

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA QUÍMICA
BACHARELADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

JOÃO FELIPE LOPES IAMARINO

**REATOR BATELADA: CONSTRUÇÃO DE UM MODELO EM ESCALA
LABORATORIAL E OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS E DE
ARRHENIUS EM REAÇÕES DE FASE LÍQUIDA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO 2

PONTA GROSSA

2019

JOAO FELIPE LOPES IAMARINO

**REATOR BATELADA: CONSTRUÇÃO DE UM MODELO EM ESCALA
LABORATORIAL E OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS E DE
ARRHENIUS EM REAÇÕES DE FASE LÍQUIDA**

Projeto desenvolvido na disciplina Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso Superior de Engenharia Química do Departamento Acadêmico de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Químico.

Orientador Prof^a. Dr. Juliana Martins
Teixeira de Abreu Pietrobelli

PONTA GROSSA

2019



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do
Paraná
Câmpus Ponta Grossa
Curso de Engenharia Química



TERMO DE APROVAÇÃO

**REATOR BATELADA: CONSTRUÇÃO DE UM MODELO EM ESCALA
LABORATORIAL E OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS E DE
ARRHENIUS EM REAÇÕES DE FASE LÍQUIDA**

por

JOÃO FELIPE LOPES IAMARINO

Monografia apresentada no dia 27 de novembro de 2019 ao Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Wagner Eduardo Richter
(UTFPR)

Prof. Dr. Everton M. Matos
(UTFPR)

Prof^a. Dr. Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli
(UTFPR)
Orientador

Prof^a. Dra. Juliana de Paula Martins
Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia Química

O termo de aprovação assinado encontra-se na Coordenação do Curso.

À Professora Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli por todo apoio, ensinamentos e amizade de todos esses anos de curso, mas principalmente pela confiança em desenvolver este trabalho.

Ao Professor Everton Matos por me encorajar tanto e confiar tanto em meu potencial. Obrigado pelo patrocínio no projeto, mentoria e sincera amizade.

À minha amada mãe, por todo amor, por ser meu alicerce em todos os momentos, me apoiar incondicionalmente.

Aos meus irmãos, Pedro e Diego, por muitas vezes não me deixarem desistir e sempre me manterem no rumo certo.

Á minha amada avó Nelly, por todos os valores e carinho singular que me encorajaram e me confortaram por todos esses anos.

Ao meu grande amor da minha vida, meu avô Pedro Romero, por ser o exemplo de homem que busco ser até hoje e por ter me ensinado em vida todos meus valores.

RESUMO

Este trabalho apresentou como objetivo o projeto e construção de um reator batelada com temperatura e agitação controlados e sua validação matemática a partir da obtenção dos parâmetros cinéticos de reações de saponificação entre o acetato de etila e o hidróxido de sódio, em diferentes condições. Assim, foram realizadas reações com o hidróxido de sódio em excesso e reações com o acetato de etila em excesso, em diferentes condições. O método utilizado para obtenção dos parâmetros cinéticos foi o método diferencial e posteriormente o método integral para sua validação. Importantes resultados foram obtidos no que se refere à influência da dissociação iônica da água e do íon hidróxido em concentrações próximas à ordem de $10^{-7}M$ nas reações em que a água é o solvente dos reagentes. Além disso, ordens de reações muito próximas à literatura também foram obtidas. A partir desses resultados podemos concluir que em todo trabalho prático poderão haver dados obtidos que nos levem a novas constatações não esperadas inicialmente. Também foi validado a precisão e eficiência do reator construído.

Palavras-chave: reator batelada; reação de saponificação; parâmetros cinéticos.

ABSTRACT

This work aims to design and build a batch reactor with controlled temperature and agitation and its mathematical validation based on obtaining the kinetic parameters of saponification reactions between ethyl acetate and sodium hydroxide under different conditions. Reactions were performed with excess sodium hydroxide and reactions with excess ethyl acetate in different conditions so that in this way the differential method was used to obtain the reaction orders and later the integrate method for its validation. Important results were obtained regarding the influence of the ionic dissociation of water and the hydroxide ion in concentrations close to the order of 10^{-7} M in the reactions which water is the solvent of the reagents. In addition, reaction orders very close to the literature were also obtained. From these results we can conclude that in all practical work there may be data obtained that lead us to new findings that were not expected initially. The precision and efficiency of the built reactor was also validated.

Key-words: batch reactor; saponification reaction; kinetic parameters.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	4
2	OBJETIVOS	5
2.1	OBJETIVO GERAL.....	5
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
3.1	REAÇÕES QUÍMICAS	6
3.2	VELOCIDADE DE REAÇÃO ($-r_A$) E LEI DE VELOCIDADE	7
3.3	CONSTANTE DE VELOCIDADE DE REAÇÃO E EQUAÇÃO DE ARRHENIUS.....	8
3.4	REAÇÕES DE SAPONIFICAÇÃO	9
3.5	ESCALA DE pH.....	11
3.5.1	Autoprotólise da água	11
3.6	REATOR BATELADA E DIMENSIONAMENTO	12
3.6.1	Balanço molar	12
3.6.2	Reator batelada	14
3.6.3	Equações de projeto para o reator batelada	17
3.7	OBTENÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS EM UM REATOR BATELADA 19	
3.7.1	Método diferencial de análise	21
3.7.2	Método integral	24
4	MATERIAS E MÉTODOS	28
4.1	PREPARO DE SOLUÇÕES	28
4.1.1	Hidróxido de Sódio.....	28
4.1.2	Acetato de Etila.....	28
4.2	PROCEDIMENTOS LABORATORIAIS PARA OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS	29
4.2.1	Método diferencial.....	30

4.2.2	Procedimentos laboratoriais para obtenção dos parâmetros de Arrhenius	30
4.2.3	Obtenção dos parâmetros de Arrhenius	31
4.2.4	Método integral	31
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
5.1	PROJETO E CONSTRUÇÃO DO REATOR BATELADA.....	32
5.2	CONSIDERAÇÕES SOBRE COMPONENTES ELETRÔNICOS E CONTROLE	36
5.3	CONSTRUÇÃO DO PROTÓTIPO DO REATOR BATELADA.....	37
5.4	PADRONIZAÇÃO DA SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO.....	40
5.5	PROCEDIMENTOS REACIONAIS.....	42
5.5.1	Reações com NaOH em excesso	42
5.5.2	Reações com acetato de etila em excesso.....	46
5.5.3	Obtenção dos parâmetros de Arrhenius	60
6	CONCLUSÃO	65
7	REFERÊNCIAS	66
	APÊNDICE A – Tabela dados reação 3.....	68
	APÊNDICE B – Tabela dados reação 4.....	70
	APÊNDICE C – Tabela dados cálculo método integral das reações 3 e 4.....	72
	APÊNDICE D – Tabela dados reação 6.....	74

1 INTRODUÇÃO

A química e suas reações sempre estiveram presentes na vida do homem e de seus antepassados. Os primeiros registros da relação do homem com esta ciência giram em torno do período Paleolítico em que este passou a controlar uma reação química crucial para sua evolução: a combustão. Posteriormente, com o avanço tecnológico, o homem passou a dominar reações de fermentação as quais foram possíveis graças aos primeiros reatores batelada. Mais precisamente, o primeiro registro de reator batelada deu-se na Mesopotâmia a aproximadamente 6 mil a.C. com a fabricação da cerveja feita a partir da cevada maltada (CREMASCO, 2005).

O projeto de um reator batelada juntamente com a aplicação de métodos para obtenção dos parâmetros cinéticos de reações em fase líquida são os principais temas deste trabalho. Nos laboratórios do curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Ponta Grossa, atualmente há apenas um reator químico disponível para as aulas laboratoriais, sendo este em vidro. Devido as suas características de projeto, aliado ao fato de ser um produto importado e sem assistência autorizada no Brasil, em alguns períodos a utilização deste fica comprometida.

Neste sentido seria importante ter mais um equipamento para este fim e preferencialmente que este tivesse características industriais, fácil manutenção e um baixo erro associado. Assim, neste trabalho será projetado um reator químico buscando atender estas expectativas, com controle das seguintes variáveis: temperatura, agitação, nível e vazão.

Desta forma, a maior motivação deste trabalho consistiu em atender as necessidades do curso supracitado, de forma que este auxilie os alunos a relacionar a teoria com a prática para melhor fixação do conteúdo. Além disso construiu-se um módulo didático que pode, além de obter os parâmetros cinéticos de reações químicas, também ser utilizado para a realização de outros experimentos práticos que necessitem do controle de variáveis, como: temperatura e agitação.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Construir um reator batelada em escala laboratorial e validá-lo com a reação de saponificação do acetato de etila e hidróxido de sódio.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Projetar o e construir um reator batelada em aço inox com uma resistência integrada.

Adequar e testar dispositivos para controle das condições do processo: temperatura e agitação.

Validar o equipamento a partir da realização da reação química de saponificação e análise dos dados cinéticos pelo Método Diferencial e posterior validação por meio do Método Integral.

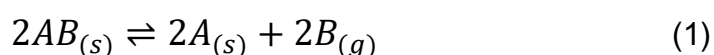
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica deste trabalho explorará principalmente os conceitos fundamentais e avançados de cinética química que serão utilizados, além do dimensionamento de um reator batelada, conceitos físico-químicos e de reatores que serão aplicados neste.

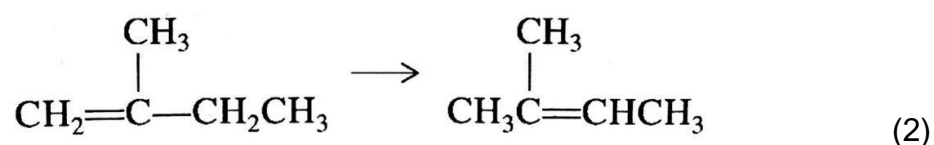
3.1 REAÇÕES QUÍMICAS

Em primeiro lugar, deve-se conceituar o que é uma reação química ou então quando ela ocorre. Fogler (2006, p. 04) define que “uma reação química acontece quando um número detectável de moléculas de uma ou mais espécies perde sua identidade e adquire uma nova forma pela mudança no tipo ou número de átomos no composto e/ou por uma mudança na estrutura ou configuração desses átomos”. A partir desta definição, sabe-se que há três maneiras básicas de um composto perder suas características: decomposição, combinação e isomerização.

A decomposição refere-se ao fenômeno da molécula se quebrar em moléculas menores, átomos ou fragmentos. Segue um exemplo na Equação 1:



Neste mesmo exemplo, também pode-se observar na reação reversa, uma reação de combinação em que os compostos A e B perdem sua identidade e se transformam novamente no composto AB. A isomerização, refere-se à formação de um isômero da mesma molécula, isto é, mesmo número de átomos, porém com uma diferente conformação molecular. Segue um exemplo:



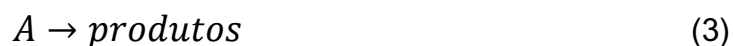
Como podemos observar, houve a mudança de posição da dupla ligação, o que confere propriedades totalmente diferentes aos compostos 2-metilbut-1-eno e 2-metilbut-2-eno, respectivamente.

Outro conceito referente a reações químicas é com relação a sua reversibilidade e irreversibilidade. Uma reação irreversível é aquela que seus produtos não reagem entre si para formar os reagentes originais. Já uma reação reversível por sua vez, assim como a Equação 1, os produtos A e B reagem entre si formando o reagente original AB.

3.2 VELOCIDADE DE REAÇÃO ($-r_A$) E LEI DE VELOCIDADE

A velocidade de uma reação pode ser expressa de várias formas. Conceitualmente, a velocidade de reação, $-r_A$, pode ser denominada como o número de mols de um reagente reagindo por unidade de tempo e de volume.

A lei de velocidade é uma expressão matemática que estabelece uma função envolvendo a concentração, constante de reação e temperatura. Não é uma equação diferencial. Tomando a reação hipotética:



A lei de velocidade pode ser descrita como uma função linear:

$$-r_A = kC_A \quad (4)$$

Ou então a lei de velocidade pode ser uma função não linear:

$$-r_A = kC_A^2 \quad (5)$$

A Equação 6 apresenta uma forma genérica:

$$-r_A = kC_A^\alpha \quad (6)$$

Atkins e de Paula (2008) afirmam que k é a constante de reação. Esta independe da concentração dos reagentes, mas é diretamente proporcional à temperatura. A potência α é referente à ordem da reação e é uma relação àquela espécie química, isto é, em uma reação genérica $A + B \rightarrow produtos$, a lei de velocidade apresenta a forma: $-r = kC_A^\alpha C_B^\beta$, em que α é a ordem de reação referente ao componente A e β referente ao componente B, sendo que a ordem global da reação é a soma de α e β . Os dois parâmetros supracitados, constante de reação e ordem de reação, são aqui estabelecidos como parâmetros cinéticos da reação.

Outro conceito que se vale importante é o de reagente em excesso e reagente limitante. Reagente limitante é aquele que limita a quantidade de produto a ser formado e é consumido totalmente por ter seu número de mols inferior ao outro reagente. Já o reagente em excesso por sua vez é o reagente que apresenta um número de mols maior que o outro reagente e não é totalmente consumido.

3.3 CONSTANTE DE VELOCIDADE DE REAÇÃO E EQUAÇÃO DE ARRHENIUS

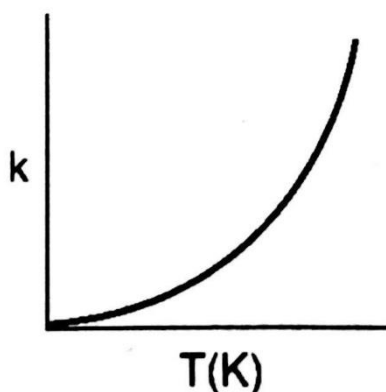
A constante de reação k presente na lei de velocidade de reação ou constante específica de reação, como também é chamada, é uma grandeza que depende, entre outros fatores, diretamente da temperatura do sistema (FOGLER, 2006). O químico sueco Svante Arrhenius estabeleceu uma relação entre a constante específica de reação e a temperatura através da Equação 7:

$$k(T) = Ae^{\frac{-Ea}{RT}} \quad (7)$$

A assim chamada Equação de Arrhenius estabelece uma relação exponencial para a variação de k em função da temperatura. O fator de frequência A , diz respeito à constante de proporcionalidade entre as concentrações dos reagentes e a velocidade com que as moléculas reagentes colidem. Já a energia de ativação Ea , é a energia cinética mínima exigida para que uma colisão entre duas moléculas resulte em uma reação. Os parâmetros A e Ea são denominados parâmetros de Arrhenius. A constante R é a constante universal dos gases ($R = 8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$) e T é a

temperatura absoluta em Kelvins. Segue a Figura 1 que ilustrativa a relação de k em função da temperatura de acordo com os postulados de Arrhenius:

Figura 1 - Comportamento da constante específica de reação com a variação de temperatura de acordo com Arrhenius.



Fonte: Adaptado de Fogler, 2006.

A equação de Arrhenius também apresenta sua forma linearizada pela Equação 8:

$$\ln(k) = \ln A - \frac{1}{RT} E_a \quad (8)$$

E a partir de gráficos de $\ln(k)$ contra $\frac{1}{T}$ pode-se obter os parâmetros de Arrhenius A e E_a .

3.4 REAÇÕES DE SAPONIFICAÇÃO

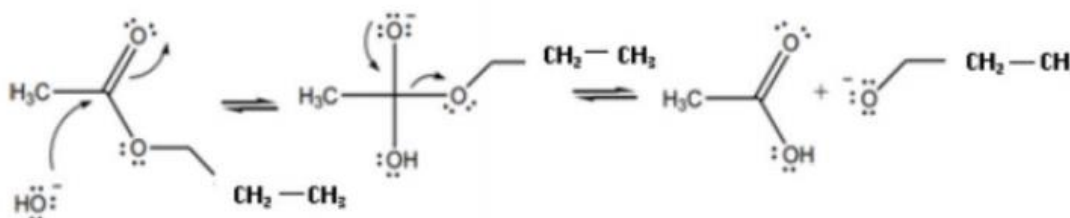
Uma reação de saponificação de um éster ocorre por uma hidrólise feita por uma base forte pelo mecanismo de substituição nucleofílica. Na saponificação do éster acetato de etila com o hidróxido de sódio, o íon hidróxido proveniente desta base forte é adicionado no grupo acetil, enquanto o íon sódio forma um sal orgânico com o íon acetato. Neste sentido, quando o acetato de etila é saponificado com o hidróxido de

sódio, obtêm-se acetato de sódio e álcool etílico como descrito na reação (SOLOMONS e FRYHLE, 2008).



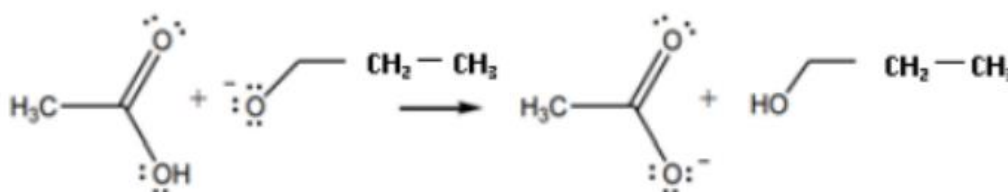
O mecanismo reacional proposto pela literatura para a reação de saponificação do acetato de etila com uma base forte é representado na Figura 2 e 3:

Figura 2- Ataque nucleofílico da hidroxila ao grupo carbonila do éster e eliminação do grupo.



Fonte: Adaptado de SOLOMONS e FRYHLE, 2008.

Figura 3 - Desprotonação do ácido acético em meio básico para a produção do acetato.



Fonte: Adaptado de SOLOMONS e FRYHLE, 2008.

A reação supracitada recebe o nome de saponificação por se assemelhar à hidrólise alcalina que um ácido graxo sofre para se transformar em sabão. O íon carboxilato apresenta baixa reatividade perante a substituição nucleofílica devido a sua carga negativa. Por esse motivo, a hidrólise alcalina de um éster é uma reação essencialmente irreversível (FERNANDES DE VASCONCELOS et. al., 2015). Esta é uma equação de segunda ordem, porém quando um dos reagentes se apresenta em excesso, a reação admite o comportamento de primeira ordem (Krüger, 2013).

