JESSICA MARQUES GARCIA

ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DE HIDRÓLISE DO ANIDRIDO ACÉTICO EM REATOR DE BATELADA NÃO-ISOTÉRMICO EM DIVERSAS CONDIÇÕES

São Paulo

2014

ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DE HIDRÓLISE DO ANIDRIDO ACÉTICO EM REATOR DE BATELADA NÃO-ISOTÉRMICO EM DIVERSAS CONDIÇÕES

Trabalho de Conclusão de
Curso apresentado à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do título
de Bacharel em Engenharia.

Área de concentração: Engenharia Química
Orientador: Prof. Dr. Reinaldo Giudici

São Paulo

2014

Agradecimentos e Dedicatória

Primeiramente, agredeço aos meus pais por sempre terem me apoiado em minhas decisões, mesmo quando o que era melhor para mim não seria o mais confortável para eles.

Aos meus outros familiares, que igualmente sempre forneceram conselhos e estímulos.

Ao Prof. Orientador Reinaldo Giudici, por sua excepcional didática, paciência, gosto por ensinar e prontidão em responder dúvidas e dificuldades.

Aos meus amigos politécnicos, que vivenciaram comigo todas as alegrias e dificuldades pelas quais passamos durante todo o período de faculdade.

A todos àqueles, que por qualquer razão tenha motivado o meu aprendizado e /ou determinação.

“Controle suas emoções e discipline sua mente.”

“Há muito mais em você do que você imagina”

Resumo

Na indústria química, para controlar a formação de produtos e conversão de reagentes em uma dada reação, é preferível utilizar-se métodos dinâmicos, os quais respondem imediatamente à modificações no sistema, para que caso haja variação das condições (pressão, temperatura, concentração de um dado componente), a mesma seja identificada imediatamente e ações necessárias possam ser tomadas preventivamente.

Em reações exotérmicas, a liberação de calor causa aumento da temperatura do sistema ao longo da reação, o que possibilita que o andamento da reação seja acompanhado via monitoramento da temperatura.

Com a utilização da técnica descrita acima, é possível calcular os parâmetros cinéticos de uma reação conhecida, comparando os resultados com os valores encontrados na literatura, validando-se a eficácia do método.

Com este propósito, realizou-se um estudo cinético da reação exotérmica de hidrólise do anidrido acético em reator batelada não isotérmico e não adiabático.

Foram realizadas exprimentos em condições diversas com o objetivo de verificar fatores que possam alterar os parâmetros cinéticos. As séries de experimentos caracterizaram-se por:

- Variação da concentração inicial de anidrido, com a água como reagente em excesso.
- Adição do sal NaCl, em diferentes concentrações iniciais.
- Adição de ácido forte (HCl) a fim de se verificar seu efeito catalítico em diversas concentrações.

Foi realizado equacionamento da reação nas condições apresentadas acima, comparando-se os valores com os da literatura, quando disponíveis, concluindo-se que o método é eficaz e possui validade.

Palavras-chave: hidrólise anidrido acético, monitoramento da reação via controle da temperatura

Abstract

In the chemical industry, controlling methods are available in order to avoid unwanted conditions in the course of reactions.

Instead of using analytical methods, which force you to stop the reaction, causing possible change and delay on the results, it is possible to measure dynamically the course of some reactions by its characteristics such as temperature, conductivity and pH. An exotermic reaction, for example, can be controlled by measuring the rise of temperature.

In this work, the hydrolysis of anhydride acetic was studied in certain conditions in order to obtain the kinetic parameters of the reaction.

