa diversidade de condições reacionais foi necessária para o estudo da cinética da reação em si, como será abordado no próximo tópico.

- | | |
|---|----------------------------------|
| - Acetato de Etila P.A. (Alphatec) | - Hidróxido de Sódio (Vetec) |
| - Água destilada | - Módulo experimental construído |
| - Aparelho medidor de pH (TecnoPON – MPA 210) | - Agitador magnético |
| - Assadeira de alumínio | - Balança analítica |
| - Espátula | - Bastão de vidro |
| - Balão volumétrico (500 e 1000 mL) | - Proveta (100 mL) |

- Pipeta volumétrica (5 e 10 mL)
- Funil
- Pera
- Bomba peristáltica

4.3 MODELOS DE DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS

Os métodos matemáticos abordados estão explicados no tópico 3.3. Empregou-se o Método Integral e o Método Diferencial. O método integral é utilizado quando se possui um conhecimento prévio da reação. Neste método, plotam-se os respectivos gráficos para as ordens de reações equivalentes a 0, 1 e 2. Com base na literatura, a reação de hidrólise alcalina deste éster é uma reação elementar de ordem 2 (SOUZA e colab., 2017), portanto é necessário que a reação ocorra de forma equimolar, considerando a estequiometria, para facilitar os cálculos. Com os dados obtidos desta reação, deve-se plotar os seguintes gráficos para a respectiva ordem, representados na Tabela 4. O modelo que apresentar maior índice de correlação define a ordem de reação mais provável:

Tabela 4 - Modelos propostos pelo método integral. Fonte: autoria própria.

Eixo X	Eixo Y	Ordem de reação
Tempo	C_A	0
Tempo	$\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right)$	1
Tempo	$\frac{1}{C_A}$	2

Definido o modelo que melhor expresse a reação analisada, pode-se extrair alguns dados cinéticos da reação como a velocidade específica da reação e sua energia de ativação. A velocidade específica da reação é obtida através da equação de reta dos dados analisados e, a partir dela, pode-se calcular a energia de ativação através do método descrito nos tópicos 3.2.5, 3.2.6 e 3.3.2.

O outro método abordado é o Método Diferencial de Análise, onde obrigatoriamente deve-se ter um reagente em excesso para que se possa considerar sua concentração constante, desta forma pode-se simplificar a velocidade específica da reação e a concentração deste reagente como uma única constante. O método diferencial consiste na plotagem de um gráfico de $\ln(-dC_A/dt)$ por $\ln(C_A)$. A concentração de A é dada diretamente pela potenciometria e a

taxa de reação ($-dC_A/dt$) pode ser calculada através de 3 técnicas diferentes, mas neste trabalho, optou-se por trabalhar com o Método Numérico (tópico 3.3.1.1.).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Construção do módulo

Pensando na variedade das linhas de pesquisa da COQUI, determinou-se que o módulo deveria ser capaz de atender à maioria das demandas da coordenação. Desta forma, foi necessária a realização de uma reunião com alguns professores que haviam interesse em utilizar este módulo no futuro, para que fossem levantadas as demandas gerais para realizar o dimensionamento do projeto. A reunião foi realizada na própria coordenação no dia 05/04/2019 às 11h10min, com a presença dos professores: Elídia Aparecida Veter Ferri, Henrique Emilio Zorel Junior, Marcio Barreto Rodrigues, Raquel Dalla Costa da Rocha e Rodrigo Brackmann. A reunião serviu para que os professores explicassem suas linhas de pesquisa e como eram realizadas suas reações químicas. Com isso, foi possível a confecção do esboço para verificarmos a viabilidade e dimensionamento do projeto. Os esboços estão representados na Figura 12:

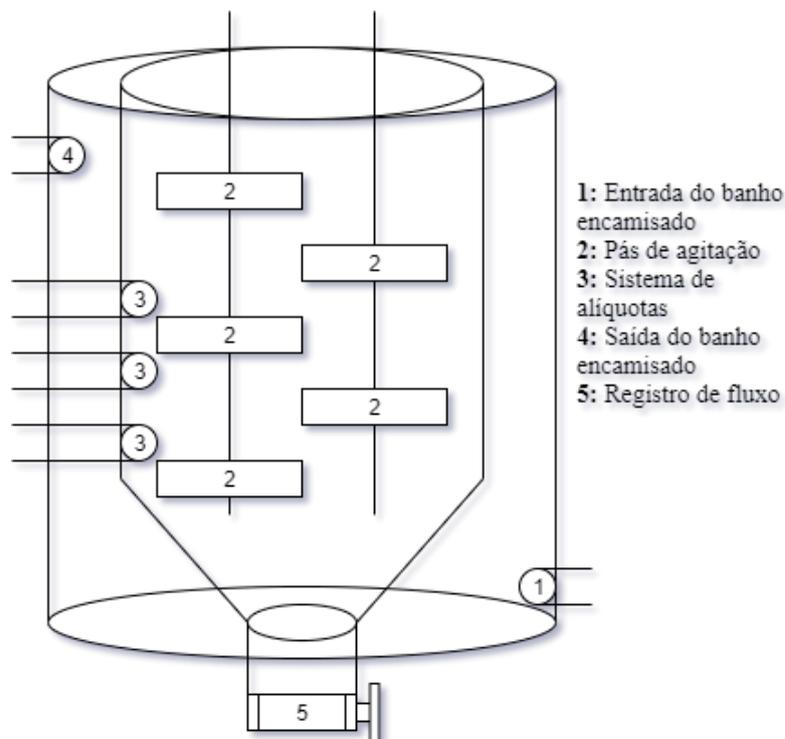


Figura 12 - Esboço do reator com base nas demandas específicas. Fonte: autoria própria.

Na Figura 12, tem-se um reator encamisado para aquecimento, dois agitadores para maximizar a criação de vórtices na mistura reacional (agitação intensa), fundo cônico para

facilitar a retirada de componentes sólidos, compartimento para acoplar eletrodo e um sistema de retirada de alíquotas da mistura reacional em diferentes posições. Esse sistema de alíquota permite a acoplagem de uma entrada gasosa na parte inferior do sistema, além de um registro com rosca para acoplagem de outras peças, oferecendo assim, uma versatilidade para qualquer necessidade.

Inicialmente optou-se por trabalhar com todas as peças em vidro, porém a peça (Figura 12) acabou apresentando uma complexidade extrema por necessitar de soldas e curvaturas em vidro borossilicato. Devido a isso, cogitou-se a ideia de pedir esta única peça sob medida em vidro. Após analisar os orçamentos recebidos, observou-se que o valor desta peça em vidro foi muito elevado para este trabalho. Ao conversar com o professor Marcio, ele nos sugeriu a construção em acrílico, entretanto, devido à alta complexidade novamente, não havia empresas que atendessem à nossa demanda. Frente a isso, decidiu-se solicitar algumas peças separadamente e fazer nossas próprias adaptações. Desta forma, conseguiu-se construir o módulo inteiro gastando um equivalente a 4% do valor que nos foi pedido no orçamento daquela única peça em vidro. Ao total, foram gastos R\$ 240,00 para a construção do módulo (Figuras 13, 14, 15, 16 e 17).