3.5 ESCALA DE pH

De acordo com Kotz (2009), os ácidos produzem íons de hidrogênio, H^+ , em solução aquosa. O vinagre, por exemplo, apresenta uma concentração de H^+ de $1,6 \times 10^{-3}$ M e a água pluvial apresenta uma concentração de $2,5 \times 10^{-6}$ M deste íon. Para facilitar a descrição destas concentrações estabeleceu-se uma escala logarítmica de pH. Neste sentido, o pH é o negativo do logaritmo na base 10 da concentração do íon hidrogênio:

$$pH = -\log[H^+] \quad (10)$$

A Equação 10 também pode sofrer uma transformação matemática e assumir a forma:

$$[H^+] = 10^{-pH} \quad (11)$$

Define-se aqui também o conceito de pOH que é o negativo do logaritmo na base 10 da concentração do íon hidróxido:

$$pOH = -\log[OH^-] \quad (12)$$

E analogamente:

$$[OH^-] = 10^{-pOH} \quad (13)$$

3.5.1 Autoprotólise da água

Atkins (2012) afirma que a água tem a capacidade de transferir prótons entre suas moléculas de forma espontânea, isto é, na água pura existem íon hidróxido (OH^-) e íons hidrônio (H_3O^+). Em água pura, ambos apresentam uma mesma concentração e obedecem a um equilíbrio químico regido por uma constante k_w denominada constante de autoprotólise.

$$k_w = [H_3O^+][OH^-] \quad (14)$$

Atkins também define que a 25°C, a água pura apresenta concentrações molares desses dois íons iguais de valor $1,0 \times 10^{-7}$ M. Assim, temos que:

$$k_w = 1,0 \cdot 10^{-7} \cdot 1,0 \cdot 10^{-7} = 1,0 \cdot 10^{-14} \quad (15)$$

Neste sentido, podemos aplicar a passagem matemática substituindo os valores as equações 11 e 13 na equação 15 e obter a seguinte expressão:

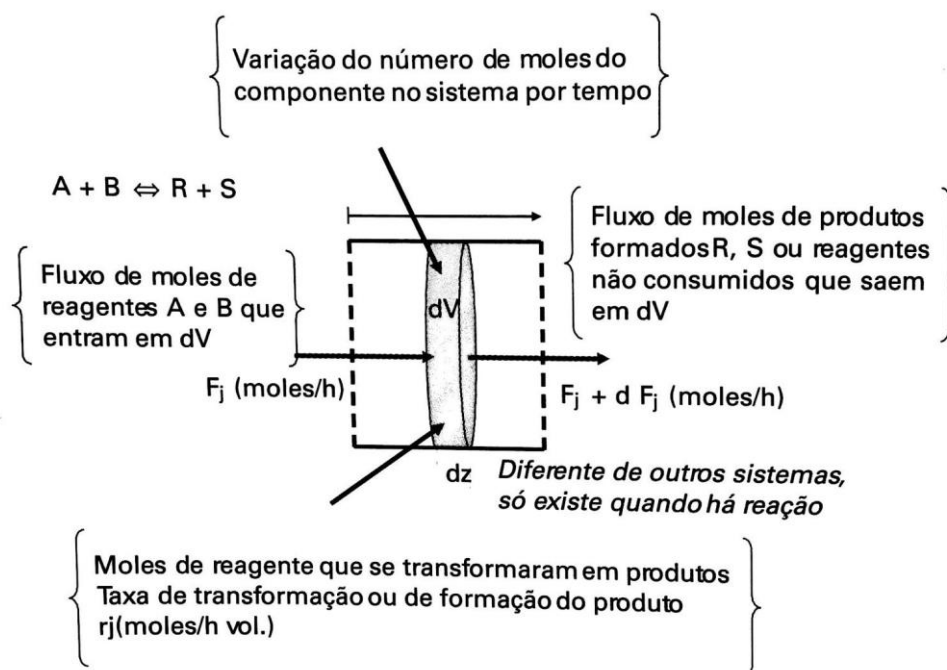
$$pH + pOH = 14 \quad (16)$$

3.6 REATOR BATELADA E DIMENSIONAMENTO

3.6.1 Balanço molar

Antes de descrever um reator batelada e seu procedimento de funcionamento, deve-se definir o balanço molar de um sistema aberto para qualquer reação. De acordo com Schmal (2010), dada uma espécie j , pode-se observar seu balanço molar em um volume de controle conforme a Figura 4.

Figura 4 - Balanço molar num sistema aberto



Fonte: Adaptado de M. Schmal, 2010.

A partir da Figura 4, pode-se extrair o escopo da equação de balanço molar da seguinte forma:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Fluxo molar do} \\ \text{componente } j \text{ que} \\ \text{entra por unidade} \\ \text{de volume } V \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Fluxo molar do} \\ \text{componente } j \\ \text{que sai por unidade} \\ \text{de volume } V \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de geração} \\ \text{ou de consumo do} \\ \text{componente } j \text{ pela} \\ \text{reação química por} \\ \text{volume} \end{array} \right\} =$$

$$= \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de acumulação} \\ \text{para componente } j \text{ no volume } V \end{array} \right\} \quad (17)$$

A partir desta abordagem, define-se o fluxo molar como F_j , a taxa gerada ou consumida G_j e o número de mols do componente j N_j , obtendo a seguinte Equação 18:

$$F_{j0} - F_j + G_j = \frac{dN_j}{dt} \quad (18)$$

Pode-se notar que esta equação é genérica para qualquer componente seja ele reagente ou produto. Além disso, a taxa de geração G é por unidade de volume e é representada pela taxa de reação dentro de cada elemento de volume ΔV (Schmal, 2010). Que pode ser representada como:

$$G_j = \int r_j dV \quad (19)$$

Substituindo a Equação 19 na equação 18, tem-se:

$$F_{j0} - F_j + \int r_j dV = \frac{dN_j}{dt} \quad (20)$$

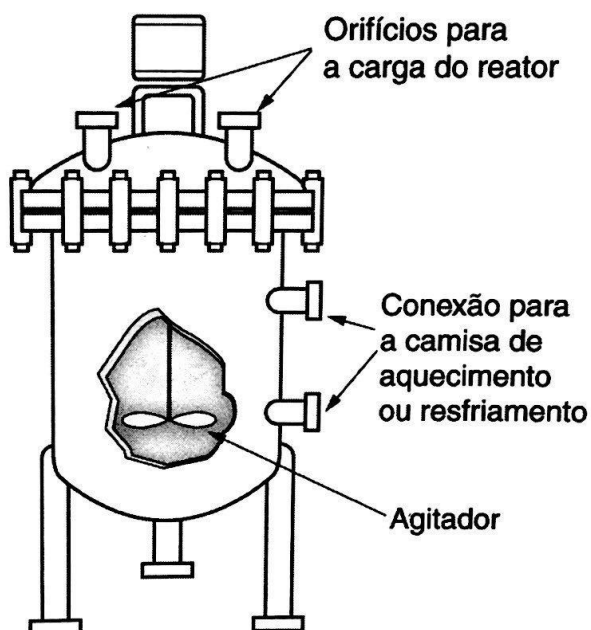
Esta é a equação geral do balanço molar para qualquer componente j de uma reação química.

3.6.2 Reator batelada

Um reator batelada é um tanque com temperatura, agitação e pressão controladas em que os reagentes são introduzidos e o tempo de reação é determinado não sofrendo alimentação ou esvaziamento durante a reação. Tem vantagem de obter altas conversões, uma vez que os reagentes podem reagir por longos períodos. É utilizado para operações em pequenas escalas e para testar novos processos, além de ser utilizado para fabricação de produtos caros que necessitem de alto controle (Fogler, 2006).

Segue a Figura 5 que representa o reator batelada e seus componentes: orifícios para a carga, conexões, camisa de aquecimento ou resfriamento e agitador.

Figura 5 - Reator batelada



Fonte: Adaptado de Fogler, 2006.

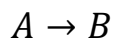
O reator também pode apresentar outras formas de aquecimento ou resfriamento, como por exemplo, serpentinas de vapor provenientes de uma caldeira ou resistências. Como dito anteriormente, não apresenta fluxos de entrada e de saída, ou seja, $F_{j0}=F_j=0$ (Fogler, 2006). Substituindo estas considerações na equação geral do balanço molar, tem-se que:

$$\frac{dN_j}{dt} = \int_0^V r_j dV \quad (21)$$

De acordo com Fogler (2006) se houver mistura perfeita, não haverá gradiente de velocidade dentro do volume reacional. Sendo assim, integrando obtêm-se a Equação 22:

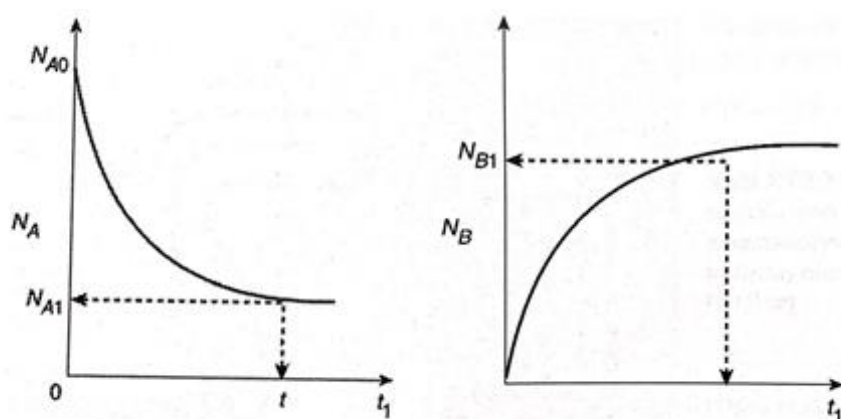
$$\frac{dN_j}{dt} = r_j V \quad (22)$$

Para fazer uma análise quantitativa do tempo de reação, considera-se uma reação hipotética do componente A formando o componente B:



Com o passar do tempo, A é consumido e B é formado. O número de mols de A no início, N_{A0} , assume o valor de N_{A1} no final. Analogamente, o número de mols de B no início, N_{B0} , é igual a zero e assume o valor de N_{B1} no final. Segue a Figura 6 com a demonstração da reação:

Figura 6 - Consumo de A e formação de B ao longo do tempo



Fonte: Adaptado de Fogler, 2006.

Rearranjando a Equação 22 tem-se que:

$$dt = \frac{dN_A}{r_A V} \quad (23)$$

Para encontrar o tempo de reação em que o reagente A é consumido para formar o componente B nas proporções da Figura 6, deve-se integrar com os limites de $t=0$ até $t=t_1$ e $N_A=N_{A1}$ até $N_A=N_{A0}$:

$$\int_0^{t_1} dt = \int_{N_{A1}}^{N_{A0}} \frac{dN_A}{-r_A V} \quad (24)$$

Integrando:

$$t_1 = \int_{N_{A1}}^{N_{A0}} \frac{dN_A}{-r_A V} \quad (25)$$

Fogler (2006) descreve esta equação como sendo a equação do balanço molar em sua forma integral que fornece o tempo (t_1) necessário para que o número de mols de A seja reduzido de N_{A0} para N_{A1} ou para formar N_{B1} mols de B.

A velocidade também pode ser expressa por um balanço molar em relação ao tempo para um reator batelada a volume constante como está descrito na Equação 26:

$$-r_A = \frac{dC_A}{dt} \quad (26)$$

Esta equação refere-se à variação da concentração de um reagente hipotético A em relação ao tempo.

3.6.3 Equações de projeto para o reator batelada

As equações de projeto são baseadas na conversão reagente/produto, sendo assim, deve-se defini-las.

Dado um componente A, a conversão X_A é a razão entre o número de mols de A reagidos pelo número de mols de A alimentados.

$$X_A = \frac{\text{Mols reagidos de A}}{\text{Mols alimentados de A}} \quad (27)$$

Se N_{A0} for o número de mols alimentados no reator, então o número de mols reagidos de A após um tempo t , será o produto entre a conversão e N_{A0} :

$$\left[\text{Mols reagidos de} \right]_A = N_{A0} \cdot X \quad (28)$$

Sendo assim, pode-se concluir que o número de mols de A em um reator é a diferença entre o alimentado e o reagido:

$$N_A = N_{A0} - N_{A0}X \quad (29)$$

Rearranjando:

$$N_A = N_{A0}(1 - X) \quad (30)$$

Substituindo a Equação 30 na equação 22, obtemos a Equação 31 de projeto de um reator batelada em sua forma diferencial:

$$\frac{dN_A}{dt} = \frac{d[N_{A0}(1-X)]}{dt} = r_A V \quad (31)$$

Derivando e rearranjando obtemos a Equação 32 de projeto:

$$N_{A0} \frac{dX}{dt} = -r_A V \quad (32)$$

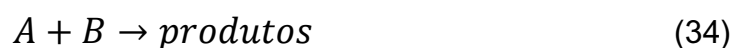
Analogamente ao que foi feito anteriormente na Equação 25, deve-se encontrar a equação que descreve o tempo para que o reator atinja uma conversão desejada. Sendo assim, deve-se isolar o termo dt e integrar ambos os lados nos intervalos de $t=X=0$ até $t=t$ e $X=X$, tem-se que:

$$t = N_{A0} \int_0^X \frac{dX}{-r_A V} \quad (33)$$

Esta é a equação de projeto de um reator batelada em sua forma integral (Fogler, 2006).

3.7 OBTENÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS EM UM REATOR BATELADA

Diversos são os métodos utilizados para obtenção dos parâmetros cinéticos. Um reator batelada é utilizado em grande maioria para reações homogêneas em fase líquida (Fogler, 2006). A determinação ocorre geralmente a partir da medição da variação de concentração com o tempo e a partir disso podem ser utilizados o método diferencial, integral ou de regressão não linear de análise de dados para encontrar os parâmetros cinéticos, k e α , como descritos na equação (6). Quando uma reação é irreversível, e assume a forma da equação (6), isto é, a velocidade de reação seja essencialmente uma função da concentração de apenas um dos reagentes, o método da diferenciação é o mais utilizado (Fogler, 2006). Neste sentido, dada a reação hipotética:



Com lei de velocidade:

$$-r_A = k_A C_A^\alpha C_B^\beta \quad (35)$$

Um método auxiliar aos outros utilizado para encontrar os parâmetros cinéticos de uma reação com mais de um reagente, isto é, os valores de α e β é o método do excesso, o qual consiste em um primeiro momento colocar um reagente em excesso e avaliar o comportamento da variação da concentração e vice-versa para o outro reagente. Matematicamente significa que a concentração de B, por exemplo, será tão alta que não se alterará com o passar da reação e, para efeitos matemáticos será anexada no valor de constante conforme está descrito na Equação 36:

$$k' = k_A C_B^\beta \quad (36)$$

Substituindo:

$$-r_A = k' C_A^\alpha \quad (37)$$

Após a obtenção de α , o excesso é feito com o componente A e o valor de k também é alterado de fórmula análoga:

$$k'' = k_A C_A^\alpha \quad (38)$$

Substituindo:

$$-r_A = k'' C_B^\beta \quad (39)$$

Depois de obter os valores de α e β , uma das formas de obter k_A é simplesmente isolando a equação (35) a partir de $-r_A$ conhecido:

$$k_A = \frac{-r_A}{C_A^\alpha C_B^\beta} \quad (40)$$

Para encontrar os valores de α e β , podem ser utilizados o Método Diferencial e o Método Integral.

3.7.1 Método diferencial de análise

Para obter os valores necessários para ilustrar o método diferencial deve-se combinar as Equações 6 e 26 e considerar um reator batelada a volume constante a fim de obter a Equação 41:

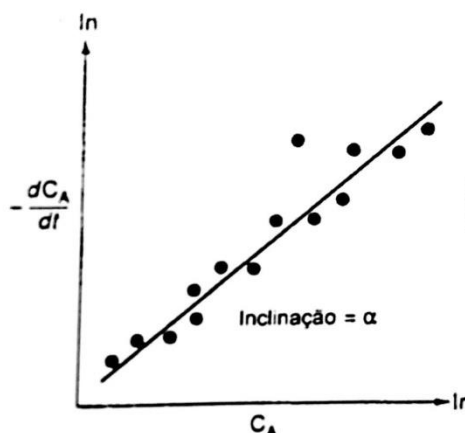
$$-\frac{dC_A}{dt} = k_A C_A^\alpha \quad (41)$$

Linearizando a Equação 41 aplicando logaritmo natural em ambos os lados da igualdade obtêm-se a Equação 42:

$$\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \ln k_A + \alpha \ln C_A \quad (42)$$

A inclinação da reta que expressa a dependência $\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right)$ contra $\ln(C_A)$ é a ordem de reação α , como demonstrado na Figura 7:

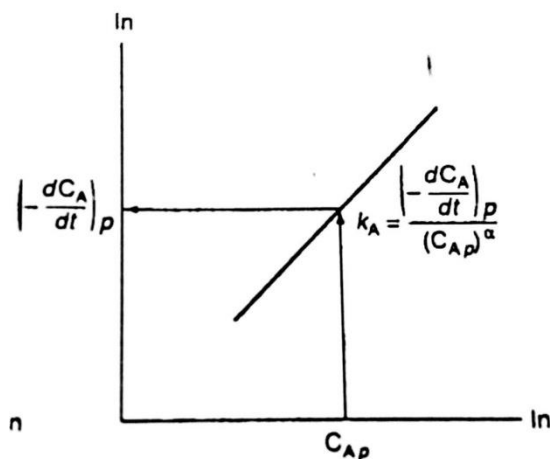
Figura 7 – Gráfico de $\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right)$ contra $\ln(C_A)$.



Fonte: Adaptado de Fogler, 2006.

A velocidade específica de reação, k_A , pode ser calculado através da escolha de um valor de concentração, C_{Ap} , e posteriormente a busca pelo seu correspondente no eixo y como na Figura 8:

Figura 8 - Determinação de k_A .



Fonte: Adaptado de Fogler, 2006.

Como na Figura 8, após elevar o valor de C_{Ap} a potência α , pode-se determinar o valor de k_A através da Equação 43:

$$k_A = \frac{\left(-\frac{dC_A}{dt}\right)_p^p}{(C_{Ap})^\alpha} \quad (43)$$

Para obter a derivada utilizada nas Figuras 7 e 8 existem três métodos: numérico, gráfico e ajuste polinomial. O método que será minuciosamente detalhado será o método numérico das diferenças finitas.

3.7.1.1 Método numérico

Para utilização deste método, uma tabela com os valores de concentração a cada instante de tempo é necessária como a Tabela 1.

Tabela 1 – Valores de concentração C_A contra o tempo.

Tempo (min)	Concentração (mol/dm ³)
t_0	C_{A0}
t_1	C_{A1}
t_2	C_{A2}
t_3	C_{A3}
t_4	C_{A4}
...	...
t_{final}	$C_{A, final}$

Fonte: Adaptado de Fogler, 2006.

Para o cálculo de $\frac{dC_A}{dt}$ pelo método das diferenças finitas se faz necessário a utilização das seguintes equações:

1. Primeiro ponto:

$$\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_{t_0} = \frac{-3C_{A0} + 4C_{A1} - C_{A2}}{2\Delta t} \quad (44)$$

2. Pontos intermediários:

$$\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_{t_i} = \frac{1}{2\Delta t} [(C_{A(i+1)} - C_{A(i-1)})] \quad (45)$$

3. Último ponto:

$$\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_{t, final} = \frac{1}{2\Delta t} [(C_{A(final-2)} - 4C_{A(final-1)} + 3C_{A,final})] \quad (46)$$

A partir dos valores das derivadas calculados, obtêm-se a Tabela 2 com os valores do tempo, concentração e derivadas:

Tabela 1 - Tempo, concentração e derivadas.

Tempo (min)	Concentração (mol/dm ³)	Derivada
t ₀	C _{A0}	$\left(-\frac{dC_A}{dt}\right)_0$
t ₁	C _{A1}	$\left(-\frac{dC_A}{dt}\right)_1$
t ₂	C _{A2}	$\left(-\frac{dC_A}{dt}\right)_2$
t ₃	C _{A3}	$\left(-\frac{dC_A}{dt}\right)_3$
t ₄	C _{A4}	$\left(-\frac{dC_A}{dt}\right)_4$
...
t _{final}	C _{A, final}	$\left(-\frac{dC_A}{dt}\right)_{final}$

Fonte: Adaptado de Fogler, 2006.