Keywords: hydrolysis of anhydride acetic, calorimetric method

Lista de figuras

Figura 1: gráfico da temperatura em função do tempo

Figura 2: funções aproximadas para cada região da curva da temperatura em ao longo do tempo

Figura 3: comparação entre as curvas de derivada dT/dt calculas pelo método numérico e pelo método de aproximação por funções

Figura 4: gráfico da temperatura em função do tempo corrigida pela derivada de aproximação por funções

Figura 5: obtenção gráfica do coeficiente global de troca térmica do sistema

Figura 6:gráfico de Arrhenius para obtenção dos parâmetros cinéticos

Figura 7: comparação das simulações com intervalo de tempo de 0,1s e 0,2 s

Figura 8: comparação dos valores calculado e experimental da conversão em função do tempo

Figura 9: comparação dos valores calculado e experimental da temperatura em função do tempo

Figura 10: Variação da temperatura experimental em função do tempo para os diferentes ensaios da série 1

Figura 11: comportamento da temperatura em função do tempo, calculada e experimental para cada ensaio da série 1

Figura 12: comportamento da conversão em função do tempo, calculada e experimental para cada ensaio da série 1

Figura 13: coeficiente global de troca térmica em cada um dos ensaiosda série 1

Figura 14: comparação do coeficiente global de troca térmica em cada um dos ensaios da série 1

Figura 15: comparação do coeficiente global de troca térmica em cada um dos ensaios da série 1

Figura 16: gráfico de Arrhenius para cada um dos ensaios realizados com concentração inicial de anidrido acético da série 1

Figura 17: Variação da temperatura experimental em função do tempo para os diferentes ensaiosda série 2

Figura 18: Variação da temperatura normalizada experimental em função do tempo para os diferentes ensaios da série 2

Figura 19: comportamento da temperatura em função do tempo, calculada e experimental para cada ensaio da série 2

Figura 20: comportamento da conversão em função do tempo, calculada e experimental para cada ensaio da série 2

Figura 21: coeficiente global de troca térmica em cada um dos ensaios da série 2

Figura 22: comparação do coeficiente global de troca térmica em cada um dos ensaios da série 2

Figura 23: comparação do coeficiente global de troca térmica em cada um dos ensaios da série 2

Figura 24: gráfico de Arrhenius para cada um dos ensaios realizados com concentração de NaCl

Figura 25: Variação da temperatura experimental em função do tempo para os diferentes ensaios da série 3

Figura 26: comportamento da temperatura em função do tempo, calculada e experimental para cada ensaio da série 3

Figura 27: comportamento da conversão em função do tempo, calculada e experimental para cada ensaio da série 3

Figura 28: coeficiente global de troca térmica em cada um dos ensaios da série 3

Figura 29: comparação do coeficiente global de troca térmica em cada um dos ensaios da série 3

Figura 30: comparação do coeficiente global de troca térmica em cada um dos ensaios da série 3

Figura 31: gráfico de Arrhenius para cada um dos ensaios realizados com concentração de HCl da série 3

Figura 32: valores experimentais do ln (k0) em função da concentração inicial de anidrido acético

Figura 33: valores experimentais da energia de ativação em função da concentração inicial de anidrido acético

Figura 34: valores experimentais do ln (k0) em função da concentração inicial de anidrido acético

Figura 35: valores experimentais do ln (k0) em função da concentração de NaCl

Figura 36: valores experimentais da energia de ativação em função da concentração de NaCl

Figura 37: valores experimentais do ln (k0) em função da concentração de HCl

Figura 38: valores experimentais da energia e ativação em função da concentração de HCl

Lista de Tabelas

Tabela 1:Volumes dos reagentes água e anidrido e temperatura ambiente para o primeiro ensaio

Tabela 2:Temperaturas anotadas durante o ensaio com os dois termômetros utilizados

Tabela 3:derivadas das temperaturas em função do tempo calculadas pelo método de aproximação por funções e pelo método numérico

Tabela 4:desvios entre as temperaturas corrigidas pelos métodos numérico e de aproximação por funções

Tabela 5:valores do Cp médio dos componentes do sistema os quais possuem variações significativas no calor específico

Tabela 6:valores do Cp dos componentes do sistema que não possuem variações significativas no calor específico

Tabela 7:valores da densidade e massa molar dos componentes do sistema

Tabela 8:cáculo do m.Cp dos componentes do sistema

Tabela 9:cáculo do m.Cp médio do sistema

Tabela 10:calor de reação para a hidrólise do anidrido acético

Tabela 11: contendo integral de T-Tamb, conversão e taxa de reação

Tabela 12: concentrções de água e anidrido ao longo do tempo, taxa de reação, K e 1/T