Na Figura 13, temos a vista frontal do módulo construído. Pode-se observar a presença do tanque reacional, acoplada à base de apoio, que foi construída simultaneamente com o tanque, uma bomba peristáltica, que será responsável pela alimentação e descarga do reator.



Figura 13 - Fotografia do tanque reacional visto de frente.

Na tampa, foram feitos encaixes para as pás de ambos os agitadores, além da fixação dos agitadores. Pode-se notar a presença de um espaço, feito com um cano de PVC, para acoplar um eletrodo. Nota-se, ainda, a existência de outros três furos, dois deles seriam para encaixe da mangueira que viria a alimentar o sistema e o último furo possui uma espécie de tubo, também

de plástico que servirá para manter o termômetro estável e protegê-lo contra colisões, como pode-se notar nas Figuras 14 e 15



Figura 14 - Fotografia da tampa do tanque reacional inclinada.



Figura 15 - Fotografia da tampa do tanque reacional vista por baixo.

O sistema de amostragem foi montado através da perfuração de parafusos de plásticos, muito utilizados na fixação de assentos de vaso sanitário, que foram devidamente vedados com anéis de vedação e suas respectivas porcas, como mostra a Figura 16.



Figura 16 - Fotografia do sistema de alíquotas do módulo experimental.

Por fim, tem-se a vista superior do tanque reacional, apesar do redutor de pressão inicial não ser centralizado, realizaram-se os cálculos para verificar as possibilidades e fazer com que o tubo interno estivesse o mais centralizado possível com o tubo externo. Na Figura 17, pode-se observar uma tira ao fundo com dois furos, que serve para estabilizar as pás dos agitadores, para que não colidam com os demais componentes. Nota-se ainda o funcionamento do sistema de amostragem e o banho encamisado.

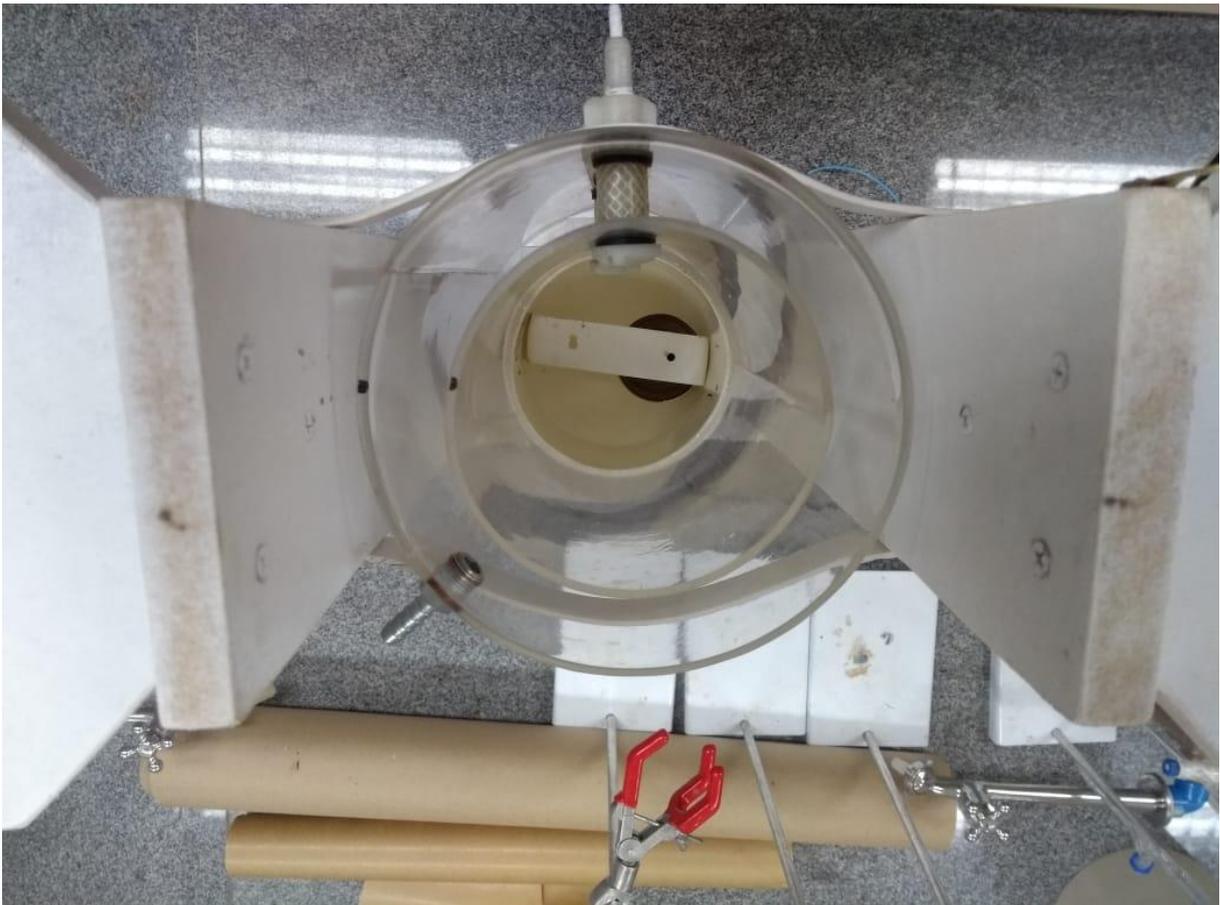


Figura 17 - Fotografia da vista superior do tanque reacional sem tampa.

O módulo se mostrou capaz de operar facilmente, capaz de operar em dois sistemas propostos: batelada e semibatelada. Além da manutenção barata e simples, caso seja necessário no futuro. O tanque reacional, apesar de toda complexidade, foi montado de tal maneira que sua desmontagem, para limpeza e manutenção, fosse a mais simples possível.

Entretanto, pelo fator de se utilizar dois agitadores e possuir um fundo cônico, há um certo limite de volume para que a agitação possa ocorrer. Para qualquer tipo de processo, estipula-se que, no mínimo, deve-se operar esse módulo com 1 L de mistura, e, com máximo,

de 1,5 L para que haja respingos da mistura reacional no banho encamisado. Entretanto, há a possibilidade de ajustar a tampa do tanque para que esse fato de respingar seja anulado.

5.2 Parâmetros cinéticos

Como mencionado anteriormente, as reações foram realizadas em diferentes condições, porém sempre em volumes equivalentes e isotérmicas.