Tanto α como k_A são obtidos através dos dados da Tabela 2 e da Equação 43.

3.7.2 Método integral

Este método realiza o caminho inverso do método diferencial. Uma ordem de reação é suposta para a relação estabelecida na Equação 41. Se a ordem de reação suposta for correta, o gráfico correspondente dos dados de concentração por tempo deve ser linear (Fogler, 2006). Neste sentido seguem as deduções para as ordens: 0, 1 e 2.

1. Para $\alpha=0$, aplicando na Equação 41, tem-se que:

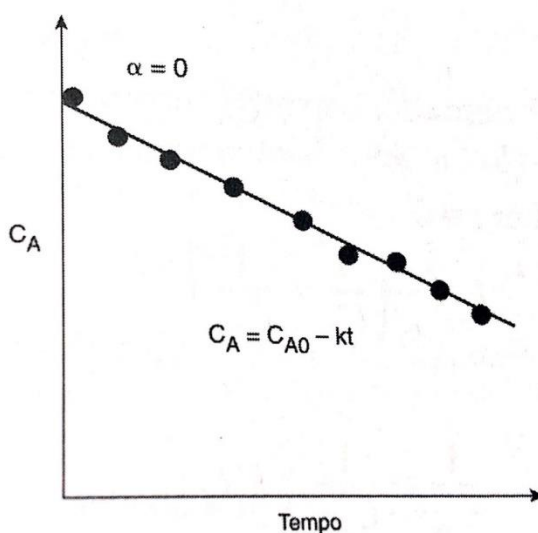
$$\frac{dC_A}{dt} = -k \quad (47)$$

Integrando com $C_A=C_{A0}$ em $t=0$, obtêm-se a Equação 48:

$$C_A = C_{A0} - kt \quad (48)$$

Se a reação for de fato de ordem zero, o comportamento da variação da concentração em função do tempo apresentará o comportamento da Figura 9 com inclinação de $-k$.

Figura 9 - Reação de ordem zero



Fonte: Adaptado de Fogler, 2006.

2. Para $\alpha=1$, aplicando na Equação 41, tem-se que:

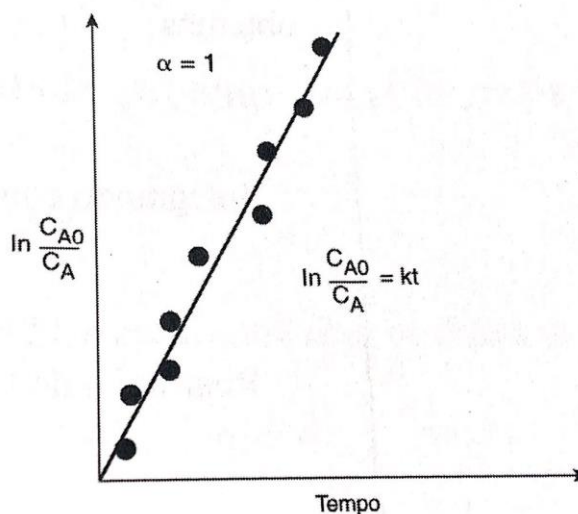
$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad (49)$$

Com a condição inicial de $C_A=C_{A0}$ em $t=0$, obtêm-se a Equação 50:

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = kt \quad (50)$$

Analogamente ao item anterior, se a reação for de primeira ordem, o gráfico de $\ln \frac{C_{A0}}{C_A}$ em função do tempo deverá conter um comportamento linear com inclinação k como demonstra a Figura 10:

Figura 10 - Reação de primeira ordem.



Fonte: Adaptado de Fogler, 2006.

3. Para $\alpha=2$, aplicando na Equação 41, tem-se que:

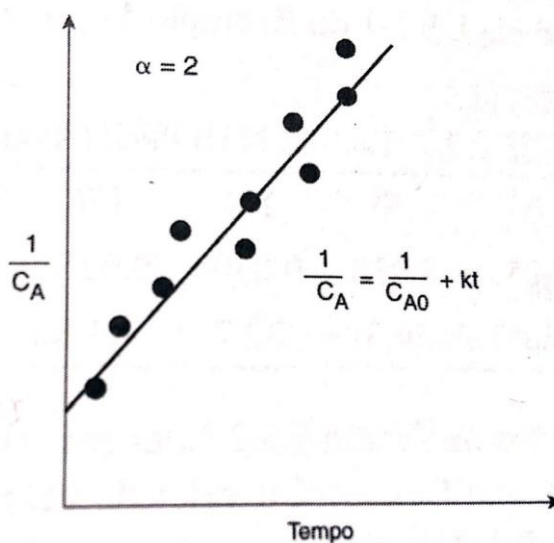
$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2 \quad (51)$$

Com a condição inicial de $C_A=C_{A0}$ em $t=0$, obtêm-se a Equação 52:

$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A0}} + kt \quad (52)$$

Analogamente aos outros itens, se a reação for de segunda ordem apresentará um comportamento linear para um gráfico de $\frac{1}{C_A}$ em relação ao tempo com inclinação k como demonstrado na Figura 11:

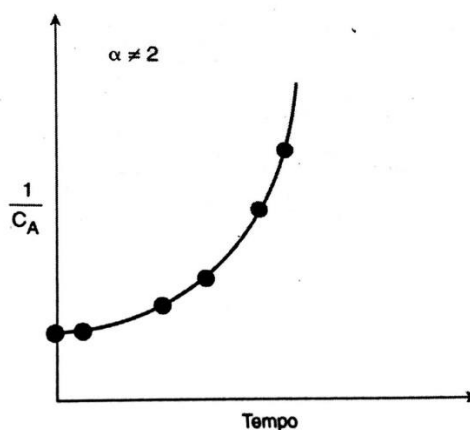
Figura 11 - Reação de segunda ordem.



Fonte: Adaptado de Fogler, 2006.

Por outro lado, se os gráficos obtidos tiverem um comportamento não linear, pode-se dizer que a ordem da reação suposta está errada. Como por exemplo na Figura 12, pode-se concluir que a reação não é de segunda ordem uma vez que o gráfico de $\frac{1}{C_A}$ em relação ao tempo é não linear.

Figura 12 - Gráfico de $\frac{1}{C_A}$ em relação ao tempo.



Fonte: Adaptado de Fogler, 2006.

4 MATERIAS E MÉTODOS

O procedimento prático deste trabalho abrangeu o projeto e a construção de um reator batelada com temperatura e agitação controlados, padronização e diluição de soluções para as reações, procedimentos reacionais e tratamento matemático dos dados. Neste sentido este tópico será dividido nestas partes supracitadas.

4.1 PREPARO DE SOLUÇÕES

4.1.1 Hidróxido de Sódio

Para realização de todas as práticas foram preparados 20 litros de uma solução concentrada de NaOH a 1M para que se possa apenas diluí-la para a concentração desejada de cada prática. Foi padronizada pelo método do Biftalato de potássio e armazenada em uma bombona de 20 Litros de polímero inerte.

Itens utilizados:

- Soda Cáustica comercial
- 20L Água destilada
- Biftalato de Potássio
- Fenolftaleína
- Erlenmeyer
- Pipeta
- Bombona 20 litros

4.1.2 Acetato de Etila

As soluções de Acetato de Etila foram preparadas por diluição simples em água destilada. O volume foi aferido por balões volumétricos ou pipetas de precisão de acordo com o volume necessário para alcançar a concentração desejada.

Itens utilizados:

- Frasco de Acetato de Etila PA
- Água Destilada
- Balões volumétricos (100mL, 50mL, 2000mL)
- Pipeta de precisão (volumétricas e automática de 0,1 e 1 mL)

4.2 PROCEDIMENTOS LABORATORIAIS PARA OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS

O método utilizado para obtenção dos parâmetros cinéticos foi o método diferencial e, de acordo com sua teoria, um dos reagentes deve estar em excesso para o método se tornar válido. Sendo assim as concentrações das soluções foram escolhidas de modo que um dos reagentes sempre esteja em excesso.

A curva de concentração pelo tempo foi medida pela variação da concentração do íon OH^- a partir de um eletrodo de pHmetro inserido na solução.

A Tabela 3 mostra as concentrações elegidas para a condição do hidróxido de sódio em excesso para uma temperatura de 35°C e um volume de cada solução de 2 litros:

Tabela 3 – Concentrações dos reagentes para NaOH em excesso.

Reação	Solução NaOH	Solução Acetato de Etila
01	0,05M	0,005M
02	0,125M	0,03M

Fonte: Autoria própria.

As concentrações das soluções utilizadas para a condição do Acetato de Etila em excesso para uma temperatura de 40°C e 2 litros para cada uma delas estão explicitadas na Tabela 4:

Tabela 4 – Concentrações dos reagentes para Acetato de Etila em excesso.

Reação	Solução NaOH	Solução Acetato de Etila
03	0,025M	0,25M
04	0,125M	0,25M
05	0,25M	0,25M
06	0,175M	0,25M

Fonte: Autoria própria.

A motivação para a escolha destas concentrações será posteriormente discutida.

Ao decorrer da reação foi anotado o valor do pH a cada minuto para realizar uma conversão em concentração de OH⁻ e assim poder aplicar o método diferencial para obtenção dos parâmetros cinéticos

4.2.1 Método diferencial

A partir de todos os dados em mãos, foi aplicado o método diferencial no seguinte passo a passo:

1. Obter os valores de $\frac{dC_A}{dt}$ através das Equações 44, 45 e 46 do item 3.7.1.1 deste trabalho e construir uma tabela igual à Tabela 2;
2. Calcular os valores de $\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right)$ e $\ln(C_A)$;
3. Plotar os gráficos de $\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right)$ contra $\ln(C_A)$;
4. Obter a equação da reta de cada gráfico e relacionar com a Equação 43, obtendo os valores de α e k ;

4.2.2 Procedimentos laboratoriais para obtenção dos parâmetros de Arrhenius

Para se obter os parâmetros de Arrhenius foi necessário realizar uma reação três vezes com a mesma concentração variando apenas a temperatura. As

concentrações utilizadas foram 0,025M de NaOH e 0,25M de Acetato de Etila e as temperaturas foram 30°C, 35°C e 40°C.

4.2.3 Obtenção dos parâmetros de Arrhenius

Os parâmetros de Arrhenius, fator de frequência A e energia de ativação E_a , serão obtidos através dos dados calculados das constantes de reação k para cada temperatura T . Foram plotados os gráficos de $\ln(k)$ contra $1/T$ e de acordo com a Equação 8, o fator de frequência A é encontrado pela relação:

$$A = e^{\ln A}$$

E a Energia de Ativação é encontrada pela manipulação do coeficiente angular (aqui chamado de: ω) pela relação:

$$E_a = -\omega R$$

Ressaltando que teoricamente os valores de k (com as variações de reagentes em excesso) anteriormente encontrados deverão ser numericamente próximos.

4.2.4 Método integral

Como explicado no item 3.7.2, o método integral inicia-se com uma suposição da ordem de reação. Aqui ele será útil para validação dos dados obtidos no Método Diferencial uma vez que serão utilizados os valores encontrados de α . Deste modo, os valores de α deverão ser substituídos na Equação 41 e todo procedimento matemático descrito no item 3.7.2 deve ser realizado. A partir destes dados obtidos se concluirá se o experimento apresentou resultados coerentes com a realidade, validando assim o trabalho.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 PROJETO E CONSTRUÇÃO DO REATOR BATELADA

O projeto do reator batelada teve como base o protótipo já existente no laboratório de Engenharia Química da UTFPR, campus Ponta Grossa-PR. Entretanto medidas economicamente viáveis foram avaliadas para trazer um melhor custo benefício para este trabalho, como por exemplo, diferentes formas de aquecimento, controle de variáveis de uma forma mais simples e eficiente, fácil manutenção e componentes de fácil substituição.

Pensando em construir algo durável para a universidade, o tanque do reator e os demais materiais que entram em contato com as soluções serão de aço inox. O aço inox foi escolhido pois ele é inerte a todos os reagentes das práticas que serão realizadas, resistente e de grande vida útil. Apresenta um maior valor agregado, porém dificilmente precisará ser substituído.

O método de aquecimento escolhido foi uma resistência de aço inox com a potência de 1000 W inserida no fundo do reator, através de uma rosca devidamente vedada. O dreno do reator será feito através de uma saída no fundo, com uma tubulação também em aço inox e uma válvula na extremidade. Os pés para suporte do tanque foram projetados para que a tubulação do dreno não encoste no anteparo em que o tanque esteja sobreposto.

As dimensões do reator foram escolhidas definitivamente a fim de oferecer um reator industrial, porém em escala laboratorial, para que os alunos consigam relacionar a teoria com o que irão encontrar na indústria. O volume útil definido foi de 4 litros. A proporção entre altura e diâmetro do cilindro obedecida foi de 1,5:1 aproximadamente, isto é, a altura é uma vez e meia maior que o diâmetro. Pensando nisso, as dimensões escolhidas para o reator estão descritas na Tabela 5.

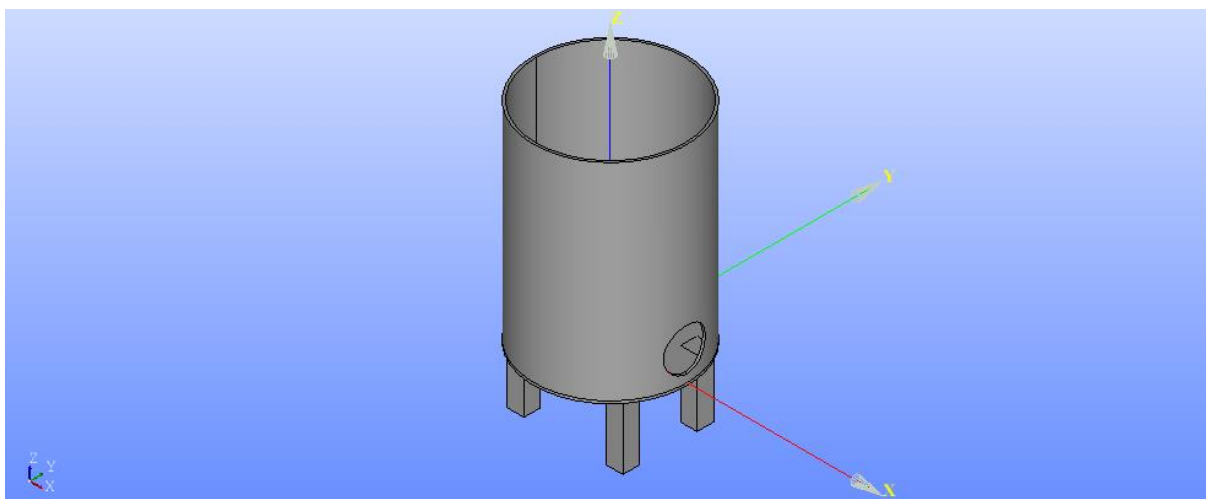
Tabela 5 - Dimensões do esboço do reator

Dimensões	Valores
Raio interno	90mm
Raio externo	93mm
Altura do tanque	250mm
Volume total	6,36L
Volume útil	4L
Altura dos pés	80mm
Comprimento dos pés	15mm
Largura dos pés	15mm
Rosca para dreno	1/2"
Rosca para acoplamento da resistência	1"

Fonte: Autoria própria.

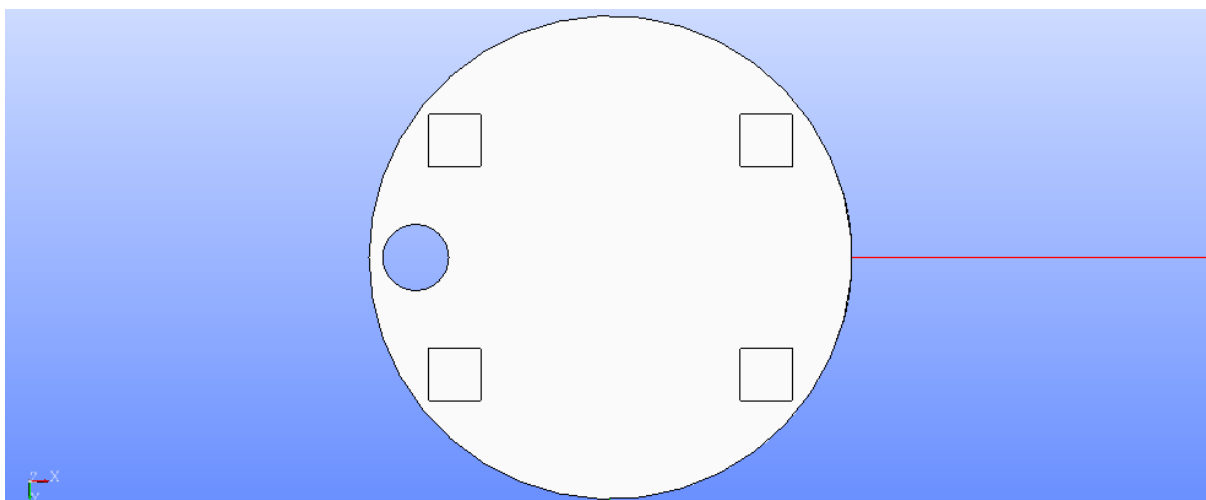
O volume total refere-se ao volume total do cilindro e o volume útil é o volume que de fato será preenchido com a solução de acetato de etila e hidróxido de sódio. Sendo assim, partir destes dados, o software utilizado para realizar o desenho 3D foi o software SALOME®, o qual é utilizado para além destes tipos de desenhos, calcular malhas de controle para outros softwares de simulação. Segue a Figura 13 do esboço do reator com a rosca para o dreno e a resistência.

Figura 13 - Vista 45° do esboço do reator



Fonte: Autoria própria.

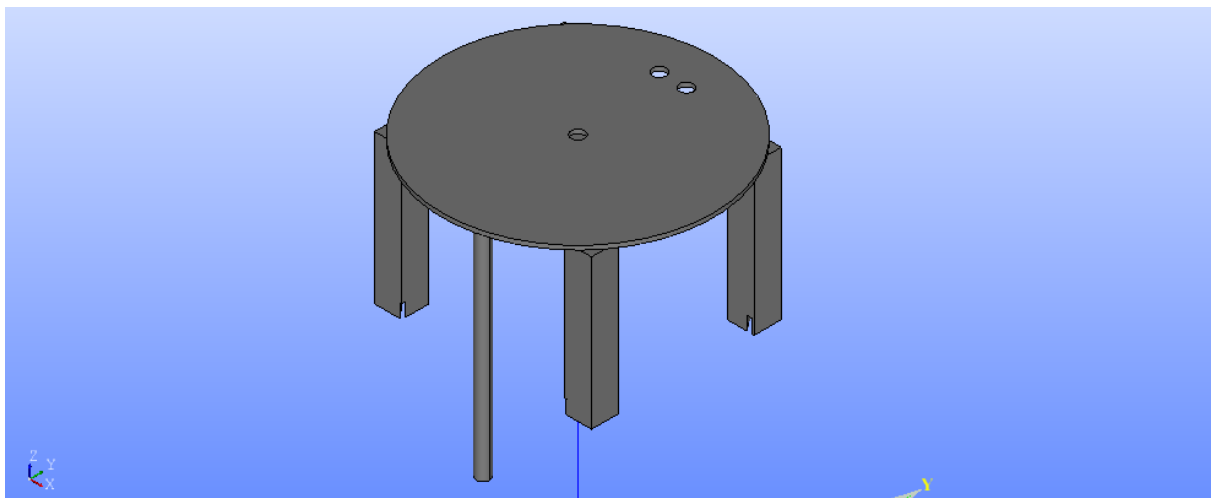
Segue a vista inferior (Figura 14) para melhor visualização da rosca para dreno:

Figura 14 - Vista inferior do tanque.