Tabela13: Volumes iniciais dos reagentes na primeira série de ensaios

Tabela 14: parâmetros cinéticos e coeficiente de troca térmicapara série de ensaios 1

Tabela 15 : Xa0 obtido experimentalmente para cada ensaio da série 1

Tabela16: massas iniciais dos reagentes e de NaCl

Tabela 17: parâmetros cinéticos e coeficiente de troca térmica da série 2

Tabela 18 : Xa0 obtido experimentalmente para cada ensaio da série 2

Tabela19: massas iniciais dos reagentes e de HCl

Tabela 20: parâmetros cinéticos e coeficiente de troca térmica da série 3

Tabela21: constantes cinéticas E e Ln(k0) em diferentes concentrações iniciais de anidrido acético.

Tabela 22: valores dos parâmetros cinéticos obtidos pela literatura e experimentalmente neste trabaho

Lista de Símbolos

T_{amb} = Temperatura ambiente

T_{term} = Temperatura medida pelo termômetro

t = tempo (min ou s)

m = Massa da substância (g)

MM = Massa molar da substância (g/mol)

N_{At} = número de mols da substância “A” no instante “t” (mol)

Cp_A = Massa específica da substância “A” (g/mL)

V_A = volume da substância “A” (mL)

UA = Coeficiente de troca de calor do sistema com o ambiente (W/K)

X_{At} = Conversão da reação para o componente “A” no instante “t”

k = Constante cinética de segunda ordem da velocidade de reação numa temperatura T (s^{-1})

k_0 = Constante cinética de segunda ordem da velocidade de reação na temperatura T_0 (s^{-1})

k’ = Constante cinética de pseudo-primeira ordem da velocidade de reação numa temperatura T (L/(mol.s))

k'_0 = Constante cinética de pseudo-primeira ordem da velocidade de reação na temperatura T_0 (L/(mol.s))

ΔH = Calor liberado pela reação (kcal/mol)

E = Energia de ativação para a reação (Kcal/mol)

R = Constante Universal dos Gases (8,31446 J/(K.mol))

$-r_A$=Taxa de reação para o componente A (mol/(L.s))

C_{At} = concentração da substância “A” no instante “t” (mol/L)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 13

2 EMBASAMENTO TEÓRICO 14

2.1 Cinética da Reação 14

2.2 Balanços de massa 15

2.3 Balanço de energia 15

3 METODOLOGIA 17

4 MATERIAIS 18

5 TRATAMENTO DE DADOS 19

5.1 Inércia térmica do termômetro 19

5.2 Tratamento de dados 21

5.2.1 Cálculo da derivada dT/dt 24

5.2.2 Cálculo do coeficiente global de troca térmica do sistema 29

5.2.3 Obtenção dos parâmetros cinéticos da reação 32

6 RESULTADOS 41

6.1 Série 1 de experimentos: variação da concentração inicial de anidrido acético (reações com água em excesso) 41

6.1.1 Comparação gráfica do comportamento da temperatura em função do tempo 41

6.1.2 Obtenção dos parâmetros cinéticos e coeficiente de troca térmica 42

6.1.3 Validação dos parâmetros cinéticos obtidos 42

6.1.4 Comparação dos parâmetros cinéticos, coeficiente de troca térmica do sistema e conversão inicial da reação 44

6.2 Série 2 de experimentos: adição de diferentes concentrações do sal NaCl (cloreto de sódio) - Reações com água em excesso 47

6.2.1 Comparação gráfica do comportamento da temperatura em função do tempo 47

6.2.2 Obtenção dos parâmetros cinéticos e coeficiente de troca térmica 49

6.2.3 Validação dos parâmetros cinéticos obtidos 50

6.2.4 Comparação dos parâmetros cinéticos, coeficiente de troca térmica do sistema e conversão inicial da reação 51

6.3 Série 3 de experimentos: adição de diferentes concentrações de solução de HCl 1mol/L (ácido clorídrico) - Reações com água em excesso 55