5.2.1 Ordem de reação

Para determinar a ordem de reação, através do método integral, utilizaram-se os dados de uma reação equimolar de acetato de etila e NaOH e isotérmica (apêndice A). Foram utilizados 150 mL de ambas as soluções a $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, à temperatura ambiente de $23 \text{ }^\circ\text{C}$. Ao plotar os três tipos de gráfico para o reagente A (no caso o NaOH), chegou-se aos seguintes resultados observados nas Figuras 18 a 20:

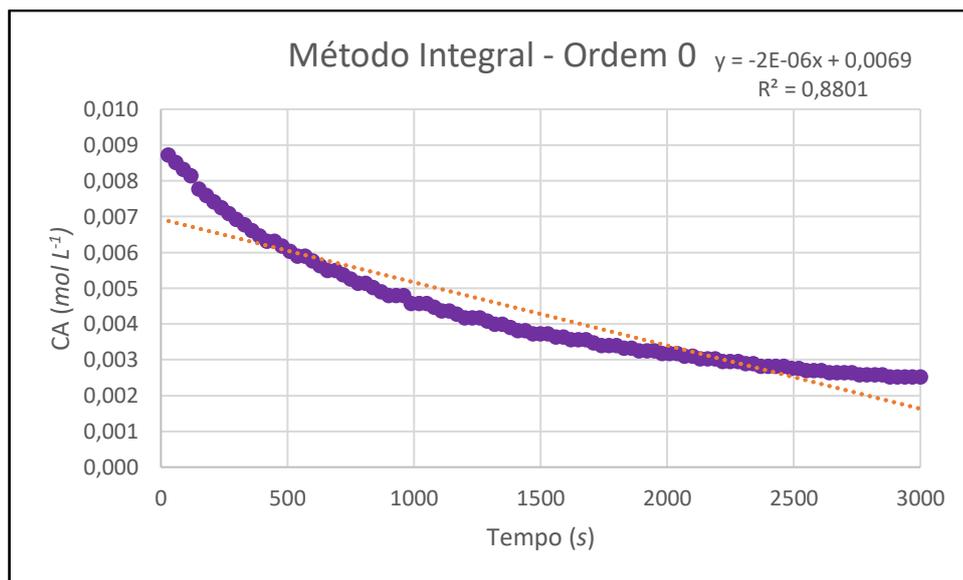


Figura 18 - Gráfico do modelo proposto para reações de ordem zero do método integral. Reação equimolar realizada em reator improvisado a $23 \text{ }^\circ\text{C}$.

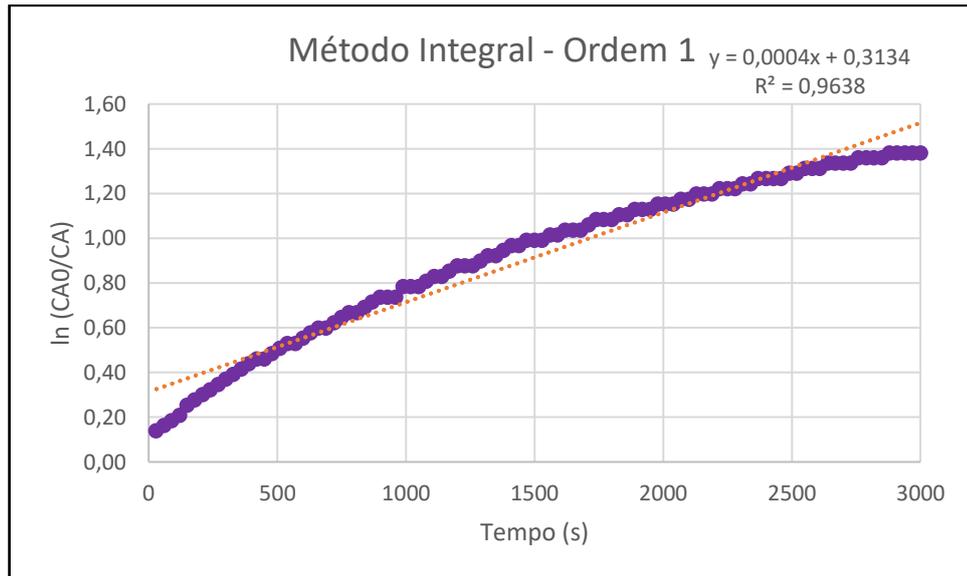


Figura 19 - Gráfico do modelo proposto para reações de ordem 1 do método integral. Reação equimolar realizada em reator improvisado a 23 °C.

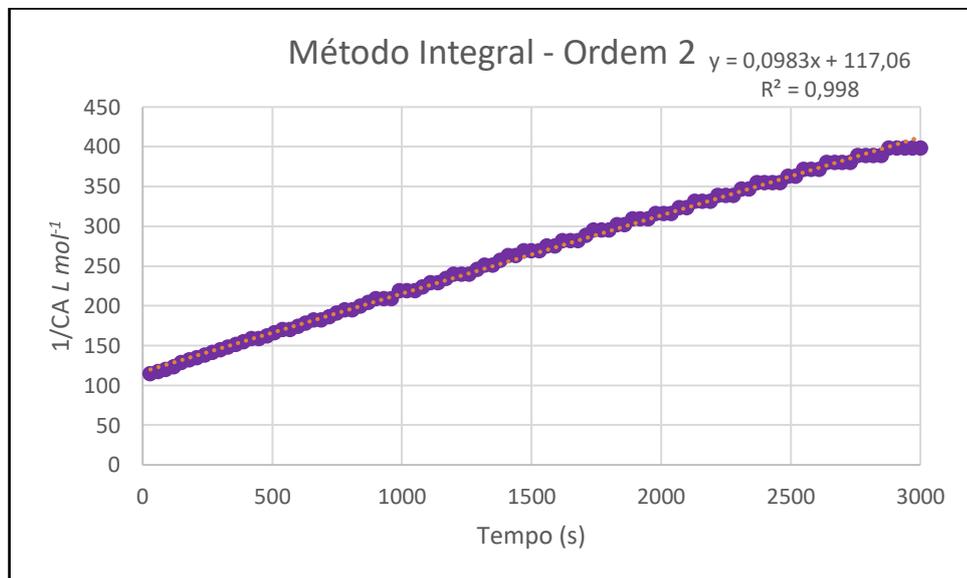


Figura 20 - Gráfico do modelo proposto para reações de ordem 2 do método integral. Reação equimolar realizada em reator improvisado a 23°C.

Como pode-se observar, apesar de se obter valores altos para o índice de correlação para todas as ordens de reação, o gráfico referente a uma reação de ordem 2 foi o que apresentou maior índice de correlação, o que comprova o comportamento aferido em Borges (2014), onde apresentou que a hidrólise do acetato de etila com hidróxido de sódio seria de segunda ordem global.

Para o método diferencial, foi necessário utilizar os dados de uma reação realizada, sendo que um dos reagentes deveria estar em excesso. Plotar um gráfico de $\ln(-dC_A/dt)$ por

$\ln(C_A)$ (Figura 21) para determinar a ordem de reação para o reagente limitante (reagente A – NaOH). Para determinação da taxa de reação ($-dC_A/dt$) utilizou-se o método numérico (tópico 3.3.1.1).