Fonte: Autoria própria.

Conforme o item 4.1 deste trabalho, o protótipo de reator batelada idealizado tem controle de temperatura e agitação. A medição de temperatura foi feita por um termômetro de haste flexível com um bulbo em sua extremidade e a agitação foi feita por um motor de passo com uma haste giratória conectada. Além desses componentes, foi implantado um pHmetro a fim de obter a curva de concentração dos reagentes pela variação do íon OH^- no meio reacional. Um suporte foi projetado para que o motor de agitação seja implementado, um termômetro e o bulbo do pHmetro sejam fixados em suspensão no meio reacional. O suporte é circular, de mesmo diâmetro e espessura e seus suportes, de 100mm são encaixados na borda superior do cilindro do tanque. Apresenta um corte circular no centro para o eixo de rotação do motor e a haste giratória. Também apresenta uma haste de 250 mm soldada neste suporte para fixação do pHmetro e termômetro. Esta é necessária pois o sensor do pHmetro, assim como o termômetro, tem um fio flexível com um bulbo em sua extremidade, logo devem ser fixados juntos para que não colidam com a haste de agitação. Segue a Figura 15 do esboço do suporte.

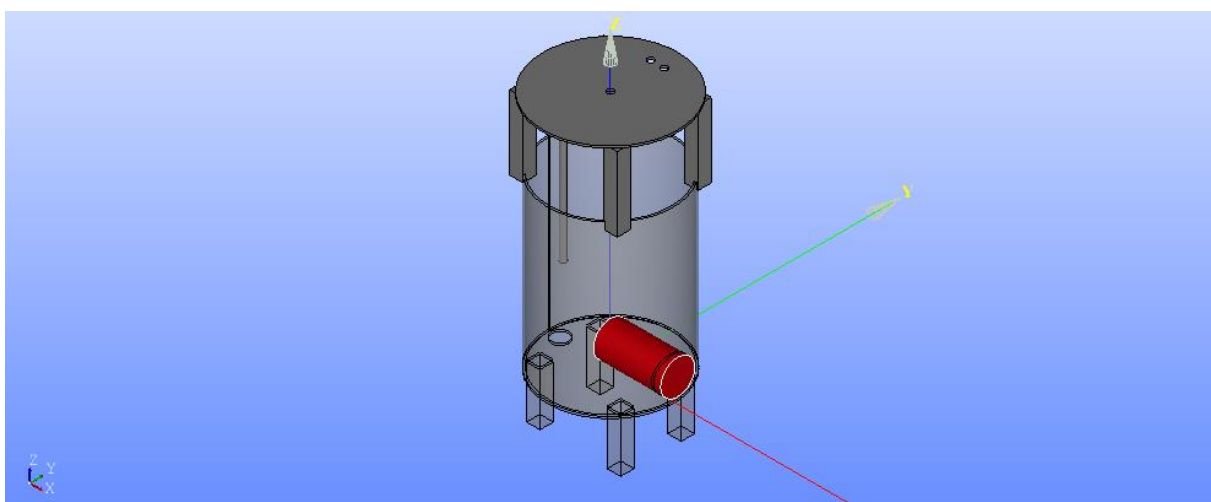
Figura 15 - Vista 45° suporte do motor, termômetro e pHmetro.



Fonte: Autoria própria.

É notório ressaltar que o termômetro deve estar o mais distante possível da resistência, uma vez que ele deve medir a real temperatura do meio reacional e não sofrer interferência das zonas mais quentes que circundam a resistência. Segue a Figura 16 para melhor visualização da haste e a posição da resistência (em vermelho) com o tanque e o suporte.

Figura 16 - Esboço do reator completo com suporte e posição da resistência.



Fonte: Autoria própria.

A partir destes dados do projeto, nota-se que as variáveis necessárias para direcionar uma reação química nas condições desejáveis estão perfeitamente

palpáveis. Todavia uma consideração específica sobre os componentes eletrônicos e como o controle das variáveis será feito, ainda se faz necessário.

5.2 CONSIDERAÇÕES SOBRE COMPONENTES ELETRÔNICOS E CONTROLE

Neste projeto o controle de vazão e temperatura, além da obtenção de dados, ocorrerá de forma digital. Para controlar e acionar os dispositivos usados no reator é preciso um controlador que recebe os sinais dos sensores e envie os sinais para os módulos de controle dos motores, além da resistência para controle da temperatura. O controlador escolhido, devido a facilidade de programação e didática, foi o Arduino Mega.

Para verificar o valor da temperatura foi usado o sensor DS18B20, este sensor tem como saída um valor de tensão diretamente proporcional ao valor da temperatura que será interpretado pelo controlador e usado no controle da temperatura da resistência. O controle da temperatura ocorre através de um sistema *on-off* que consiste em ligar e desligar sucessivamente a resistência de forma a atingir a temperatura adequada. Este controle ocorre através de um relé de estado sólido SSR (*Solid State relays*). O motor escolhido para o agitador foi o motor de passo Nema 17. Ele foi escolhido devido ao seu alto torque e facilidade de controle. O módulo de potência escolhido para ele foi o L298N. Este módulo incrementa um descolamento de passo no motor a cada sinal de clock recebido do controlador. Através da frequência do clock enviado pelo controlador pode-se controlar a velocidade de rotação do motor e conseqüentemente o grau de agitação do agitador.

O motor de passo (Nema 17) é um motor de corrente contínua e é acionado através de módulos de potência específicos que utilizam o sistema PWM.

PWM (*Pulse Width Modulation*) ou modulação de largura de pulso é um sistema de controle de potência. Seu funcionamento consiste na variação da potência aplicada na carga através de sucessivos acionamentos e desligamentos.

5.3 CONSTRUÇÃO DO PROTÓTIPO DO REATOR BATELADA

O reator foi construído pela empresa Fenoquímica com recurso do Grupo de Pesquisa, Sistemas de Tratamento e Aproveitamento de Resíduos. A placa do circuito responsável por comandar os componentes eletrônicos e por consequência as variáveis do processo foi feito em parceria com o trabalho de conclusão de curso do aluno Julian José Brito do departamento de Engenharia Eletrônica da UTFPR-PG. Segue a Figura 17 e 18 com a vista 45° e vertical respectivamente:

Figura 17 – Vista 45° protótipo.



Fonte: Autoria própria.

Figura 18 – Vista vertical protótipo.



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 18 também é possível observar a resistência integrada ao sistema responsável pelo controle de temperatura. Pelas Figuras 19 e 20 é possível observar o suporte de agitação com a pá de agitação e do suporte encaixado no reator respectivamente:

Figura 19 – Suporte do motor e pá de agitação



Fonte: Autoria própria.

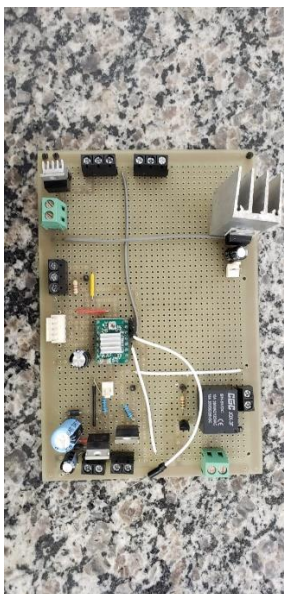
Figura 20 – Suporte encaixado no reator.



Fonte: Autoria própria.

Por fim, a Figura 21 mostra a placa dos componentes eletrônicos responsáveis pelo controle das variáveis do sistema:

Figura 21 – Placa dos componentes eletrônicos



Fonte: Autoria própria.

5.4 PADRONIZAÇÃO DA SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO

Para padronizar as soluções de hidróxido utilizou-se biftalato de potássio. Para isto, realizou-se a titulação de uma solução de Biftalato com massa conhecida com a solução de concentração desconhecida de hidróxido de sódio e fenolftaleína como indicador. A concentração desejada para esta solução é de 1mol.L^{-1} para que fosse possível padronizá-la apenas uma vez e a cada prática se fizesse uma diluição simples. Neste sentido, segue o cálculo estequiométrico para esta solução, visto que a massa molar do NaOH é de 40g.mol^{-1} e o volume total da solução é de 20 litros:

$$[\text{NaOH}] = \frac{n_{\text{NaOH}}}{V}$$

$$1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = \frac{n_{\text{NaOH}}}{20\text{L}}$$

$$n_{\text{NaOH}} = 20 \text{ mols}$$

Sendo assim, a massa aproximada para que se alcance a concentração desejada é de:

$$MM = \frac{m_{\text{NaOH}}}{n_{\text{NaOH}}}$$

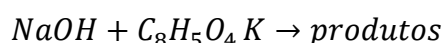
$$40 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = \frac{m_{\text{NaOH}}}{20\text{mols}}$$

$$m_{\text{NaOH}} = 800\text{g}$$

A massa medida experimentalmente em laboratório foi de:

$$m_{\text{NaOH}} = 802,00\text{g}$$

Em sequência ao procedimento, estimou-se uma massa de biftalato de potássio para que a titulação complete com aproximadamente 10mL. Tendo em vista a reação entre o hidróxido de sódio e do biftalato:



Sabe-se que a proporção estequiométrica entre eles é de 1:1. Sendo assim, em 10 mL de solução de NaOH deve conter o mesmo número de mols do Erlenmeyer de biftalato. Desta forma:

$$[NaOH] = \frac{n_{BifK}}{V_{titulação}}$$

$$1 \frac{mol}{L} = \frac{n_{BifK}}{0,01L}$$

$$n_{BifK} = 0,01mol$$

A massa molar do biftalato de potássio é $204,22 \text{ g.mol}^{-1}$, sendo assim a massa aproximada que foi medida para a titulação em triplicata foi de:

$$MM = \frac{m_{BifK}}{n_{BifK}}$$

$$204,22 \frac{g}{mol} = \frac{m_{BifK}}{0,01mol}$$

$$m_{BifK} = 2,04 \text{ g}$$

A Tabela 6 revela as massas aferidas, volume de titulação e a concentração de cada uma das amostras:

Tabela 6 – Dados de padronização da solução de hidróxido de sódio.

Amostra	Massa Bifitalato de Potássio	Volume titulante (NaOH)	Concentração
01	2,061g	10,3 mL	0,979M
02	2,198g	11 mL	0,978M
03	1,884g	9,03 mL	1,021M

Fonte: Autoria própria.

Sendo assim a concentração média da titulação em triplicata é:

$$C_{NaOH} = 0,993M$$

5.5 PROCEDIMENTOS REACIONAIS

O procedimento operacional para realização das reações de saponificação consistiu em acrescentar dois litros de uma das soluções no reator e aquecimento prévio a uma temperatura um pouco superior a temperatura desejada de reação. Isto se deve ao fato do segundo reagente acrescentado (2L) estar em temperatura ambiente e assim, nesta condição o set point é atingido mais rapidamente pelo controle de temperatura do protótipo. Os valores de pH foram anotados aproximadamente após 30 segundos após acrescentar o reagente para propiciar uma homogeneização e assim uma leitura mais fidedigna. Para realização de cada reação se faz necessário a diluição do Acetato de Etila PA em água destilada na proporção desejada para se atingir a concentração de cada reação. Analogamente o mesmo é feito com as soluções de hidróxido de sódio a partir da solução padronizada de concentração de 0,993M. Para melhor visualização, dividiu-se entre as reações em que o hidróxido de sódio está em excesso e o acetato de etila em excesso. Para cada experimento realizado será apresentada uma tabela com as diluições e concentrações de cada solução, temperatura de reação, tabela com os dados necessários para o cálculo do método diferencial e os gráficos de cada reação.

5.5.1 Reações com NaOH em excesso

Conforme a Tabela 4 na página 34, as concentrações utilizadas para essa condição e suas respectivas diluições para um volume total de cada solução de 2 L estão descritas na Tabela 7.

Tabela 7 – Diluições para as reações com o Hidróxido de sódio em excesso.

Reação	Concentração NaOH	Volume da Solução Padronizada	Concentração Acetato de Etila	Volume Acetato de Etila PA	Temperatura
01	0,05M	100mL	0,005M	0,982mL	35°C
02	0,125M	250mL	0,03M	5,89mL	35°C

Fonte: Autoria própria.

5.5.1.1 Reação 1

Na Tabela 8 estão os resultados obtidos na reação 1(tempo e pH) e também os valores já calculados para aplicação do método diferencial.

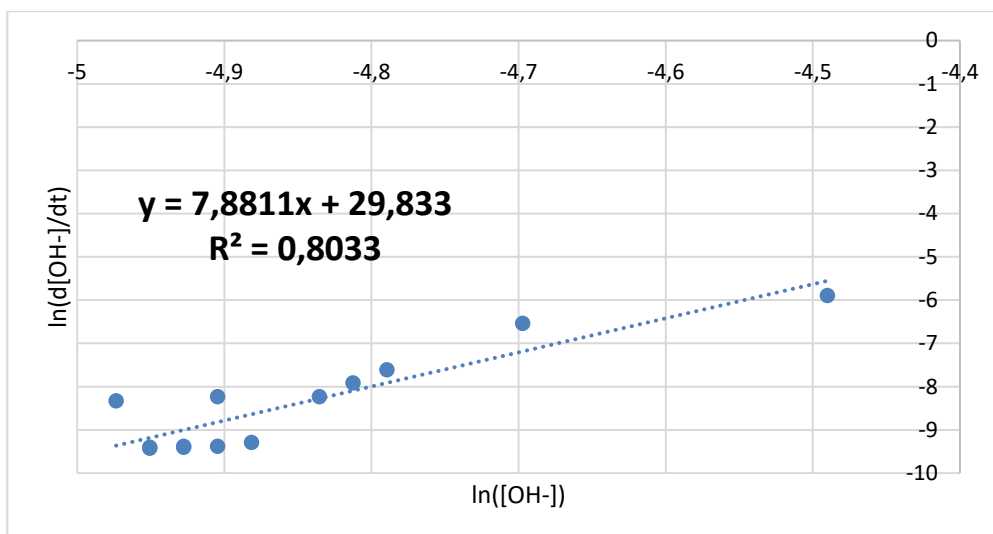
Tabela 8 – Dados da reação 1.

Tempo (min)	pH	pOH	[OH-]	$\frac{dC_{NaOH}}{dt}$	$\ln\left(\frac{dC_{NaOH}}{dt}\right)$	$\ln(C_{NaOH})$
0	12,05	1,95	0,01122	-0,00274888	-5,89656213	-4,49004093
1	11,96	2,04	0,00912	-0,00145127	-6,53531389	-4,69727359
2	11,92	2,08	0,00832	-0,0004959	-7,60913301	-4,78937699
3	11,91	2,09	0,00813	-0,00036593	-7,91306582	-4,81240284
4	11,88	2,12	0,00759	-9,2511E-05	-9,2881786	-4,8814804
5	11,9	2,1	0,00794	0,000178753	#NÚM!	-4,8354287
6	11,9	2,1	0,00794	-0,00026509	-8,23544129	-4,8354287
7	11,87	2,13	0,00741	-0,00026509	-8,23544129	-4,90450625
8	11,87	2,13	0,00741	0	#NÚM!	-4,90450625
9	11,87	2,13	0,00741	-8,4371E-05	-9,380282	-4,90450625
10	11,86	2,14	0,00724	-8,4371E-05	-9,380282	-4,9275321
11	11,86	2,14	0,00724	-8,2451E-05	-9,40330785	-4,9275321
12	11,85	2,15	0,00708	-8,2451E-05	-9,40330785	-4,95055795
13	11,85	2,15	0,00708	0	#NÚM!	-4,95055795
14	11,85	2,15	0,00708	0	#NÚM!	-4,95055795
15	11,85	2,15	0,00708	-8,0574E-05	-9,42633371	-4,95055795
16	11,84	2,16	0,00692	-2,42E-04	-8,32772142	-4,9735838

Fonte: Autoria própria.

Pelos resultados obtidos pela reação 1 verificou-se uma escolha inadequada na concentração dos reagentes, e consequente consumo muito rápido do acetato. Como observado na Tabela 8, alguns valores não foram possíveis de serem calculados devido a variação mínima entre os pontos impossibilitando assim um gráfico conclusivo. Segue o Gráfico 1 desconsiderando os valores nulos com a respectiva equação da reta.

Gráfico 1 – Método diferencial aplicado a reação 1



Fonte: Autoria própria

Como pode ser observado, a ordem da reação nesta prática foi de 7,88 indo contra o esperado. Também se observou que a proporção entre os reagentes foi de 10, isto é, o hidróxido estava 10 vezes mais concentrado que o acetato. Estes resultados motivaram a escolha de concentrações maiores de hidróxido e acetato de etila, além de uma proporção diferentes entre eles de modo que a alteração do pH fosse mais significativa e se pudesse observar dados mais direcionados com o esperado.

5.5.1.2 Reação 2

Segue a Tabela 9 com os dados obtidos da Reação 2.

Tabela 9 – Dados reação 2.