6.3.1 Comparação gráfica do comportamento da temperatura em função do tempo 55

6.3.2 Obtenção dos parâmetros cinéticos e coeficiente de troca térmica 56
6.3.3 Validação dos parâmetros cinéticos obtidos 57
6.3.4 Comparação dos parâmetros cinéticos, coeficiente de troca térmica do sistema e conversão inicial da reação 58
7 ANÁLISE dos resultados 61
7.1 Série 1 de experimentos: variação da concentração inicial de anidrido acético (reações com água em excesso) 61
7.2 Série 2 de experimentos: adição de diferentes concentrações do sal NaCl (cloreto de sódio) - Reações com água em excesso 65
7.3 Série 3 de experimentos: adição de diferentes concentrações de solução de HCl 1mol/L (ácido clorídrico) - Reações com água em excesso 67
8 CONLUSÕES 69
9 bibliografia 70

1 INTRODUÇÃO

A reação de hidrólise do ácido acético foi amplamente estudada e abordada em artigos científicos.

Devido às suas características de cinética rápida, reação exotérmica e utilização de reagentes e produção de produtos sem alta periculosidade, e com cinética conhecida, a hidrólise do ácido acético pode ser estudada em diversas condições, tais como diferentes temperaturas, pressões, adição de sais, adição de catalisadores, etc.

A hidrólise do ácido acético pode ser tratada como pseudo-primeira ordem pela quando estudada com excesso de água ou de segunda ordem.

2 EMBASAMENTO TEÓRICO

2.1 Cinética da Reação

A estequiometria da reação de hidrólise do anidrido acético, com formação de ácido acético consiste em:

$$(CH_3CO)_2O + H_2O \rightarrow 2\ CH_3COOH$$

A reação orgânica acima ocorre em três etapas: adição de nucleófilo na molécula de anidrido, eliminação de um grupo CH_3COO^- e posterior tranferência de próton, com formação de duas moléculas de CH_3COOH por cada mol de reagentes.

Sua cinética pode ser considerada como sendo de segunda ordem global ou de primeira ordem em relação a cada um dos reagentes, a qual pode ser representada por:

$$A + B \rightarrow 2\ C$$

A taxa da reação é dada por :

$$(-r_A) = k\ C_A\ C_B \quad (1)$$

Onde a constante cinética k pode ser calculada pela Equação de Arrhenius, levando-se em consideração a temperatura na qual está ocorrendo a reação.

$$k = k_0 \exp[-E/(RT)] \quad (2)$$

No caso de um reator não-isotérmico, a temperatura ao longo do tempo não pode ser considerada constante. Logo, este fator deve ser levado em consideração no modelamento das equações.

2.2 Balanços de massa

O balanço de massa no reator em batelada, considerando A como o reagente limitante é descrito como:

$$N_{A0}\frac{dXA}{dt} = (-r_A)V \text{ (3)}$$

O qual descreve que o fator de conversão ao longo do tempo, depende apenas da taxa de reação, uma vez que o volume do reator é constante (batelada).

Em fase líquida tem-se que as concentrações dos reagentes ao longo do tempo são dadas por:

$$C_A = C_{A0}(1 - X_A) \text{ (4)}$$

$$C_B = C_{A0}\left(\frac{N_{B0}}{N_{A0}} - X_A\right) \text{ (5)}$$

Onde A é o reagente limitante, e B é o reagente em excesso .

2.3 Balanço de energia

A variação de energia no sistema que envolve a reação é igual ao calor liberado pela reação exotérmica menos o calor dissipado para o meio, dado que o sistema não é adiabático.

O fluxo de calor Q dissipado para meio é dado por

$$Q = U.A.\Delta T = U.A.(T - T_{amb}) \text{ (6)}$$

Onde:

U é o coeficiente global de transmissão de calor,

A é a área de troca térmica,

ΔT é a diferença de temperaturas entre a solução aquosa e o ambiente.