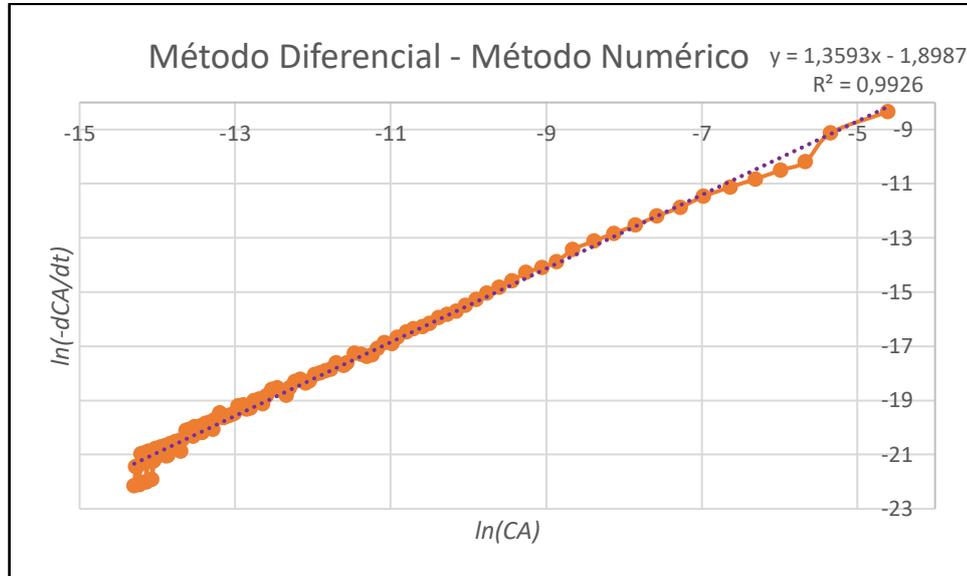


Figura 21 - Gráfico para o modelo proposto pelo método diferencial de análise com o método numérico. Reação com excesso de acetato feita em reator improvisado a 28 °C.

Com base no gráfico acima, pode-se observar que, de fato, a ordem de reação para o NaOH foi coerente em ter um valor menor que o valor proposto para a ordem global pelo método integral. A ordem de reação obtida por este método foi equivalente a 1,3593 para o NaOH, levando em conta a ordem global de reação obtida pelo método integral, a ordem de reação para o acetato de etila deveria ser 0,6407, valor semelhante ao verificado em Vasconcelos (2015), onde a ordem de reação para o acetato de etila foi equivalente a 0,673.

5.2.2 Velocidade específica

A velocidade específica da reação é equivalente ao coeficiente angular obtido pelo método integral. Sendo este parâmetro fortemente dependente da temperatura, podemos notar, nas Figuras 22 e 23, que há um aumento em seu valor conforme aumenta-se a temperatura em que a reação ocorre. Pode-se perceber também que, conforme se aumenta a temperatura, há uma diminuição no índice de correlação para o método integral.

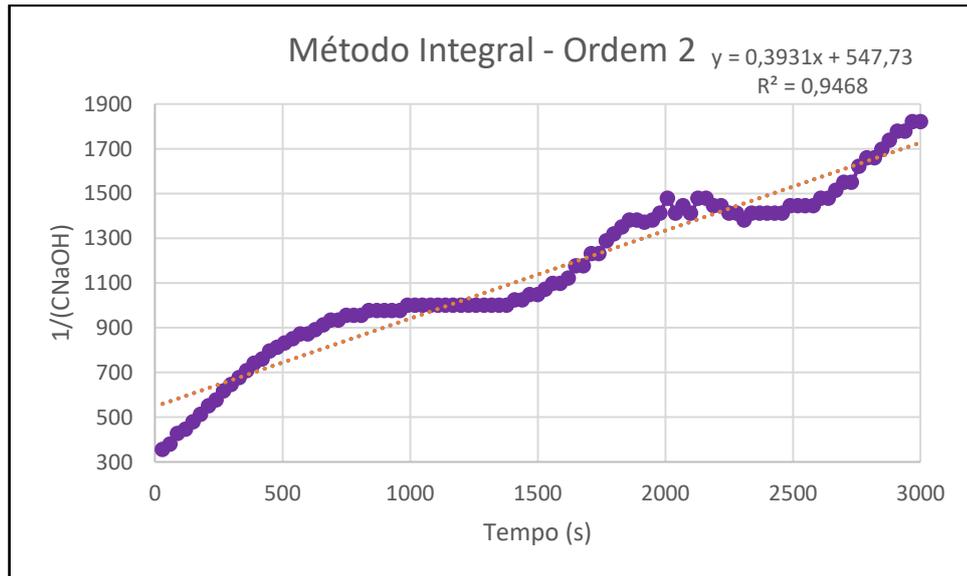


Figura 22 - Gráfico obtido pelo método integral para reações de ordem 2. Reação equimolar realizada em reator improvisado a 40 °C.

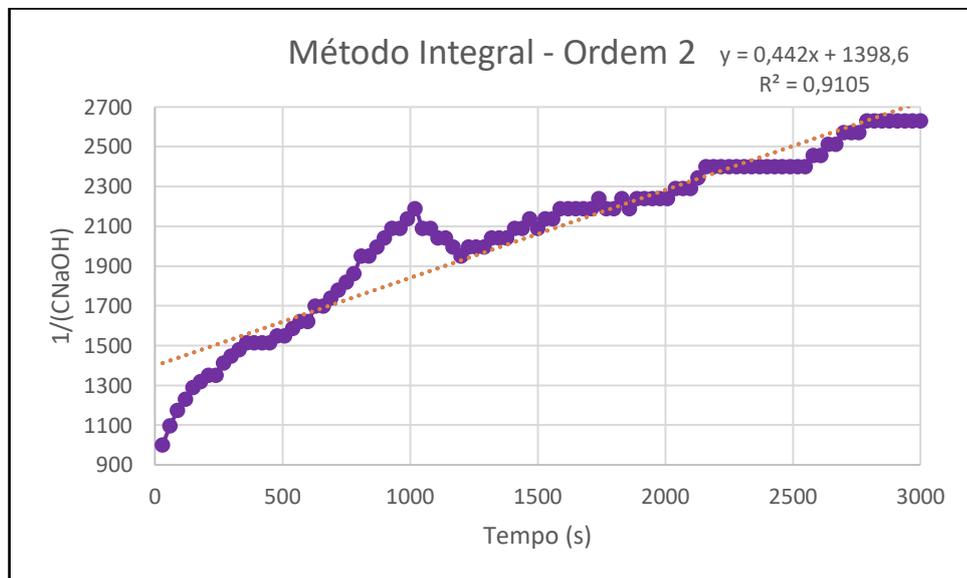


Figura 23 - Gráfico obtido pelo método integral para reações de ordem 2. Reação equimolar feita em reator improvisado a 50 °C.