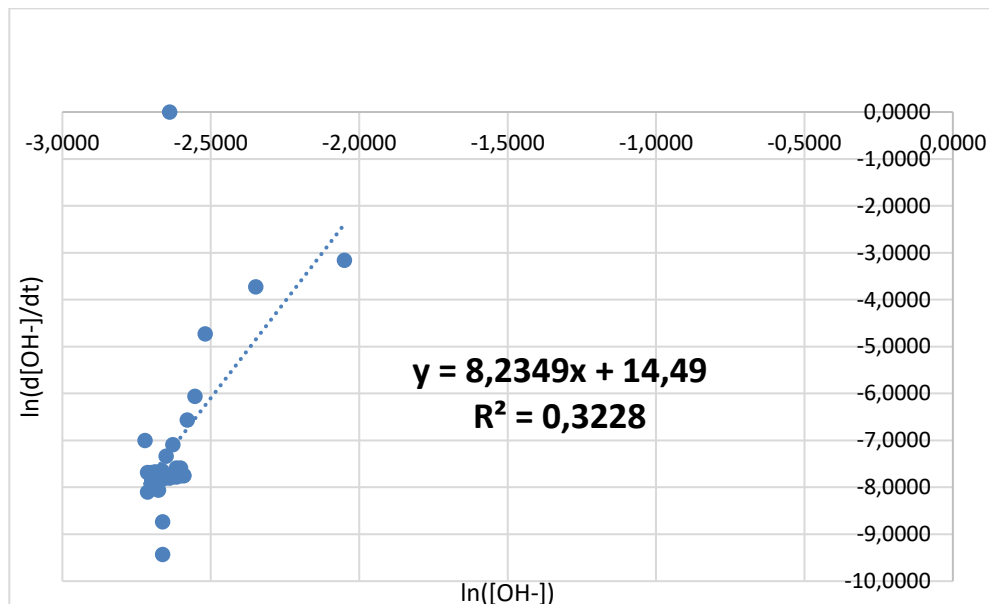
Tempo (min)	pH	pOH	[OH-]	$\frac{dC_{NaOH}}{dt}$	$\ln\left(\frac{dC_{NaOH}}{dt}\right)$	$\ln(C_{NaOH})$
0	13,110	0,89	0,1288	-0,0425	-3,1581	-2,0493
1	12,980	1,02	0,0955	-0,0241	-3,7237	-2,3486
2	12,906	1,094	0,0805	-0,0088	-4,7276	-2,5190
3	12,891	1,109	0,0778	-0,0023	-6,0576	-2,5536
4	12,880	1,12	0,0759	-0,0014	-6,5662	-2,5789
5	12,875	1,125	0,0750	-0,0004	-7,7421	-2,5904
6	12,875	1,125	0,0750	-0,0004	-7,7536	-2,5904
7	12,870	1,13	0,0741	-0,0004	-7,7536	-2,6019
8	12,870	1,13	0,0741	-0,0005	-7,5839	-2,6019
9	12,864	1,136	0,0731	-0,0005	-7,5839	-2,6157
10	12,864	1,136	0,0731	-0,0004	-7,7789	-2,6157
11	12,859	1,141	0,0723	-0,0008	-7,0915	-2,6272
12	12,854	1,146	0,0714	-0,0004	-7,7904	-2,6388
13	12,854	1,146	0,0714	0,0000	#NÚM!	-2,6388
14	12,854	1,146	0,0714	-0,0004	-7,8019	-2,6388
15	12,849	1,151	0,0706	-0,0007	-7,3354	-2,6503
16	12,846	1,154	0,0701	-0,0004	-7,8135	-2,6572
17	12,844	1,156	0,0698	-0,0002	-8,7332	-2,6618
18	12,844	1,156	0,0698	-0,0001	-9,4298	-2,6618
19	12,843	1,157	0,0697	-0,0005	-7,6438	-2,6641
20	12,838	1,162	0,0689	-0,0004	-7,8273	-2,6756
21	12,838	1,162	0,0689	-0,0003	-8,0608	-2,6756
22	12,834	1,166	0,0682	-0,0004	-7,8388	-2,6848
23	12,833	1,167	0,0681	-0,0005	-7,6668	-2,6871
24	12,828	1,172	0,0673	-0,0004	-7,8503	-2,6986
25	12,828	1,172	0,0673	0,0000	#NÚM!	-2,6986
26	12,828	1,172	0,0673	0,0000	#NÚM!	-2,6986
27	12,828	1,172	0,0673	-0,0005	-7,6806	-2,6986
28	12,822	1,178	0,0664	-0,0005	-7,6806	-2,7124
29	12,822	1,178	0,0664	0,0000	#NÚM!	-2,7124
30	12,822	1,178	0,0664	0,0000	#NÚM!	-2,7124
31	12,822	1,178	0,0664	0,0000	#NÚM!	-2,7124
32	12,822	1,178	0,0664	-0,0003	-8,0976	-2,7124
33	12,818	1,182	0,0658	-0,0009	-6,9990	-2,7217

Fonte: Autoria própria.

Novamente o mesmo fenômeno foi observado: o acetato de etila foi consumido muito rapidamente pelo hidróxido e a variação do pH foi mínima. Também nestes dados se revelaram os problemas dos cálculos das derivadas, uma vez que por alguns

minutos o pHmetro não foi capaz de medir a variação do pH. O método diferencial foi aplicado no Gráfico 2.

Gráfico 2 – Método diferencial reação 2.



Fonte: Autoria própria.

A partir da reação 2 pouco também pode ser concluído com os gráficos e os mesmos problemas aconteceram. Entretanto, surgiu a hipótese de que toda vez que o hidróxido de sódio estiver em excesso, a variação de pH seria muito pequena e a variação de concentração não seria suficiente para calcular o método diferencial. Neste sentido, optou-se por trocar o reagente em excesso com a proposta de que, ao decorrer da reação, o acetato de etila em excesso consumiria todo o hidróxido de sódio com o passar do tempo e sendo assim, a variação do pH poderia ser mais facilmente observada e o pH tenderia a 7, uma vez que as fontes do ânion hidróxido da reação são exclusivamente o hidróxido de sódio e a água.

5.5.2 Reações com acetato de etila em excesso

A Tabela 10 apresenta as condições operacionais de temperatura e concentrações, e as respectivas diluições utilizadas em cada uma das reações (da 3 a 9).

Tabela 10 – Diluições para as reações com o Acetato de Etila em excesso.

Reação	Concentração NaOH	Volume da Solução Padronizada	Concentração Acetato de Etila	Volume Acetato de Etila PA	Temperatura
03	0,025M	50mL	0,25M	50mL	35°C
04	0,025M	50mL	0,25M	50mL	35°C
05	0,125M	250mL	0,25M	50mL	40°C
06	0,25M	500mL	0,25M	50mL	40°C
07	0,175M	350mL	0,25M	50mL	40°C
08	0,025M	50mL	0,25M	50mL	30°C
09	0,025M	50mL	0,25M	50mL	40°C

Fonte: Autoria própria.

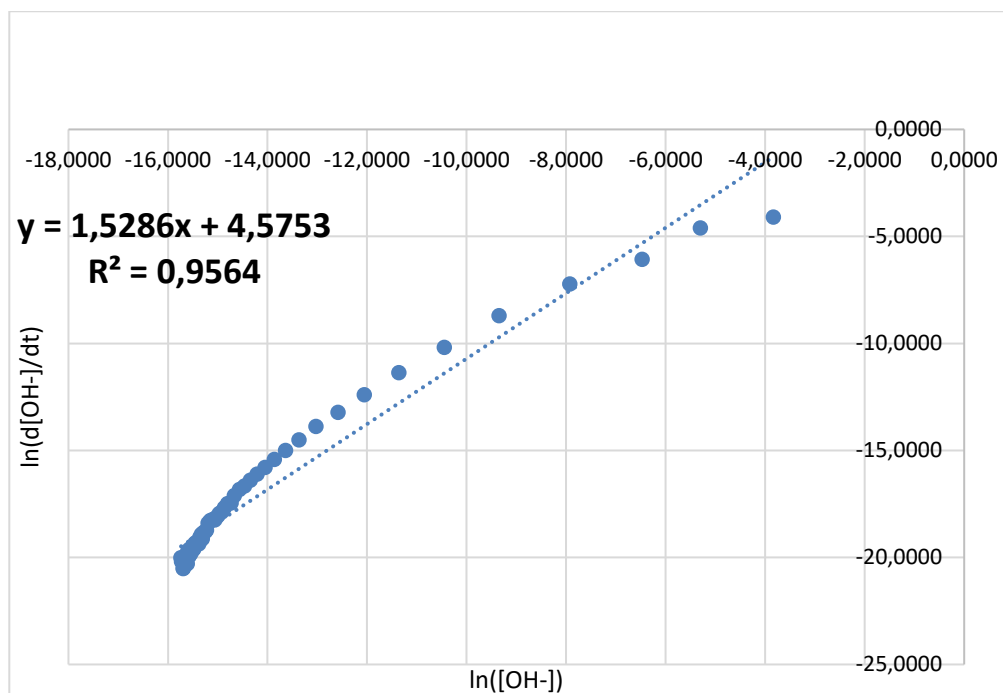
As reações 3 e 4 foram realizadas nas mesmas condições (réplica) com a intenção de validar a precisão do reator e assim como os resultados se mostraram muito próximos como será discutido a seguir, todas as outras foram feitas apenas uma vez. Nota-se que agora o principal fenômeno a ser observado é uma maior variação do pH com relação ao tempo e valores mais condizentes com o esperado.

5.5.2.1 Reações 3 e 4

As tabelas com os dados obtidos das reações 3 e 4 estão presentes no Apêndice A e B respectivamente.

A partir dos dados apresentados nas tabelas do Apêndice A e B, plotaram-se os Gráficos 3 e 4 aplicando o método diferencial:

Gráfico 3 – Método diferencial reação 3.

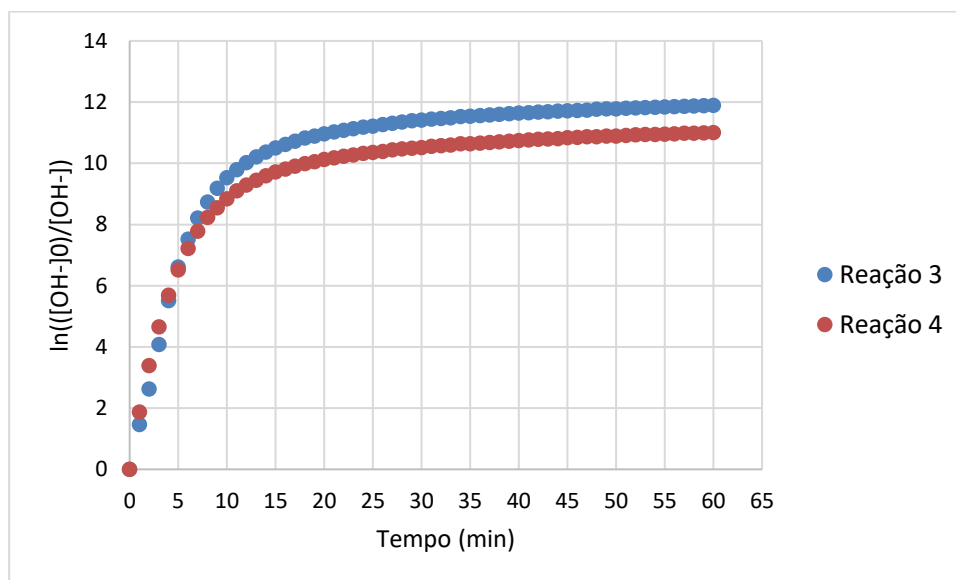


Como pode ser observado, ambas as reações apresentaram resultados próximos, com uma ordem de 1,52 e 1,61, validando assim a precisão do reator e descartando a necessidade de novas duplicatas.

Todavia também é notório que estes valores ainda estão aquém do esperado (ordem=1) como Krüger (2013) afirma e além disso verifica-se uma dispersão dos pontos que deveriam se comportar como uma reta e estão dispersos como uma parábola. Dentre algumas hipóteses, decidiu-se aplicar o método integral para observar o comportamento da reação sob outra ótica. Para aplicar este método Fogler (2006) explicita que são necessários novos cálculos de $\frac{[OH^-]_0}{[OH^-]}$ e $\ln\left(\frac{[OH^-]_0}{[OH^-]}\right)$ de acordo com o item 3.7.2 da referência bibliográfica. Os valores para que os gráficos possam ser plotados estão no Apêndice C.

Em sequência de acordo com o método integral devemos plotar o $\ln\left(\frac{[OH^-]_0}{[OH^-]}\right)$ contra o tempo como está no Gráfico 5:

Gráfico 5 – Método integral das reações 3 e 4 para 60 minutos.



Fonte: Autoria própria.

De acordo com o método integral, assim como no método diferencial, o gráfico deve apresentar um comportamento linear, uma vez que provém de uma linearização logarítmica como Fogler (2006) afirma em sua obra. Contudo, ao observar o Gráfico

5 com mais cuidado, nota-se que até um dado momento ele apresenta um comportamento linear para ambas as reações. Isso mostra que em algum momento da reação algum fator começou a intervir e divergir os resultados do esperado.

A dispersão dos pontos apresenta comportamento linear até aproximadamente o minuto 7 e ao analisar os dados com muito cuidado notou-se um fator agravante que até então não se tinha levado em consideração: a concentração do ânion hidróxido e a dissociação iônica da água. Sabe-se que a concentração do OH^- de origem da dissociação da água é de ordem de 10^{-7}M como Atkins (2006) define em sua obra e neste sentido, concentrações próximas a este valor podem fazer com que a própria água que o solvente das duas soluções forneça hidróxido para a reação e influencie negativamente. Interessantemente foram analisados os valores de concentração do OH^- que até então acreditou-se que só era fornecido pelo hidróxido de sódio e constatou-se que no minuto 12 ambas as reações apresentaram a mesma ordem de grandeza de concentração da dissociação da água e a partir do minuto 7 para a reação 3 e do minuto 6 para a reação 4 a ordem se mostrou apenas 10 vezes maior, isto é 10^{-6} . A Tabela 11 traz os valores para melhor visualização:

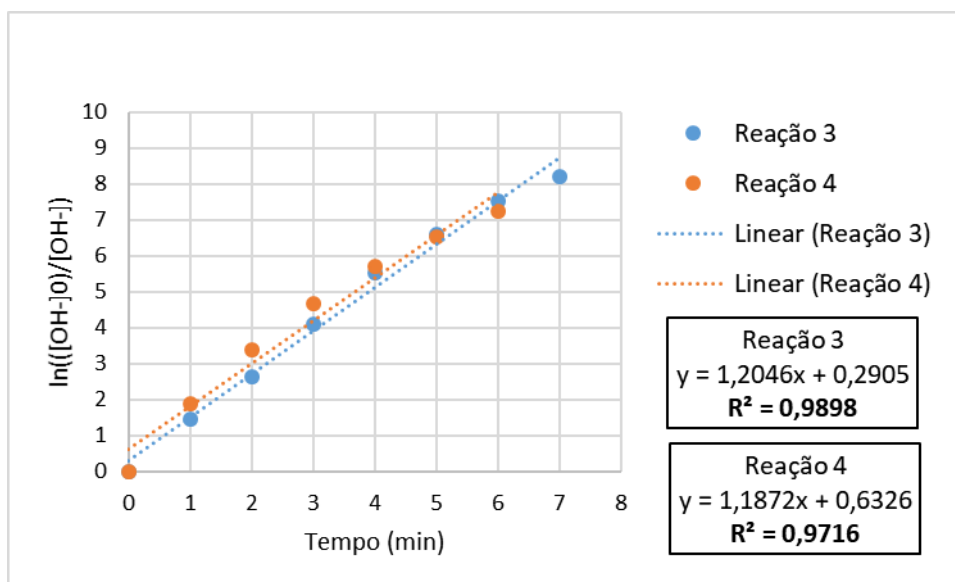
Tabela 11 – Valores de concentração contra o tempo das reações 3 e 4.

Tempo (min)	Reação 3 $[\text{OH}^-]$	Reação 4 $[\text{OH}^-]$
0	0,021577	0,010351
1	0,004977	0,001585
2	0,001552	0,000347
3	0,000362	9,82E-05
4	8,71E-05	3,5E-05
5	2,9E-05	1,53E-05
6	1,17E-05	7,55E-06
7	5,81E-06	4,29E-06
8	3,44E-06	2,75E-06
9	2,2E-06	2E-06
10	1,57E-06	1,5E-06
11	1,2E-06	1,16E-06
12	9,53E-07	9,57E-07

Fonte: Autoria própria.

Para comprovar essa hipótese foram plotados dois gráficos. Um deles com a concentração de OH^- até o último ponto na ordem de 10^{-5} e outro até o primeiro ponto com a ordem de 10^{-6} . Segue o Gráfico 6 até o primeiro ponto de ordem 10^{-6} :

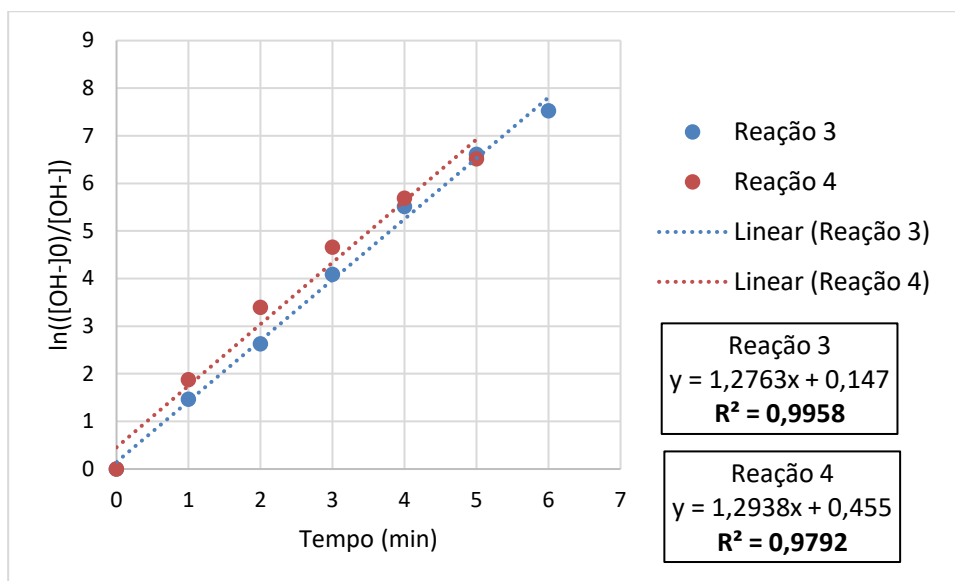
Gráfico 6 – Método integral até o primeiro ponto de concentração de ordem 10^{-6} .



Fonte: Autoria própria.

Fogler (2006) revela que no método integral, o valor de R^2 deve ao máximo se aproximar de 1 e ao analisar os valores desta grandeza observam-se valores de 0,9898 e 0,9716. São valores insatisfatórios porém quando foi plotado o gráfico até o último ponto em que a ordem de concentração da hidróxido é 10^{-5} observou-se um melhor comportamento. Segue o Gráfico 7:

Gráfico 7 – Método integral até o último ponto de concentração de ordem 10^{-5} .



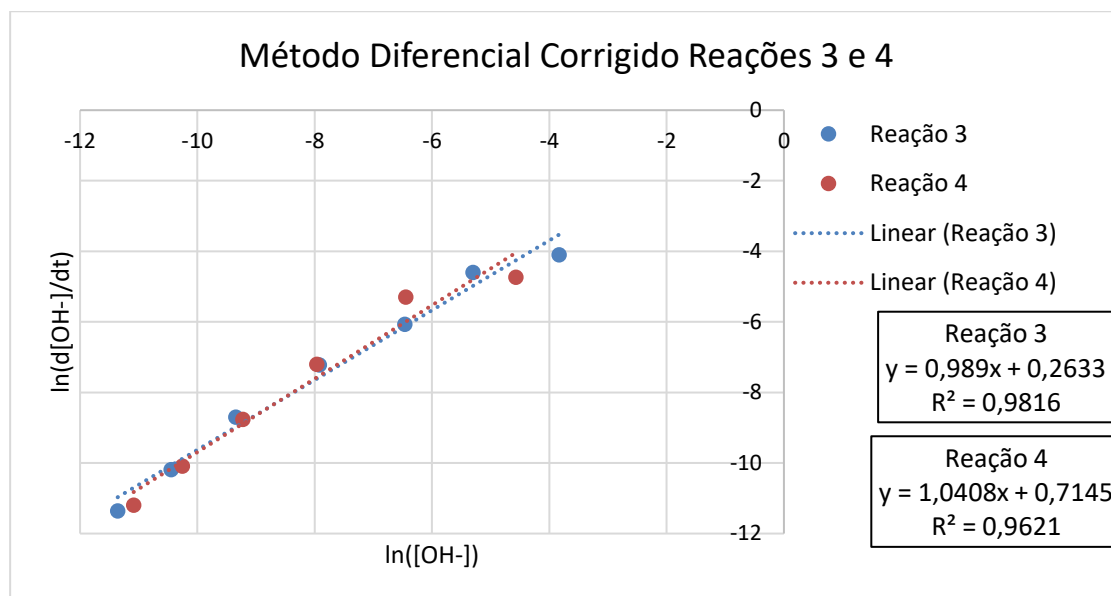
Fonte: Autoria própria.

Agora com uma concentração 100 vezes maior que a da dissociação da água (10^{-7}) nota-se um valor mais próximo de 1 de R^2 para ambas as retas e assim implicando em uma menor influência do solvente das soluções na reação entre os reagentes. Além disso é importante ressaltar que o método integral referente a reações de ordem 1 para ambas as reações se mostrou válido uma vez que obtiveram-se melhores valores de R^2 e a aproximação linear foi satisfatória.

A partir deste momento, esta nova consideração foi aplicada a todas as outras práticas, ou seja, considerar a reação até o último ponto de concentração de ordem 10^{-5} e em sequência aplicar o método diferencial para obter a ordem da reação.

Neste sentido, o método diferencial foi novamente aplicado para as reações 3 e 4 com essa consideração e desta vez valores mais próximos ao esperado foram observados como o Gráfico 8 nos mostra:

Gráfico 8 – Método diferencial corrigido reações 3 e 4.



Fonte: Autoria própria.

Aqui tem-se os primeiros valores conclusivos que validam este trabalho. Para a reação 3, $\alpha=0,989$, e para a reação 4, $\alpha=1,04$. Em sequência a reações 5, 6 e 7 respeitando as mesmas condições de temperatura e consideradas até o último ponto de concentração de ordem 10^{-5} .

5.5.2.2 Reação 5

Segue a Tabela 12 com os dados reacionais:

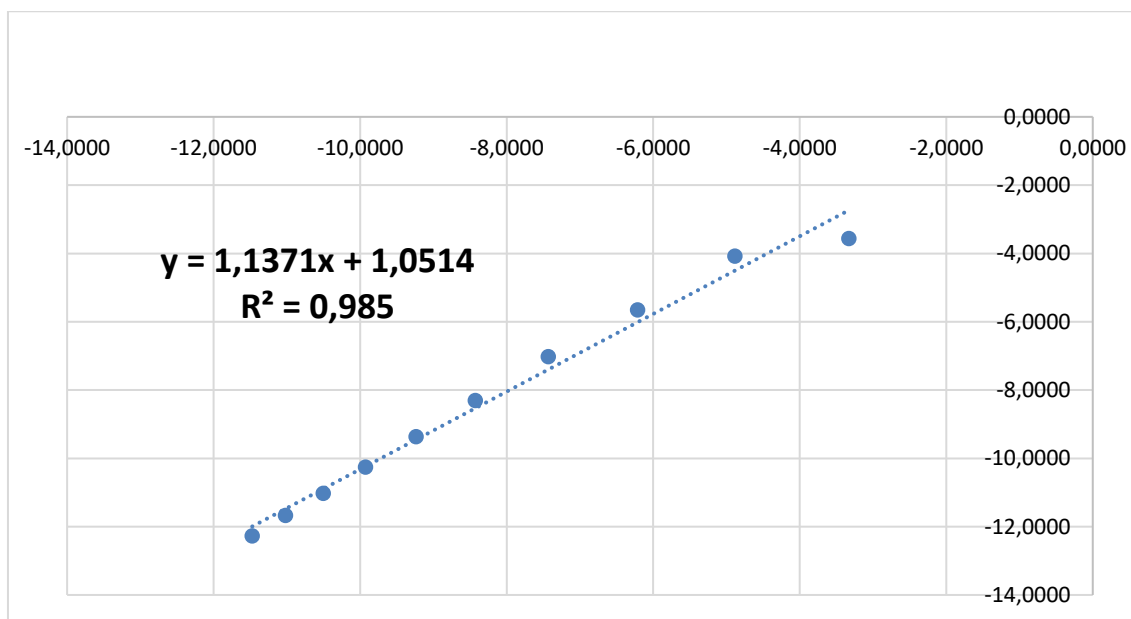
Tabela 12 – Dados reacionais reação 5.

Tempo (min)	pH	pOH	[OH ⁻]	$\frac{dC_{NaOH}}{dt}$	$\ln\left(\frac{dC_{NaOH}}{dt}\right)$	$\ln(C_{NaOH})$
0	12,554	1,446	0,03580964	-0,02824	-3,5670	-3,3295
1	11,879	2,121	0,00756833	-0,0169	-4,0804	-4,8838
2	11,302	2,698	0,00200447	-0,00349	-5,6579	-6,2124
3	10,773	3,227	0,00059293	-8,93E-04	-7,0214	-7,4304
4	10,341	3,659	0,00021928	-2,48E-04	-8,3037	-8,4252
5	9,99	4,01	9,7724E-05	-8,52E-05	-9,3704	-9,2334
6	9,689	4,311	4,8865E-05	-3,51E-05	-10,2567	-9,9264
7	9,439	4,561	2,7479E-05	-1,62E-05	-11,0287	-10,5021
8	9,215	4,785	1,6406E-05	-8,54E-06	-11,6708	-11,0179
9	9,017	4,983	1,0399E-05	-4,70E-06	-12,2689	-11,4738
10	8,846	5,154	7,0146E-06	-2,74E-06	-12,8078	-11,8675

Fonte: Autoria própria.

Com a condição da concentração de OH⁻, a reação foi observada até o primeiro ponto de ordem de grandeza de 10⁻⁶, porém o gráfico plotado foi até o último ponto de ordem 10⁻⁵. Segue o Gráfico 9 com o método diferencial aplicado:

Gráfico 9 – Método diferencial reação 5.



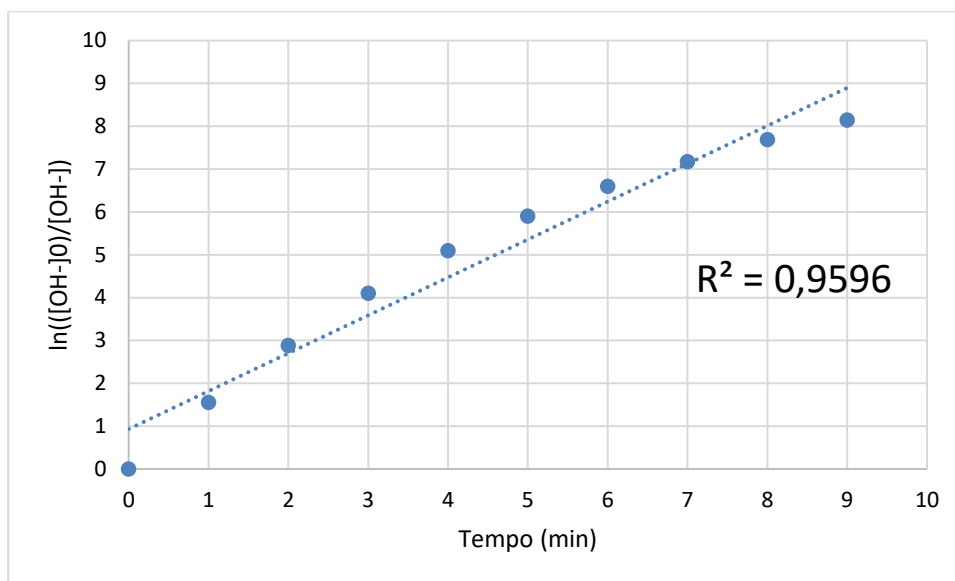
Fonte: Autoria própria.

A ordem de reação $\alpha=1,13$ foi obtida e o Método integral foi aplicado para validação do método diferencial. Segue a Tabela 13 com os valores calculados para utilização do método integral e o Gráfico 10:

Tabela 13 – Dados para cálculo método integral da reação 5

Tempo (min)	$\frac{[OH^-]_0}{[OH^-]}$	$\ln\left(\frac{[OH^-]_0}{[OH^-]}\right)$
0	1	0
1	4,731513	1,554245
2	17,86488	2,882837
3	60,39486	4,100904
4	163,3052	5,095621
5	366,4376	5,903828
6	732,8245	6,596906
7	1303,167	7,172553
8	2182,73	7,688332
9	3443,499	8,144243
10	5105,05	8,537986

Fonte: Autoria própria.

Gráfico 10 – Método integral da reação 5

Fonte: Autoria própria

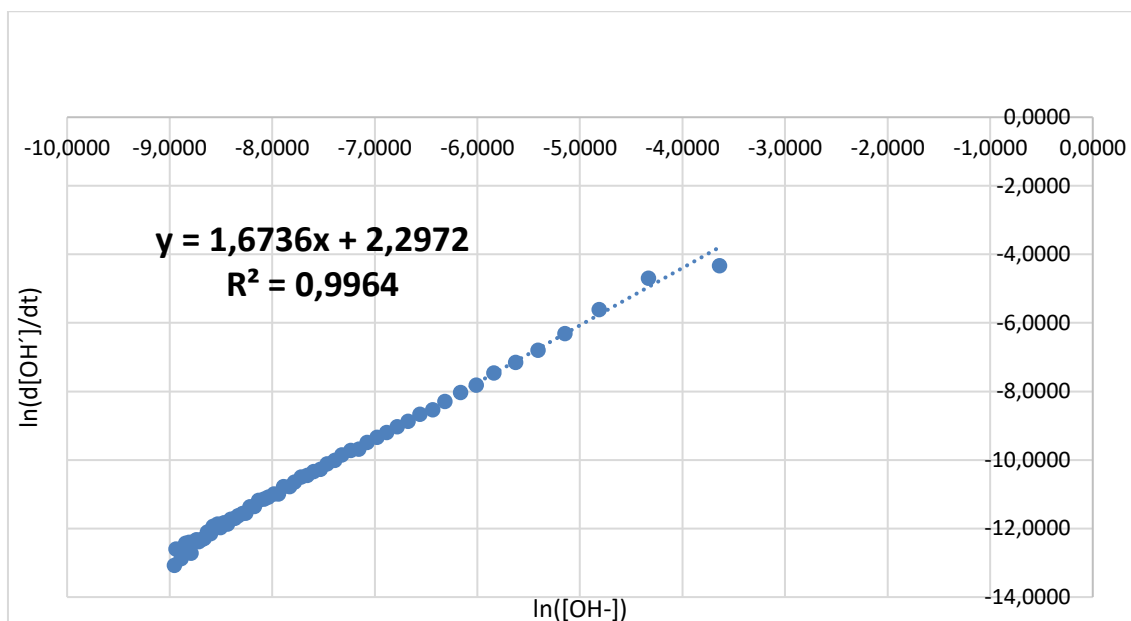
Nesta reação observou-se um erro maior em comparação as outras, possivelmente por erros experimentais ou de calibração do pHmetro. Mesmo com uma qualidade de valor de R^2 inferior, o método integral comprova que é uma reação de primeira ordem.

5.5.2.3 Reação 6

Nesta reação, optou-se por validar a condição do método diferencial em que um dos reagentes deve estar em excesso. Neste sentido, realizou-se essa reação em concentrações iguais como dito na Tabela 10 e desta vez por 60 minutos a fim de observar como a reação acontecia. Os dados reacionais obtidos estão presentes no Apêndice D.

Segue o Gráfico 11 comprovando a condição do método diferencial que um dos reagentes deve estar em excesso para que se consiga calcular a ordem da reação:

Gráfico 11 – Método diferencial da reação 6



Fonte: Autoria própria.

Pelos reagentes estarem em concentrações iguais, o método diferencial e por consequência o gráfico, se tornaram inconclusivo.

5.5.2.4 Reação 7

Nesta reação optaram-se por concentrações com o acetato ainda em excesso porém mais próximas. A motivação implica no fato de que a concentração de hidróxido levaria mais tempo para atingir a condição estabelecida da ordem de 10^{-5} . E foi o que aconteceu como a Tabela 14 explicita:

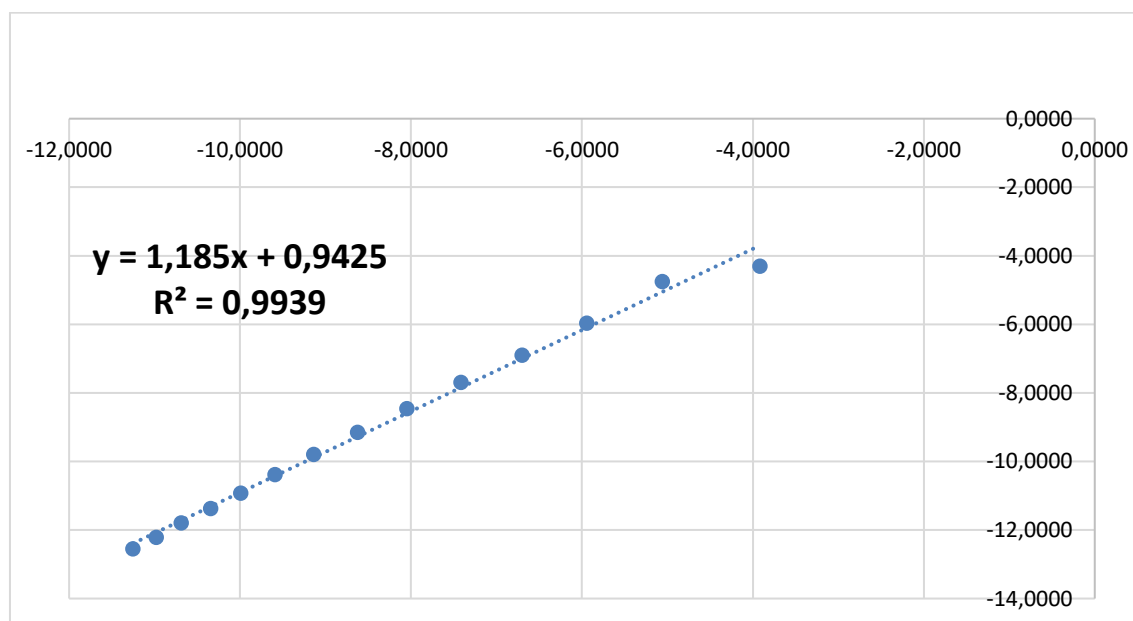
Tabela 14 – Dados reacionais reação 7.

Tempo (min)	pH	pOH	[OH-]	$\frac{dC_{NaOH}}{dt}$	$\ln\left(\frac{dC_{NaOH}}{dt}\right)$	$\ln(C_{NaOH})$
0	12,3	1,7	0,01995262	-0,01358	-4,2992	-3,9144
1	11,804	2,196	0,00636796	-8,66E-03	-4,7490	-5,0565
2	11,42	2,58	0,00263027	-2,57E-03	-5,9638	-5,9407
3	11,091	2,909	0,0012331	-1,01E-03	-6,8978	-6,6982
4	10,781	3,219	0,00060395	-4,56E-04	-7,6925	-7,4120
5	10,506	3,494	0,00032063	-2,12E-04	-8,4588	-8,0452
6	10,255	3,745	0,00017989	-1,06E-04	-9,1475	-8,6232
7	10,032	3,968	0,00010765	-5,57E-05	-9,7947	-9,1367
8	9,835	4,165	6,8391E-05	-3,09E-05	-10,3859	-9,5903
9	9,662	4,338	4,592E-05	-1,81E-05	-10,9201	-9,9886
10	9,508	4,492	3,2211E-05	-1,15E-05	-11,3704	-10,3432
11	9,359	4,641	2,2856E-05	-7,57E-06	-11,7907	-10,6863
12	9,232	4,768	1,7061E-05	-4,94E-06	-12,2177	-10,9787
13	9,113	4,887	1,2972E-05	-3,54E-06	-12,5508	-11,2527
14	8,999	5,001	9,977E-06	-2,60E-06	-12,8582	-11,5152

Fonte: Autoria própria.

Segue o Gráfico 12 com os valores calculados para o método diferencial:

Gráfico 12 – Método diferencial reação 7.



Fonte: Autoria própria.

Com essa reação se evidenciou que quanto menor a razão de concentração entre os reagentes, isto é, quanto mais próximas elas forem mesmo que uma em excesso, o erro quanto a obtenção da ordem de reação é maior. Isso fica claro se o valor das reações 3 e 4 forem comparados com o obtido na reação 7: 0,989 e 1,04 contra 1,18 da reação 7. A razão entre os reagentes na reação 3 e 4 é de 1:10, ou seja, 10 vezes mais concentrados, já para a reação é de 1:1,4.

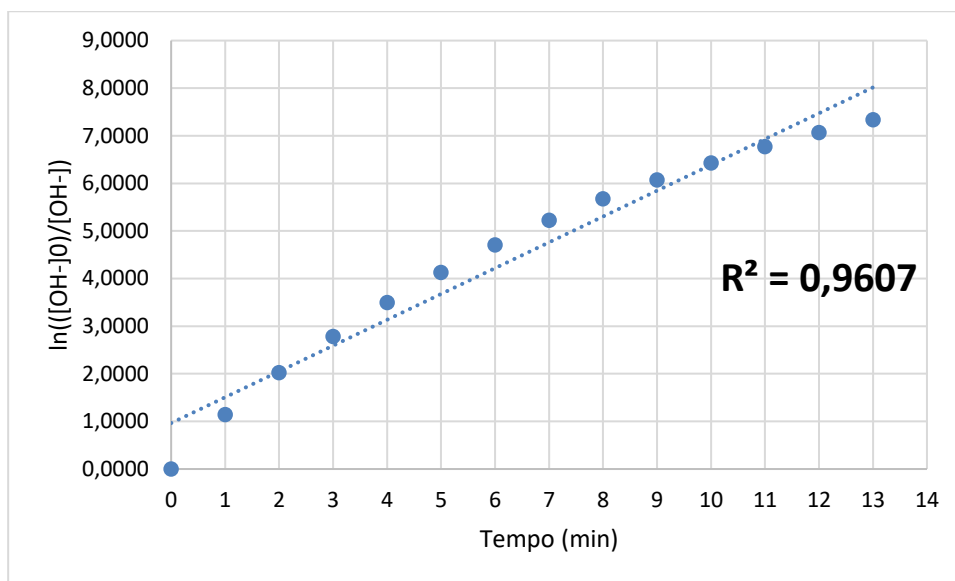
Para validação dos métodos diferencial da equação 7, os valores para plotagem do método integral foram calculados na Tabela 15 e plotados no Gráfico 13 do método integral da reação 7.

Tabela 15 – Dados para cálculo do método integral.

Tempo (min)	$\frac{[OH^-]_0}{[OH^-]}$	$\ln\left(\frac{[OH^-]_0}{[OH^-]}\right)$
0	1,0000	0,0000
1	3,1333	1,1421
2	7,5858	2,0263
3	16,1808	2,7838
4	33,0370	3,4976
5	62,2300	4,1308
6	110,9175	4,7088
7	185,3532	5,2223
8	291,7427	5,6759
9	434,5102	6,0742
10	619,4411	6,4288
11	872,9714	6,7719
12	1169,4994	7,0643
13	1538,1546	7,3383
14	1999,8619	7,6008
15	2570,3958	7,8518
16	3198,8951	8,0706
17	3935,5008	8,2778
18	4786,3009	8,4735
19	5847,9008	8,6738
20	6683,4392	8,8074

Fonte: Autoria própria.