No método integral, deve-se utilizar os dados de uma reação com excesso de um dos reagentes. Com a equação da reta plotada, podemos ver que o coeficiente angular da equação de reta é equivalente à velocidade específica. Para o método diferencial (Figura 21), como a reação é realizada com o excesso de acetato de etila, temos que a concentração deste reagente e a própria velocidade específica são constantes, portanto, são equivalentes ao coeficiente linear.

$$\left(\frac{dC_A}{dt}\right) = k \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta \quad (\text{Eq. 95})$$

Aplicando o excesso de B, de tal forma que sua concentração se mantenha constante:

$$\left(\frac{dC_A}{dt}\right) = k_A \cdot C_A^\alpha \quad (\text{Eq. 96})$$

$$k_A = k \cdot C_B^\beta \quad (\text{Eq. 97})$$

Sendo o coeficiente linear:

$$\ln k_A = \ln(k \cdot C_B^\beta) \quad (\text{Eq. 98})$$

Aplicando a exponencial no número de Euler (e):

$$e^{\ln k_A} = k_A \quad (\text{Eq. 99})$$

$$k_A = k \cdot C_B^\beta \quad (\text{Eq. 100})$$

$$e^{-1,8987} = 0,149763184$$

Neste momento, há duas possíveis situações: a primeira em que se considera a ordem de reação obtida pelo método integral, que seria ordem 1 para ambos os reagentes. A outra possibilidade é considerar a ordem de reação pressuposta pelo método diferencial, que seria ordem 1,3593 para o NaOH e 0,6407 para o acetato de etila.

$$k = \frac{0,149763184}{C_B^\beta}$$

$$\beta = 1 \quad k = 1,497631849 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$\beta = 0,6407 \quad k = 0,654794563 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Desta forma chega-se aos resultados demonstrados na Tabela 5:

Tabela 5 - Tabela com as velocidades específicas determinada a diferentes temperaturas pelos dois métodos: integral e diferencial.

Método	Temperatura (°C)	Velocidade específica ($L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)
Integral	23	0,0983
Integral	40	0,3931
Integral	50	0,4420
Diferencial ($\beta = 0,6407$)	28	0,6548
Diferencial ($\beta = 1$)	28	1,4976

5.2.3 Energia de ativação

A energia de ativação foi determinada através da Equação 51 com os coeficientes angulares das Figuras 20, 22 e 23. As equações de retas das Figuras são da seguinte forma:

$$\text{Modelo} \quad \frac{1}{C_A} = k \cdot t + \frac{1}{C_{A0}} \quad (\text{Eq. 101})$$

$$23 \text{ } ^\circ\text{C} \quad y = 0,0983x + 117,06 \quad (\text{Eq. 102})$$

$$40 \text{ } ^\circ\text{C} \quad y = 0,3931x + 547,73 \quad (\text{Eq. 103})$$

$$50 \text{ } ^\circ\text{C} \quad y = 0,442x + 1398,6 \quad (\text{Eq. 104})$$

Pode-se notar que o coeficiente angular das retas obtidas é equivalente à velocidade específica da reação naquela determinada temperatura. Com esses dados, utiliza-se a Equação 49 para determinar a energia da ativação. Como temos as temperaturas de 23, 40 e 50 °C, pode-se determinar 3 energias de ativação diferentes (Tabela 6).

$$k(T) = k(T_0) \cdot e^{\frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)} \quad (\text{Eq.51})$$

$$\frac{k(T)}{k(T_0)} = e^{\frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)} \quad (\text{Eq.105})$$

$$\ln \left(\frac{k(T)}{k(T_0)} \right) = \frac{Ea}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (\text{Eq.106})$$

$$\ln \left(\frac{0,442}{0,3931} \right) = \frac{Ea}{8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{313 \text{ K}^{-1}} - \frac{1}{323 \text{ K}^{-1}} \right)$$

$$Ea = \frac{\ln(1,124395828) \cdot 8,3145 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}{(3,194888179 \cdot 10^{-3} - 3,095975232 \cdot 10^{-3})K^{-1}}$$

$$Ea = \frac{0,974840616 J \cdot mol^{-1}}{9,891294672 \cdot 10^{-5}}$$

$$Ea = 9855,54 J \cdot mol^{-1}$$

Tabela 6 - Valores de energia de ativação obtidas pelo método integral.

Temperatura relacionada (°C)	Energia de ativação ($J \cdot mol^{-1}$)
23-40	62.805,70
23-50	44.259,67
40-50	9.855,54
Média	38.973,64

Após determinar a energia de ativação para a reação, é possível determinar, ainda, o valor do fator pré-exponencial da equação de Arrhenius (Equação 48).

$$k(T) = A \cdot e^{\frac{-Ea}{R \cdot T}} \quad (Eq. 48)$$

$$A = \frac{k(T)}{e^{\frac{-Ea}{R \cdot T}}} \quad (Eq. 107)$$

Com base na Equação 107 e considerando a energia de ativação média, construiu-se a Tabela 7:

Tabela 7 - Valores obtidos de fator pré-exponencial para o método integral à diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Fator pré-exponencial
23	741.315,98
40	1.254.345,78
50	887.108,88
Média	960.923,55

5.3 Reator construído

Nas Figuras 24, 25 e 26, tem-se os gráficos de uma reação equimolar realizada no módulo construído à temperatura ambiente (28 °C). Observa-se que o módulo construído apresentou índices de correlação próximos aos obtidos anteriormente em um reator já disponível no campus. Com os dados abaixo, pode-se notar que a reação apresentou um comportamento semelhante aos discutidos no tópico 5.2.

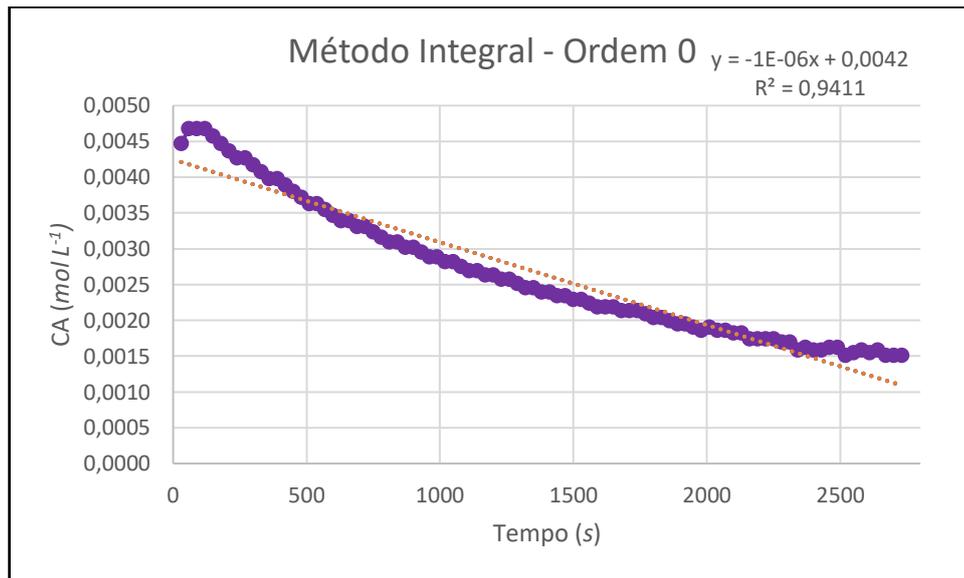


Figura 24 - Gráfico obtido pelo método integral para reações de ordem 0. Reação equimolar realizada em reator construído a 28 °C.