Gráfico 13 – Método integral reação 7.



Fonte: Autoria própria.

Neste caso novamente se observa que a reação é de primeira ordem, porém aqui também se comprova que quanto menor for a diferença entre os reagentes, maior é o erro associado uma vez que o R^2 obtido foi pior quando comparado aos casos que a diferença entre os reagentes era maior.

5.5.3 Obtenção dos parâmetros de Arrhenius

Dando sequência ao proposto, as reações 8 e 9 são réplicas das reações 3 e 4 com a variação de temperatura para que seja possível calcular os parâmetros de Arrhenius como foi proposto por este trabalho. Isso se faz necessário pois de acordo com o item 3.3 na página 8 são necessárias diferentes temperaturas para que se possa plotar os gráficos. A reação 8 foi realizada a 30°C, a reação 9 a 40°C e as reações 3 e 4 a 35°C como dito anteriormente. Neste sentido, seguem as Tabelas 16 e 17 com os dados reacionais das reações 8 e 9 juntamente com os Gráficos 14 e 15 do método diferencial e suas equações para obterem-se os valores de k .

Tabela 16 – Dados da reação 8.

Tempo (min)	pH	pOH	[OH-]	$\frac{dC_{NaOH}}{dt}$	$\ln\left(\frac{dC_{NaOH}}{dt}\right)$	$\ln(C_{NaOH})$
0	11,557	2,443	0,00360579	-0,00243	-6,0199	-5,6252
1	11,07	2,93	0,0011749	-0,00161	-6,4315	-6,7466
2	10,579	3,421	0,00037931	-5,19E-04	-7,5632	-7,8771
3	10,135	3,865	0,00013646	-1,62E-04	-8,7308	-8,8995
4	9,75	4,25	5,6234E-05	-5,49E-05	-9,8101	-9,7860
5	9,426	4,574	2,6669E-05	-2,13E-05	-10,7586	-10,5320
6	9,137	4,863	1,3709E-05	-9,46E-06	-11,5682	-11,1975
7	8,889	5,111	7,7446E-06	-4,55E-06	-12,3009	-11,7685

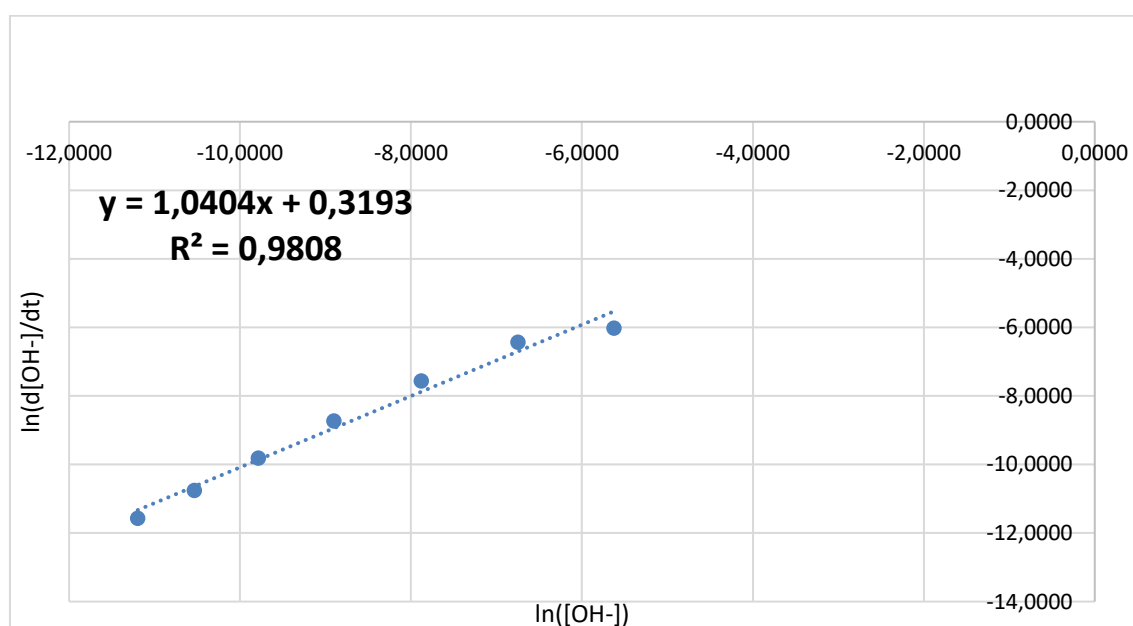
Fonte: Autoria própria.

Tabela 17 – Dados da reação 9.

Tempo (min)	pH	pOH	[OH-]	$\frac{dC_{NaOH}}{dt}$	$\ln\left(\frac{dC_{NaOH}}{dt}\right)$	$\ln(C_{NaOH})$
0	11,301	2,699	0,00199986	-0,0017	-6,3771	-6,2147
1	10,474	3,526	0,00029785	-9,77E-04	-6,9311	-8,1189
2	9,663	4,337	4,6026E-05	-1,43E-04	-8,8497	-9,9863
3	9,042	4,958	1,1015E-05	-2,11E-05	-10,7663	-11,4162
4	8,583	5,417	3,8282E-06	-4,61E-06	-12,2868	-12,4731

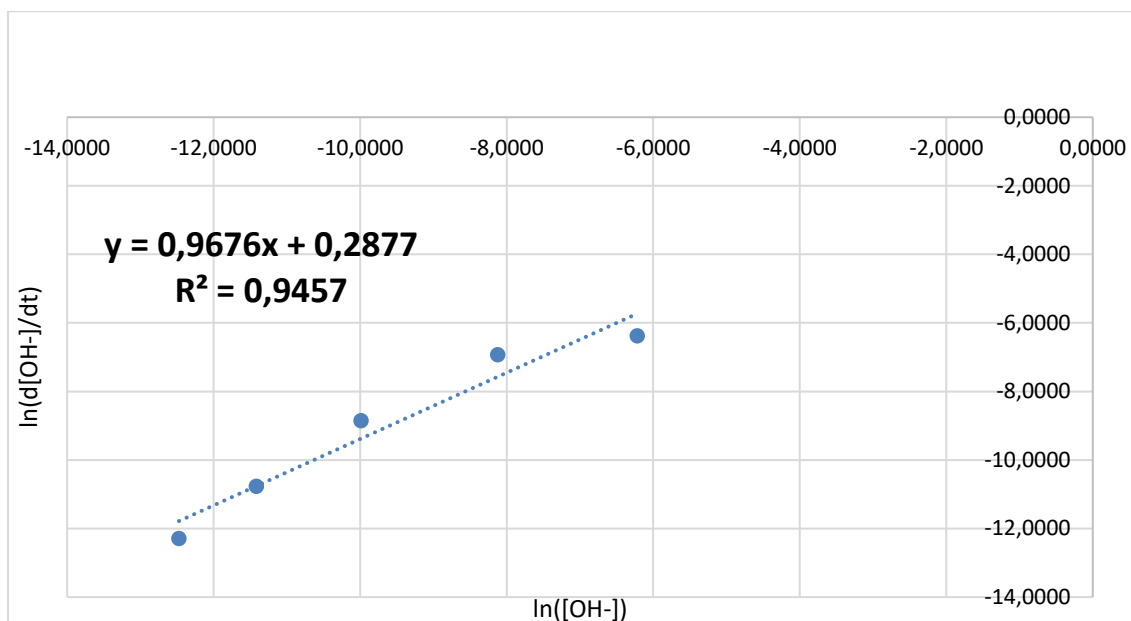
Fonte: Autoria própria.

Gráfico 14 – Método diferencial da reação 8



Fonte: Autoria própria.

Gráfico 15 – Método diferencial da reação 9.



Fonte: Autoria própria.

De acordo com o item 3.3 do referencial bibliográfico, o coeficiente linear das equações de retas obtidos é igual a $\ln(K)$ que também é usado na equação 8 da página 9 para a obtenção dos parâmetros de Arrhenius. Os valores referentes às reações 3 e 4 serão uma média aritmética entre eles. Para melhor visualização, seguem as equações das retas do método diferencial e as temperaturas de cada uma das reações:

$$\text{Reação 3} \rightarrow 0,989x + 0,2633 \text{ (35}^\circ\text{C)}$$

$$\text{Reação 4} \rightarrow 1,0408x + 0,7145 \text{ (35}^\circ\text{C)}$$

$$\text{Reação 8} \rightarrow 1,0404x + 0,3193 \text{ (30}^\circ\text{C)}$$

$$\text{Reação 9} \rightarrow 0,9676x + 0,2877 \text{ (40}^\circ\text{C)}$$

Com essas equações explicitadas, segue a Tabela 18 com os valores necessários para os cálculos dos parâmetros:

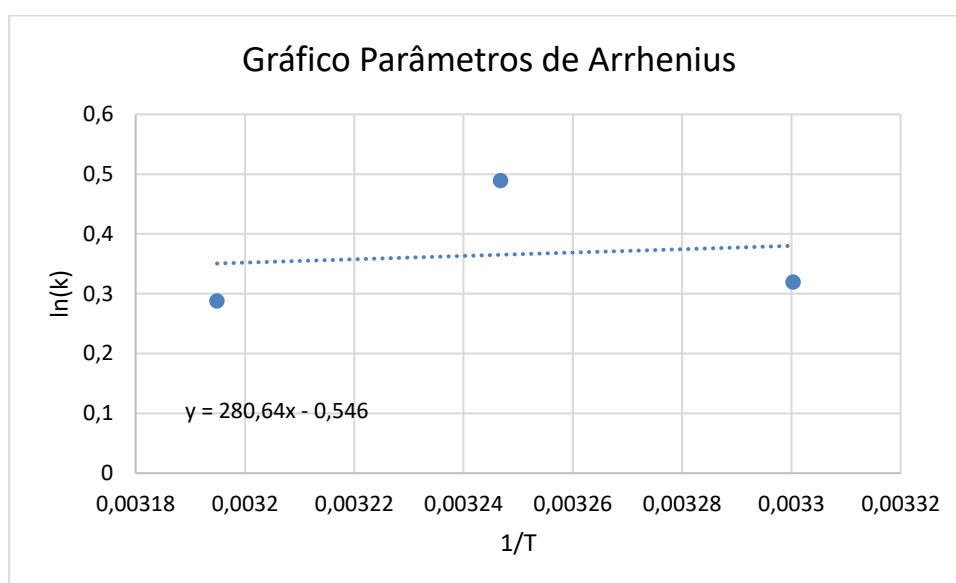
Tabela 18 – Dados de cálculo parâmetros de Arrhenius.

Reação	$\ln K$	$\frac{1}{T}$
3 e 4	0,4889	0,003247
8	0,3193	0,0033
9	0,2877	0,003195

Fonte: Autoria própria.

Em sequência, segue o Gráfico 16 com estes valores plotados:

Gráfico 16 – Obtenção parâmetros de Arrhenius.



Fonte: Autoria própria.

A partir da equação $y=280,64x-0,546$ e da equação 8 da página 9 podem-se calcular o fator de frequência A e a energia de ativação como as passagens matemáticas a seguir:

Fator de Frequência (A):

$$-0,546 = \ln A$$

$$A = e^{-0,546}$$

$$A = 0,5792 \text{ s}^{-1}$$

Energia de Ativação (E_a):

$$-\frac{E_a}{R} = 280,64$$

$$E_a = -280,64 \cdot R$$

$$E_a = -280,64 \cdot 8,31 \frac{J}{mol}$$

$$E_a = -2,33 \frac{kJ}{mol}$$

Neste sentido, de acordo com Fogler (2006), sabe-se que o fator de Frequência A é a constante de proporcionalidade entre a concentração dos reagentes e a velocidade com que as moléculas e como observado assumiu o valor de $0,5792 \text{ s}^{-1}$. Além disso, calculou-se a energia cinética necessária para que uma colisão entre duas moléculas seja efetiva e promova uma reação química, isto é, a energia de ativação (E_a) e o valor obtido foi de: $-2,33 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

6 CONCLUSÃO

Este trabalho alcançou conclusões quanto as nuances da reação de saponificação do Acetato de Etila em diversas condições. É notório dizer também que os objetivos planejados para este trabalho foram alcançados. O protótipo do reator se mostrou válido e com o controle de temperatura e agitação operantes. O método diferencial foi aplicado e posteriormente validado pelo método integral.

Um ponto muito importante que se concluiu durante os experimentos foi a questão da influência da dissociação espontânea da água na reação. Constatou-se através do método integral que concentrações de ordem menores que 10^{-5} podem influenciar na reação de saponificação uma vez que a água começa a fornecer o íon hidróxido para a reação juntamente com os íons fornecidos pelo hidróxido de sódio já dissociado como forte eletrólito. Isso acarretou num primeiro momento certa dúvida quanto as outras variáveis do trabalho, mas ao constatar esta influência, todos os outros resultados se mostraram mais próximos do esperado.

Outra constatação crucial para este trabalho foi quanto a razão de concentração entre os reagentes. Observou-se que quanto maior for a diferença entre os reagentes, ou seja, um é muito mais concentrado que o outro, o erro é menor. Já o contrário, isto é, o reagente em excesso está ligeiramente mais concentrado em comparação ao outro o erro é maior. Isso pode ser observado se compararmos as reações 3 e 4 com a reação 7. Enquanto a razão entre os reagentes na reação 3 e 4 é de 1:10 a razão na reação 7 é de 1:1,42 e foram obtidos valores de 0,989 e 1,04 para as reações 3 e 4 e 1,18 para a reação 7. Fica claro então que de acordo com o método utilizado neste trabalho, quanto maior a diferenças entre os reagentes, melhores são os valores calculados pelo método diferencial.

Por fim vale lembrar a principal motivação deste trabalho: construir um módulo didático que possa ser usado na disciplina de Laboratório de Engenharia Química 3 pelos alunos do curso de Engenharia Química da UTFPR-PG. Este objetivo foi cumprido e agora os alunos do curso poderão realizar esta prática com um protótipo muito mais preciso e com um controle refinado de suas variáveis.

7 REFERÊNCIAS

ATIKINS, P. W.; JONES, Loretta (Autor). **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3. ed. Porto Alegre, RS: Bookman, 2006. 965 p.

ATKINS, P. W.; PAULA, Julio de. **Físico-química**. 9. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2012. V2.

BATALHA, K.C.; SILVA, G.K.M.; Raiol, T.S.; CARDOSO Filho, J.C.A. **Cinética Química Da Reação De Saponificação Do Acetato De Etila Através De Medidas De Ph**. Disponível em <
http://www.abq.org.br/cbq/trabalhos_aceitos_detalhes,12394.html> Acesso em: 25 nov. 2017.

CREMASCO; M. A.; **Vale a pena estudar Engenharia Química**. Editora Edgard Blücher – SP, 2005. 137 p.

DANIELS, F.; WILLIAMS, J. W.; BENDER, P.; ALBERTY, R. A.; CORNWELL, C. D.; HARRIMAN, J. E. **Experimental Physical Chemistry**, McGraw-Hill, 1970.

FERNANDES DE VASCONCELOS, S.; AZEVEDO MISAEL, C. G.; VASCONCELOS FERNANDES, C.; FERREIRA CHAVES, F. J.; SOUZA BATISTA SANTOS, J.; ANDRADE CAVALCANTE, J. N. **Obtenção e análise dos dados cinéticos da reação de saponificação do Acetato de Etila em um reator Batelada agitado**, *Blucher Chemistry Proceedings*, Campina Grande, v. 3, n. 1, 2015.

FOGLER, H. Scott. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009. 853 p.

FOGLER, H. Scott. **Elements of chemical reaction engineering**. 4. ed. Upper Saddle River, N. J.: Prentice Hall, 2006. 1080 p.

KOTZ/TREICHEL. **Química e Reação Química**. Vol. 2. Ed LTC. 3º ed: 1996

KRÜGER, Adolfo Guilherme; REIS, Camila dos Santos; POSTAL, Kahoana. **Cinética da saponificação do Acetato de Etila - Determinação da constante de velocidade da reação**, Universidade Federal do Paraná. Curitiba: 2013.

LEVENSPIEL, Octave. **Engenharia das reações químicas**. 3 ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 2000. 563 p.

SCHMAL, Martin. **Cinética e reatores aplicação na engenharia química**: teoria e exercícios. Rio de Janeiro: Synergia, 2010. 572 p.

SOLOMONS, T. W. Graham; FRYHLE, Craig. B. **Organic Chemistry**, 9^a ed. Editora Wiley. Nova Iorque: 2008.

APÊNDICE A – Tabela dados reação 3.