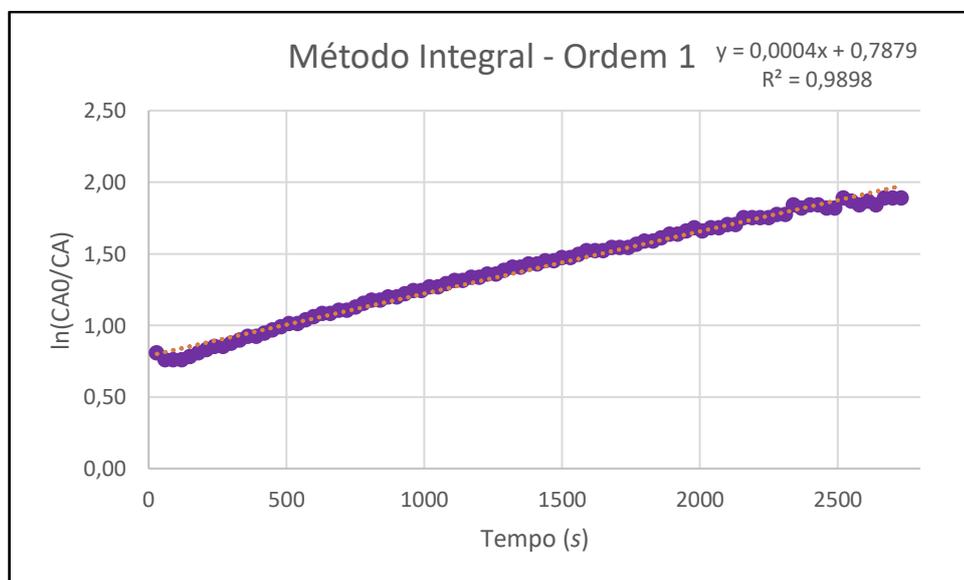


Figura 25 - Gráfico obtido pelo método integral para reações de ordem 1. Reação equimolar realizada em reator construído a 28 °C.

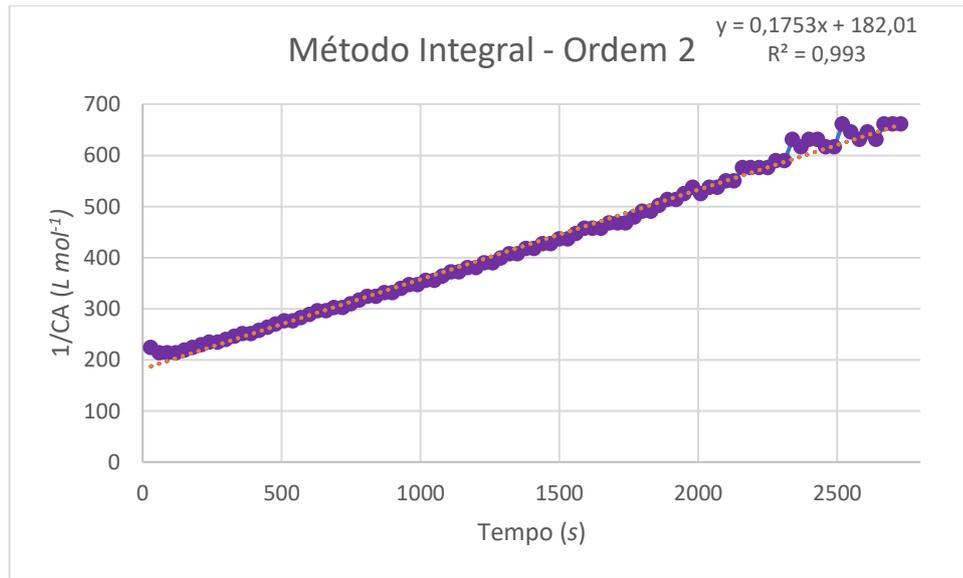


Figura 26 - Gráfico obtido pelo método integral para reações de ordem 2. Reação equimolar realizada em reator construído a 28 °C.

5.4 Equação de projeto

Como visto anteriormente, a hidrólise alcalina é uma reação do tipo:



Sendo uma reação elementar de segunda ordem, temos que sua lei de velocidade é do tipo:

$$-r_A = k \cdot C_A \cdot C_B \quad (\text{Eq. 109})$$

Analisando o reator construído operando em sistema descontínuo, há somente duas possibilidades de reação: uma reação equimolar ou não. Sendo uma reação de fase líquida, o volume se manterá constante durante a reação. As reações equimolares ocorrem quando se insere a mesma quantidade de número de mols de cada reagente no início ($\theta_B = 1$). Já para as reações não equimolares, carrega-se o reator com quantidades diferentes de reagentes, ou seja, $\theta_B \neq 1$. Dessa forma, há duas formas para a equação projeto do reator construído com relação a essa reação analisada. A primeira equação, referente à reação equimolar, será abordada abaixo:

Sendo o número de mols de A e B iguais, a volume constante, temos que suas concentrações serão iguais:

$$-r_A = k \cdot C_A^2 \quad (\text{Eq. 110})$$

Como visto no tópico 3.2.7 (estequiometria), temos que a concentração de A a qualquer momento da reação é:

$$-r_A = k \cdot C_{A0}^2 \cdot (1 - X_A)^2 \quad (\text{Eq. 111})$$

Aplicando a equação acima na equação projeto de um reator em batelada na forma diferencial (Equação 33), temos:

$$t = N_{A0} \cdot \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{k \cdot C_{A0}^2 \cdot (1 - X_A)^2 \cdot V} \quad (\text{Eq. 112})$$

Sendo k , C_{A0} e V constantes, podemos retirá-los da integral:

$$t = \frac{N_{A0}}{k \cdot C_{A0}^2 \cdot V} \cdot \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1 - X_A)^2} \quad (\text{Eq. 113})$$

Simplificando as concentrações iniciais de A, e aplicando a técnica analítica demonstrada a abaixo, obtemos a equação projeto:

$$\int_0^X \frac{dX}{(1 - X)^2} = \frac{X}{1 - X} \quad (\text{Eq. 114})$$

$$t = \frac{1}{k \cdot C_{A0}} \cdot \left(\frac{X_A}{1 - X_A} \right) \quad (\text{Eq. 115})$$

Com base na Equação 115, pode-se estimar o comportamento teórico da conversão para a reação realizada no reator construído (Figura 27). Observa-se que o comportamento prático foi superior ao teórico, acredita-se que essa diferença ocorreu pelo fato de a reação ter sido realizada em um sistema em semibatelada até o carregamento total. O sistema semibatelada consiste no carregamento de um único reagente, enquanto que, o outro reagente já estava

presente no reator. O carregamento do segundo reagente exigiu 5 minutos para execução e só após isso que foi iniciado o monitoramento da concentração pelo tempo.

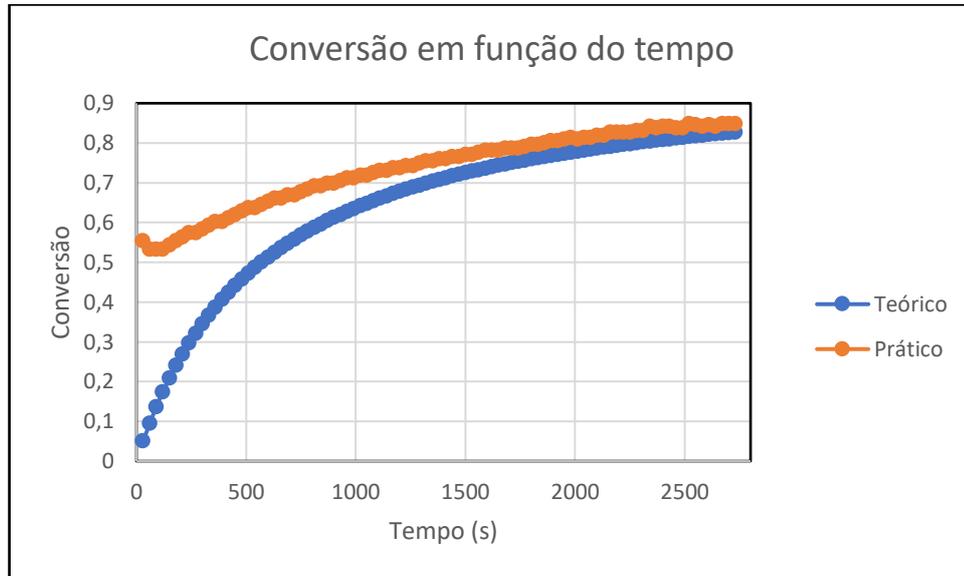


Figura 27 - Gráfico da conversão teórica e prática em função do tempo para uma reação equimolar realizada no reator construído operado em sistema de semibatelada a 28°C.

Quando a reação não for realizada de forma equimolar, teremos:

$$-r_A = k \cdot C_A \cdot C_B \quad (\text{Eq. 116})$$

Seguindo os mesmos passos da reação equimolar, obtemos:

$$-r_A = k \cdot C_{A0} \cdot (1 - X_A) \cdot C_{A0} \cdot \left(\theta_B - \frac{b}{a} X_A \right) \quad (\text{Eq. 117})$$

Como se trata de uma reação de proporção 1:1:1:1, b e a tem o mesmo valor, portanto:

$$-r_A = k \cdot C_{A0} \cdot (1 - X_A) \cdot C_{A0} \cdot (\theta_B - X_A) \quad (\text{Eq. 118})$$

Aplicando na equação projeto na forma diferencial para um reator em batelada:

$$t = N_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{k \cdot C_{A0} \cdot (1 - X_A) \cdot C_{A0} \cdot (\theta_B - X_A) \cdot V} \quad (\text{Eq. 119})$$

$$t = \frac{N_{A0}}{k \cdot C_{A0}^2 \cdot V} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1 - X_A) \cdot (\theta_B - X_A)} \quad (\text{Eq. 120})$$

Aplicando outra técnica numérica:

$$\int_0^X \frac{dX}{(1 - X)(\theta_B - X)} = \frac{1}{(\theta_B - 1)} \cdot \ln \left(\frac{\theta_B - X}{\theta_B \cdot (1 - X)} \right); \text{ com } \theta_B \neq 1 \quad (\text{Eq. 121})$$

$$t = \frac{1}{k \cdot C_{A0}} \cdot \ln \left(\frac{(\theta_B - X_A)}{\theta_B \cdot (1 - X_A)} \right) \quad (\text{Eq. 122})$$

CONCLUSÕES

Concluimos que foi possível a determinação dos parâmetros cinéticos para a reação de hidrólise alcalina. Apesar de ser reação que necessite de algumas etapas para seu processamento, observou-se que ela se enquadrou como uma reação elementar de ordem global 2. Notou-se também que há diferença entre utilizar os métodos integrais e diferenciais, com relação ao método diferencial ainda, pode-se perceber que para esta reação, o reagente hidróxido de sódio possui maior influência na velocidade de reação do que o acetato. Além da possibilidade de construir de um módulo prático e funcional, de baixo custo através da reutilização de materiais que seriam descartados. A eficiência do módulo para a reação escolhida apresentou uma conversão equivalente a 85% em 45 minutos de reação, além dos resultados obtidos sobre a cinética de reação que estão condizentes com os resultados relatados na literatura, demonstrando a eficiência do reator produzido.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, Elba Cristina S. De e colab. **Contextualização do ensino de química: motivando alunos de ensino médio**. X Encontro de Extensão, 2008.

ALMEIDA, Maria Salete Bortholazzi e OLIVEIRA, Silmara Sartoreto De. **Importância do uso de laboratório nas aulas experimentais como recurso didático no processo ensino-aprendizagem de biologia**. Os desafios da escola pública paranaense na perspectiva do professor PDE, v. 1, 2014. Disponível em: <http://www.diaadiaeducacao.pr.gov.br/portals/cadernospde/pdebusca/producoes_pde/2014/2014_uel_bio_artigo_maria_salete_bortholazzi_almeida.pdf>.

ATKINS, Peter e PAULA, Julio De. **Físico-Química Volume 2**. 8ª Edição ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos S.A., 2008.

BUENO, Lígia e colab. **O ensino de química por meio de atividades experimentais: a realidade do ensino nas escolas**. Presidente Prudente - SP: [s.n.], 2009

CARDOSO, Sheila Presentin e COLINVAUX, Dominique. **Explorando a motivação para estudar química**. Química Nova, v. 23, n. 3, p. 401–403, 2000.

CIENFUEGOS, Freddy e DELMO, Vaitsman. **Análise Instrumental**. Rio de Janeiro, RJ: Editora Interciência, 2000.

DE MORAIS, Guilherme Rondeli e BASTOS, Luiz Cláudio Antunes. **Estudo teórico sobre o afastamento da idealidade de reatores ideais: reação de saponificação do acetato de tila**. 2015. 51 f. Universidade de São Paulo, 2015.

FOGLER, H Scott. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 4ª Edição ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos S.A., 2009.