Tempo (min)	pH	pOH	[OH-]	$\frac{dC_{NaOH}}{dt}$	$\ln\left(\frac{dC_{NaOH}}{dt}\right)$	$\ln(C_{NaOH})$
0	12,334	1,666	0,02157744	-0,0166	-4,0984	-3,8361
1	11,697	2,303	0,00497737	-0,01001	-4,6042	-5,3029
2	11,191	2,809	0,00155239	-0,00231	-6,0705	-6,4680
3	10,559	3,441	0,00036224	-7,33E-04	-7,2188	-7,9232
4	9,94	4,06	8,7096E-05	-1,67E-04	-8,6999	-9,3485
5	9,463	4,537	2,904E-05	-3,77E-05	-10,1855	-10,4468
6	9,067	4,933	1,1668E-05	-1,16E-05	-11,3631	-11,3587
7	8,764	5,236	5,8076E-06	-4,11E-06	-12,4015	-12,0563
8	8,537	5,463	3,4435E-06	-1,80E-06	-13,2264	-12,5790
9	8,343	5,657	2,2029E-06	-9,38E-07	-13,8791	-13,0257
10	8,195	5,805	1,5668E-06	-5,03E-07	-14,5025	-13,3665
11	8,078	5,922	1,1967E-06	-3,07E-07	-14,9965	-13,6359
12	7,979	6,021	9,528E-07	-2,01E-07	-15,4189	-13,8639
13	7,9	6,1	7,9433E-07	-1,38E-07	-15,7934	-14,0458
14	7,83	6,17	6,7608E-07	-1,01E-07	-16,1044	-14,2070
15	7,772	6,228	5,9156E-07	-7,56E-08	-16,3973	-14,3405
16	7,72	6,28	5,2481E-07	-5,81E-08	-16,6609	-14,4602
17	7,677	6,323	4,7534E-07	-4,91E-08	-16,8291	-14,5592
18	7,63	6,37	4,2658E-07	-3,72E-08	-17,1060	-14,6675
19	7,603	6,397	4,0087E-07	-2,62E-08	-17,4562	-14,7296
20	7,573	6,427	3,7411E-07	-2,55E-08	-17,4861	-14,7987
21	7,544	6,456	3,4995E-07	-2,11E-08	-17,6736	-14,8655
22	7,521	6,479	3,3189E-07	-1,72E-08	-17,8771	-14,9184
23	7,499	6,501	3,155E-07	-1,60E-08	-17,9514	-14,9691
24	7,477	6,523	2,9992E-07	-1,35E-08	-18,1170	-15,0198
25	7,46	6,54	2,884E-07	-1,19E-08	-18,2443	-15,0589
26	7,441	6,559	2,7606E-07	-1,21E-08	-18,2316	-15,1027
27	7,422	6,578	2,6424E-07	-1,16E-08	-18,2754	-15,1464
28	7,403	6,597	2,5293E-07	-1,02E-08	-18,3980	-15,1902
29	7,387	6,613	2,4378E-07	-7,35E-09	-18,7287	-15,2270
30	7,377	6,623	2,3823E-07	-6,82E-09	-18,8036	-15,2500
31	7,362	6,638	2,3014E-07	-6,66E-09	-18,8267	-15,2846
32	7,352	6,648	2,2491E-07	-4,93E-09	-19,1288	-15,3076
33	7,343	6,657	2,2029E-07	-6,05E-09	-18,9239	-15,3283
34	7,328	6,672	2,1281E-07	-5,20E-09	-19,0747	-15,3628
35	7,322	6,678	2,0989E-07	-3,85E-09	-19,3755	-15,3767
36	7,312	6,688	2,0512E-07	-4,26E-09	-19,2738	-15,3997
37	7,304	6,696	2,0137E-07	-3,94E-09	-19,3529	-15,4181
38	7,295	6,705	1,9724E-07	-4,09E-09	-19,3153	-15,4388

Tempo (min)	pH	pOH	[OH ⁻]	$\frac{dC_{NaOH}}{dt}$	$\ln\left(\frac{dC_{NaOH}}{dt}\right)$	$\ln(C_{NaOH})$
39	7,286	6,714	1,932E-07	-4,00E-09	-19,3360	-15,4596
40	7,277	6,723	1,8923E-07	-3,06E-09	-19,6034	-15,4803
41	7,272	6,728	1,8707E-07	-3,00E-09	-19,6242	-15,4918
42	7,263	6,737	1,8323E-07	-3,38E-09	-19,5044	-15,5125
43	7,256	6,744	1,803E-07	-2,70E-09	-19,7294	-15,5286
44	7,25	6,75	1,7783E-07	-2,46E-09	-19,8244	-15,5424
45	7,244	6,756	1,7539E-07	-2,42E-09	-19,8382	-15,5563
46	7,238	6,762	1,7298E-07	-2,19E-09	-19,9379	-15,5701
47	7,233	6,767	1,71E-07	-2,94E-09	-19,6461	-15,5816
48	7,223	6,777	1,6711E-07	-2,71E-09	-19,7255	-15,6046
49	7,219	6,781	1,6558E-07	-1,53E-09	-20,3012	-15,6138
50	7,215	6,785	1,6406E-07	-1,88E-09	-20,0896	-15,6230
51	7,209	6,791	1,6181E-07	-2,24E-09	-19,9188	-15,6369
52	7,203	6,797	1,5959E-07	-1,84E-09	-20,1126	-15,6507
53	7,199	6,801	1,5812E-07	-2,00E-09	-20,0323	-15,6599
54	7,192	6,808	1,556E-07	-1,98E-09	-20,0415	-15,6760
55	7,188	6,812	1,5417E-07	-1,24E-09	-20,5050	-15,6852
56	7,185	6,815	1,5311E-07	-1,23E-09	-20,5142	-15,6921
57	7,181	6,819	1,5171E-07	-1,74E-09	-20,1679	-15,7013
58	7,175	6,825	1,4962E-07	-1,73E-09	-20,1771	-15,7151
59	7,171	6,829	1,4825E-07	-1,70E-09	-20,1909	-15,7244
60	7,165	6,835	1,4622E-07	-2,03E-09	-20,0132	-15,7382

Fonte: Autoria própria.

APÊNDICE B – Tabela dados reação 4.

Tempo (min)	pH	pOH	[OH-]	$\frac{dC_{NaOH}}{dt}$	$\ln\left(\frac{dC_{NaOH}}{dt}\right)$	$\ln(C_{NaOH})$
0	12,015	1,985	0,01035142	-0,00877	-4,7364	-4,5706
1	11,2	2,8	0,00158489	-0,005	-5,2983	-6,4472
2	10,54	3,46	0,00034674	-7,43E-04	-7,2043	-7,9669
3	9,992	4,008	9,8175E-05	-1,56E-04	-8,7665	-9,2288
4	9,544	4,456	3,4995E-05	-4,14E-05	-10,0915	-10,2603
5	9,185	4,815	1,5311E-05	-1,37E-05	-11,1965	-11,0869
6	8,878	5,122	7,5509E-06	-5,51E-06	-12,1085	-11,7938
7	8,632	5,368	4,2855E-06	-2,40E-06	-12,9407	-12,3603
8	8,44	5,56	2,7542E-06	-1,14E-06	-13,6840	-12,8024
9	8,302	5,698	2,0045E-06	-6,29E-07	-14,2791	-13,1201
10	8,175	5,825	1,4962E-06	-4,24E-07	-14,6731	-13,4126
11	8,063	5,937	1,1561E-06	-2,70E-07	-15,1266	-13,6704
12	7,981	6,019	9,5719E-07	-1,69E-07	-15,5944	-13,8593
13	7,913	6,087	8,1846E-07	-1,28E-07	-15,8723	-14,0158
14	7,846	6,154	7,0146E-07	-9,74E-08	-16,1448	-14,1701
15	7,795	6,205	6,2373E-07	-6,89E-08	-16,4905	-14,2875
16	7,751	6,249	5,6364E-07	-5,54E-08	-16,7080	-14,3889
17	7,71	6,29	5,1286E-07	-4,42E-08	-16,9356	-14,4833
18	7,677	6,323	4,7534E-07	-3,41E-08	-17,1935	-14,5592
19	7,648	6,352	4,4463E-07	-3,11E-08	-17,2846	-14,6260
20	7,616	6,384	4,1305E-07	-2,69E-08	-17,4313	-14,6997
21	7,592	6,408	3,9084E-07	-2,12E-08	-17,6700	-14,7550
22	7,569	6,431	3,7068E-07	-1,64E-08	-17,9277	-14,8079
23	7,554	6,446	3,581E-07	-1,55E-08	-17,9806	-14,8425
24	7,531	6,469	3,3963E-07	-1,54E-08	-17,9903	-14,8954
25	7,515	6,485	3,2734E-07	-1,10E-08	-18,3282	-14,9323
26	7,502	6,498	3,1769E-07	-1,23E-08	-18,2117	-14,9622
27	7,481	6,519	3,0269E-07	-1,20E-08	-18,2416	-15,0106
28	7,468	6,532	2,9376E-07	-7,81E-09	-18,6683	-15,0405
29	7,458	6,542	2,8708E-07	-7,26E-09	-18,7415	-15,0635
30	7,446	6,554	2,7925E-07	-9,58E-09	-18,4635	-15,0911
31	7,428	6,572	2,6792E-07	-8,11E-09	-18,6297	-15,1326
32	7,42	6,58	2,6303E-07	-4,85E-09	-19,1452	-15,1510
33	7,412	6,588	2,5823E-07	-7,36E-09	-18,7276	-15,1694
34	7,395	6,605	2,4831E-07	-6,09E-09	-18,9159	-15,2086
35	7,391	6,609	2,4604E-07	-2,83E-09	-19,6844	-15,2178
36	7,385	6,615	2,4266E-07	-4,99E-09	-19,1149	-15,2316
37	7,373	6,627	2,3605E-07	-5,46E-09	-19,0257	-15,2592
38	7,365	6,635	2,3174E-07	-4,53E-09	-19,2124	-15,2777

Tempo (min)	pH	pOH	[OH-]	$\frac{dC_{NaOH}}{dt}$	$\ln\left(\frac{dC_{NaOH}}{dt}\right)$	$\ln(C_{NaOH})$
39	7,356	6,644	2,2699E-07	-4,70E-09	-19,1748	-15,2984
40	7,347	6,653	2,2233E-07	-4,61E-09	-19,1955	-15,3191
41	7,338	6,662	2,1777E-07	-4,27E-09	-19,2723	-15,3398
42	7,33	6,67	2,138E-07	-3,70E-09	-19,4159	-15,3582
43	7,323	6,677	2,1038E-07	-1,95E-09	-20,0549	-15,3744
44	7,322	6,678	2,0989E-07	-3,80E-09	-19,3870	-15,3767
45	7,307	6,693	2,0277E-07	-4,72E-09	-19,1707	-15,4112
46	7,302	6,698	2,0045E-07	-2,76E-09	-19,7069	-15,4227
47	7,295	6,705	1,9724E-07	-2,51E-09	-19,8043	-15,4388
48	7,291	6,709	1,9543E-07	-2,02E-09	-20,0188	-15,4480
49	7,286	6,714	1,932E-07	-2,00E-09	-20,0280	-15,4596
50	7,282	6,718	1,9143E-07	-1,98E-09	-20,0395	-15,4688
51	7,277	6,723	1,8923E-07	-3,04E-09	-19,6127	-15,4803
52	7,268	6,732	1,8535E-07	-3,00E-09	-19,6242	-15,5010
53	7,263	6,737	1,8323E-07	-1,48E-09	-20,3300	-15,5125
54	7,261	6,739	1,8239E-07	-1,26E-09	-20,4945	-15,5171
55	7,257	6,743	1,8072E-07	-1,87E-09	-20,0971	-15,5263
56	7,252	6,748	1,7865E-07	-2,66E-09	-19,7432	-15,5378
57	7,244	6,756	1,7539E-07	-2,23E-09	-19,9195	-15,5563
58	7,241	6,759	1,7418E-07	-8,04E-10	-20,9414	-15,5632
59	7,24	6,76	1,7378E-07	-1,79E-09	-20,1432	-15,5655
60	7,232	6,768	1,7061E-07	-3,17E-09	-19,5690	-15,5839

Fonte: Autoria própria.

APÊNDICE C – Tabela dados cálculo método integral das reações 3 e 4.

Tempo (min)	Reação 3		Reação 4	
	$\frac{[OH^-]_0}{[OH^-]}$	$\ln\left(\frac{[OH^-]_0}{[OH^-]}\right)$	$\frac{[OH^-]_0}{[OH^-]}$	$\ln\left(\frac{[OH^-]_0}{[OH^-]}\right)$
0	1	0	1	0
1	4,335109	1,466747	6,531306	1,876607
2	13,89953	2,631855	29,85383	3,396313
3	59,56621	4,087089	105,4387	4,65813
4	247,7422	5,512389	295,8012	5,689688
5	743,0191	6,610722	676,083	6,516316
6	1849,269	7,522545	1370,882	7,223209
7	3715,352	8,220229	2415,461	7,789645
8	6266,139	8,742916	3758,374	8,231742
9	9794,9	9,189617	5164,164	8,549498
10	13772,09	9,5304	6918,31	8,841927
11	18030,18	9,799802	8953,648	9,099816
12	22646,44	10,02776	10814,34	9,288628
13	27164,39	10,20966	12647,36	9,445204
14	31915,38	10,37084	14757,07	9,599477
15	36475,39	10,50439	16595,87	9,716909
16	41114,97	10,62413	18365,38	9,818223
17	45394,16	10,72314	20183,66	9,912629
18	50582,47	10,83136	21777,1	9,988614
19	53826,98	10,89353	23280,91	10,05539
20	57676,65	10,96261	25061,09	10,12907
21	61659,5	11,02938	26485	10,18433
22	65012,97	11,08234	27925,44	10,23729
23	68391,16	11,133	28906,8	10,27183
24	71944,9	11,18366	30478,95	10,32479
25	74816,95	11,2228	31622,78	10,36163
26	78162,78	11,26655	32583,67	10,39157
27	81658,24	11,3103	34197,94	10,43992
28	85310,01	11,35405	35237,09	10,46985
29	88511,56	11,39089	36057,86	10,49288
30	90573,26	11,41391	37068,07	10,52051
31	93756,2	11,44845	38636,7	10,56196
32	95940,06	11,47148	39355,01	10,58038
33	97949	11,4922	40086,67	10,5988
34	101391,1	11,52674	41686,94	10,63794
35	102801,6	11,54056	42072,66	10,64715
36	105196,2	11,56358	42657,95	10,66097
37	107151,9	11,582	43853,07	10,6886

Tempo (min)	$\frac{[OH^-]_0}{[OH^-]}$	$\ln\left(\frac{[OH^-]_0}{[OH^-]}\right)$	$\frac{[OH^-]_0}{[OH^-]}$	$\ln\left(\frac{[OH^-]_0}{[OH^-]}\right)$
38	109395,6	11,60273	44668,36	10,70702
39	111686,3	11,62345	45603,69	10,72774
40	114025	11,64417	46558,61	10,74847
41	115345,3	11,65569	47533,52	10,76919
42	117760,6	11,67641	48417,24	10,78761
43	119674,1	11,69253	49203,95	10,80373
44	121338,9	11,70634	49317,38	10,80603
45	123026,9	11,72016	51050,5	10,84057
46	124738,4	11,73397	51641,64	10,85208
47	126182,8	11,74549	52480,75	10,8682
48	129121,9	11,76851	52966,34	10,87741
49	130316,7	11,77772	53579,67	10,88892
50	131522,5	11,78693	54075,43	10,89814
51	133352,1	11,80075	54701,6	10,90965
52	135207,3	11,81456	55847,02	10,93037
53	136458,3	11,82377	56493,7	10,94188
54	138675,6	11,83989	56754,46	10,94649
55	139958,7	11,8491	57279,6	10,9557
56	140928,9	11,85601	57942,87	10,96721
57	142232,9	11,86522	59020,11	10,98563
58	144211,5	11,87904	59429,22	10,99254
59	145545,9	11,88825	59566,21	10,99484
60	147570,7	11,90206	60673,63	11,01326

Fonte: Autoria própria.

APÊNDICE D – Tabela dados reação 6.

Tempo (min)	pH	pOH	[OH ⁻]	$\frac{dC_{NaOH}}{dt}$	$\ln\left(\frac{dC_{NaOH}}{dt}\right)$	$\ln(C_{NaOH})$
0	12,42	1,58	0,02630268	-0,01315	-4,3313	-3,6381
1	12,119	1,881	0,01315225	-0,00909	-4,7006	-4,3312
2	11,91	2,09	0,00812831	-0,00366	-5,6103	-4,8124
3	11,766	2,234	0,00583445	-0,00182	-6,3089	-5,1440
4	11,652	2,348	0,00448745	-0,00111	-6,8034	-5,4065
5	11,557	2,443	0,00360579	-7,85E-04	-7,1498	-5,6252
6	11,465	2,535	0,00291743	-5,76E-04	-7,4602	-5,8371
7	11,39	2,61	0,00245471	-4,04E-04	-7,8131	-6,0097
8	11,324	2,676	0,00210863	-3,24E-04	-8,0355	-6,1617
9	11,257	2,743	0,00180717	-2,51E-04	-8,2907	-6,3160
10	11,206	2,794	0,00160694	-1,96E-04	-8,5390	-6,4334
11	11,151	2,849	0,00141579	-1,73E-04	-8,6648	-6,5601
12	11,101	2,899	0,00126183	-1,40E-04	-8,8711	-6,6752
13	11,055	2,945	0,00113501	-1,19E-04	-9,0341	-6,7811
14	11,01	2,99	0,00102329	-1,01E-04	-9,2016	-6,8847
15	10,97	3,03	0,00093325	-8,80E-05	-9,3378	-6,9768
16	10,928	3,072	0,00084723	-7,58E-05	-9,4872	-7,0735
17	10,893	3,107	0,00078163	-6,22E-05	-9,6847	-7,1541
18	10,859	3,141	0,00072277	-5,97E-05	-9,7261	-7,2324
19	10,821	3,179	0,00066222	-5,24E-05	-9,8570	-7,3199
20	10,791	3,209	0,00061802	-4,47E-05	-10,0153	-7,3890
21	10,758	3,242	0,0005728	-4,05E-05	-10,1144	-7,4650
22	10,73	3,27	0,00053703	-3,46E-05	-10,2703	-7,5295
23	10,702	3,298	0,0005035	-3,25E-05	-10,3348	-7,5939
24	10,674	3,326	0,00047206	-2,89E-05	-10,4509	-7,6584
25	10,649	3,351	0,00044566	-2,76E-05	-10,4978	-7,7160
26	10,62	3,38	0,00041687	-2,38E-05	-10,6469	-7,7827
27	10,6	3,4	0,00039811	-2,09E-05	-10,7735	-7,8288
28	10,574	3,426	0,00037497	-2,08E-05	-10,7792	-7,8887
29	10,552	3,448	0,00035645	-1,69E-05	-10,9888	-7,9393
30	10,533	3,467	0,00034119	-1,68E-05	-10,9941	-7,9831
31	10,509	3,491	0,00032285	-1,54E-05	-11,0832	-8,0383
32	10,492	3,508	0,00031046	-1,45E-05	-11,1385	-8,0775
33	10,468	3,532	0,00029376	-1,40E-05	-11,1776	-8,1327
34	10,451	3,549	0,00028249	-1,17E-05	-11,3572	-8,1719
35	10,432	3,568	0,0002704	-1,15E-05	-11,3701	-8,2156
36	10,414	3,586	0,00025942	-9,60E-06	-11,5534	-8,2571
37	10,4	3,6	0,00025119	-9,49E-06	-11,5652	-8,2893
38	10,381	3,619	0,00024044	-8,92E-06	-11,6271	-8,3331

Tempo (min)	pH	pOH	[OH-]	$\frac{dC_{NaOH}}{dt}$	$\ln\left(\frac{dC_{NaOH}}{dt}\right)$	$\ln(C_{NaOH})$
39	10,368	3,632	0,00023335	-8,28E-06	-11,7014	-8,3630
40	10,35	3,65	0,00022387	-8,04E-06	-11,7314	-8,4044
41	10,337	3,663	0,00021727	-6,99E-06	-11,8712	-8,4344
42	10,322	3,678	0,00020989	-7,25E-06	-11,8344	-8,4689
43	10,307	3,693	0,00020277	-6,33E-06	-11,9709	-8,5034
44	10,295	3,705	0,00019724	-6,98E-06	-11,8718	-8,5311
45	10,276	3,724	0,0001888	-6,58E-06	-11,9311	-8,5748
46	10,265	3,735	0,00018408	-5,28E-06	-12,1515	-8,6002
47	10,251	3,749	0,00017824	-5,55E-06	-12,1021	-8,6324
48	10,238	3,762	0,00017298	-4,60E-06	-12,2901	-8,6623
49	10,228	3,772	0,00016904	-4,46E-06	-12,3201	-8,6854
50	10,215	3,785	0,00016406	-4,17E-06	-12,3864	-8,7153
51	10,206	3,794	0,00016069	-4,41E-06	-12,3316	-8,7360
52	10,191	3,809	0,00015524	-4,14E-06	-12,3937	-8,7705
53	10,183	3,817	0,00015241	-2,98E-06	-12,7237	-8,7890
54	10,174	3,826	0,00014928	-4,10E-06	-12,4053	-8,8097
55	10,159	3,841	0,00014421	-4,01E-06	-12,4260	-8,8442
56	10,15	3,85	0,00014125	-3,09E-06	-12,6885	-8,8650
57	10,14	3,86	0,00013804	-2,55E-06	-12,8776	-8,8880
58	10,134	3,866	0,00013614	-3,26E-06	-12,6344	-8,9018
59	10,119	3,881	0,00013152	-3,36E-06	-12,6028	-8,9363
60	10,112	3,888	0,00012942	-2,10E-06	-13,0722	-8,9525

Fonte: Autoria própria.