GERIS, Regina e colab. **Biodiesel de soja - Reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica**. Quim. Nova, v. 30, n. 5, p. 1369–1373, 2007.

KHEMKHAO, Maneerat e TECHKARNJANARUK, Somkiet e PHALAKORNKULE, Chantaporn. **Effect of chitosan on reactor performance and population of specific methanogens in a modified CSTR treating raw POME**. Biomass and Bioenergy, v. 86, p. 11–20, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.01.002>>.

LEVENSPIEL, Octave. **Engenharia das reações químicas**. 3ª Edição ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2000. Disponível em: <www.blucher.com.br>.

LOBATO, Jose Ribamar Boga. **Hidrolise de esteres xanticos**. 1979. 80 f. Universidade Federal de Santa Catarina, 1979.

LÔBO, Soraia Freaza. **O trabalho experimental no ensino de química.** Quim. Nova, v. 35, n. 2, p. 430–434, 2012.

MACHADO, Adélio A S C. **Dos primeiros aos segundos dozes princípios da química verde.** Quim. Nova, v. 35, n. 6, p. 1250–1259, 2012.

MARQUES DA SILVA, Airton. **Proposta para tornar o ensino de química mais atraente.** Revista de Química Industrial, v. 731, p. 7–12, 2011.

OLIVEIRA, Hyrla C. L. e OLIVEIRA, Tatiane B. e VARELA, Hamilton. **Dinâmica oscilatória em sistemas contendo bromato E 1,4-ciclo-hexanodiona em meio ácido. I. Efeito da temperatura.** Quim. Nova, v. 35, n. 2, p. 348–354, Set 2012. Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol35No2_348_21-AR11372.pdf?agreq=reator+cstr&agrep=jbcs,qn,qnesc,qnint,rvq>. Acesso em: 17 abr 2019.

PEREIRA, Janaína A. M. e FARIA, Roberto B. **Oscillatory bromate-oxalic acid-Ce-acetone-sulfuric acid reaction, in CSTR.** J. Braz. Chem. Soc, v. 15, n. 6, p. 976–978, 2004. Disponível em: <<http://jbcs.sbq.org.br/imagebank/pdf/v15n6a28.pdf?agreq=reator+cstr&agrep=jbcs,qn,qnesc,qnint,rvq>>. Acesso em: 17 abr 2019.

SÁ, Lívian R. Vasconcelos De e CAMMAROTA, Magali C. e FERREIRA-LEITÃO, Viridiana S. **Produção de hidrogênio via fermentação anaeróbia - Aspectos gerais e possibilidades de utilização de resíduos agroindustriais brasileiros.** Quim. Nova, v. 37, n. 5, p. 857–867, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140138>>. Acesso em: 17 abr 2019.

SCHMAL, Martin. **Cinética e reatores.** 3ª Edição ed. Rio de Janeiro, RJ: Synergia Editora, 2017. Disponível em: <https://books.google.com.br/books/about/Cinética_e_reatores.html?id=QIFSDwAAQBAJ&printsec=frontcover&source=kp_read_button&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false>. Acesso em: 17 dez 2019.

SILVA, Bruna Daniela Da e OLIVEIRA, Flávia Cremonesi e MARTINS, Dalton Lopes. **Resíduos eletroeletrônicos no Brasil.** . Santo André: [s.n.]. Disponível em: <<http://lixoeletronico.org>>. Acesso em: 3 nov 2019. , 2007

SOLOMONS, T. W. Graham e FRYHLE, Craig B. **Química orgânica, volume I.** 10. ed. ve ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC - Livros Técnicos e Científicos S.A., 2013.

SOMMER, David E. e KIRCHEN, Patrick. **Towards improved partial oxidation product yield in mixed ionic-electronic membrane reactors using CSTR and CFD modelling.** Chemical Engineering Science, v. 195, p. 14, 16 Nov 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250918308108>>. Acesso em: 20 abr 2019.

SOUZA, M S De e colab. **Estudo cinético de hidrólise do acetato de etila em meio alcalino em reator em batelada de tanque agitado.** XII Congresso Brasileiro de Engenharia Química

em Iniciação Científica, p. 2–7, 2017.

TOKORO, Gustavo e OLIVEIRA, Hyrla C L e VARELA, Hamilton. **Dinâmica complexa no sistema bromato/hipofosfito/acetona/manganês e ferroína**. *Quim. Nova*, v. 30, n. 8, p. 1930–1937, 1930. Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol30No8_1930_25-AR06541.pdf?agreq=reator+cstr&agrep=jbcs,qn,qnesc,qnint,rvq>. Acesso em: 17 abr 2019.

VASCONCELOS, Suênia Fernandes De e colab. **Obtenção e análise dos dados cinéticos da reação de saponificação do Acetato de Etila em um reator Batelada agitado**. *Blucher Chemistry Proceedings*, v. 3, n. 1, 2015. Disponível em: <<http://pdf.blucher.com.br/s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemistryproceedings/5erq4enq/eng7.pdf>>. Acesso em: 1 out 2019.

VOGEL, Arthur Israel. **Química Analítica Qualitativa**. 5ª Edição ed. São Paulo: Editora Mestre Jou, 1981.

APÊNDICE A – RESULTADOS OBTIDOS PARA DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DO REATOR CONSTRUÍDO

Tempo (s)	pH						
30	11.65	900	11.48	1770	11.32	2640	11.20
60	11.67	930	11.47	1800	11.31	2670	11.18
90	11.67	960	11.46	1830	11.31	2700	11.18
120	11.67	990	11.46	1860	11.30	2730	11.18
150	11.66	1020	11.45	1890	11.29	2640	11.20
180	11.65	1050	11.45	1920	11.29	2670	11.18
210	11.64	1080	11.44	1950	11.28	2700	11.18
240	11.63	1110	11.43	1980	11.27	2730	11.18
270	11.63	1140	11.43	2010	11.28		
300	11.62	1170	11.42	2040	11.27		
330	11.61	1200	11.42	2070	11.27		
360	11.60	1230	11.41	2100	11.26		
390	11.60	1260	11.41	2130	11.26		
420	11.59	1290	11.40	2160	11.24		
450	11.58	1320	11.39	2190	11.24		
480	11.57	1350	11.39	2220	11.24		
510	11.56	1380	11.38	2250	11.24		
540	11.56	1410	11.38	2280	11.23		
570	11.55	1440	11.37	2310	11.23		
600	11.54	1470	11.37	2340	11.20		
630	11.53	1500	11.36	2370	11.21		
660	11.53	1530	11.36	2400	11.20		
690	11.52	1560	11.35	2430	11.20		
720	11.52	1590	11.34	2460	11.21		
750	11.51	1620	11.34	2490	11.21		
780	11.50	1650	11.34	2520	11.18		
810	11.49	1680	11.33	2550	11.19		
840	11.49	1710	11.33	2580	11.20		
870	11.48	1740	11.33	2610	11.19		