Logo, a equação de balanço de energia do sistema é dado por:

$$(mC_p)\frac{\partial T(t)}{\partial t} = -UA(T - T_{amb}) + (-r_A)V(-\Delta H) \quad (7)$$

Susbtituindo a equação do balanço de massa, tem-se que:

$$(mC_p)\frac{\partial T(t)}{\partial t} = -UA(T - T_{amb}) + N_{A0}\frac{dX_A}{dt}(-\Delta H) \quad (8)$$

Integrando os dois lados da equação em dt, tem-se:

$$(mC_p)(T_{i+1} - T_i) = -UA\int_{ti}^{ti+1}(T(t) - T_{amb})\,dt + N_{A0}(-\Delta H)(X_{Ai+1} - X_{Ai}) \quad (9)$$

Com a equação acima, pode-se calcular a conversão da reação a cada temperatura T, sendo conhecido o ΔH.

3 METODOLOGIA

Dada uma condição adiabática, o aumento da temperatura de um sistema no qual ocorre uma reação exotérmica e homogênea é causado somente pela liberação de calor da reação. A partir disto, caso a cinética da reação seja conhecida, é possível monitorar a conversão utilizando-se os dados de temperatura no curso da reação, fazendo-se uso dos balanços de massa e energia do sistema.

No caso dos experimentos realizados neste trabalho, o sistema não é adiabático. Contudo, pode-se incluir no balanço de energia, o fator de calor dissipado para o ambiente e do mesmo modo, calcular-se a conversão da reação via monitoramento da temperatura.

4 MATERIAIS

Nos experimentos realizados utilizou-se, como reator de batelada, um recipiente de poliestireno expandido, popularmente conhecido como isopor.

Foi utilizado um agitador magnético a fim de manter a solução da reação agitada do início ao fim dos experimentos.

Para monitorar a temperatura foram utilizados dois termômetros digitais. Os dados de temperatura foram tomados de um em um minuto, com utilização de um cronômetro.

Na primeira série de experimentos, realizados com excesso de água, mediu-se os volumes iniciais de água e anidrido acético com uma proveta.

Nas séries subsequentes, com adição de sal NaCl e ácido forte HCl, foram medidas as masssas inicias dos reagentes e das substâncias adicionadas com o auxílio de uma balança analítica.

5 TRATAMENTO DE DADOS

5.1 Inércia térmica do termômetro

Sabe-se que os medidores de temperatura dificilmente conseguem representar exatamente a temperatura real em um dado instante. Isto deve-se ao fato de que existe uma inércia nos termômetros até que os mesmos atinjam e possam exibir a temperatura real de um corpo em um dado instante.

Para que os dados de temperatura fossem mais acurados, considerou-se a inércia térmica do termômetro, calculada em procedimento experimental realizado na disciplina *PQI-2409 – LABORATÓRIO DE OPERAÇÕES UNITÁRIAS E REATORES*, reportado em relatório, no ano de 2013.

A inércia, ou o tempo necessário para que o termômetro e o corpo medido entrem em equilibrio na mesma temperatura, foi medida via experimento no qual o termômetro passou de um temperatura conhecida (gelo a 0°C, por exemplo) e foi inserido em um meio de temperatura desconhecida. Mediu-se gradativamente o aumento da temperatura após inserção no segundo meio.

Realizou-se um balanço de energia no termômetro, obtendo-se:

$$T_{real} = T - \frac{M.C_p}{UA}\frac{dT}{dt} \quad (10)$$

T_{real}: temperatura real do meio onde o termômetro está inserido, no caso medida como 23°C.

T: temperatura lida em cada instante no termômetro.

m: massa do termômetro.

C_p: calor específico do termômetro.

U: coeficiente global de troca térmica entre o termômetro e o ambiente.

A: área superficial de troca térmica entre o termômetro e o ambiente.

Como os parâmetros m, Cp, U e A não variam ao longo do tempo os mesmos podem ser descritos como uma única constante.

Logo:

$$T_{real} = T - k\frac{dT}{dt} \quad (11)$$

$$\frac{1}{k}dt = \frac{dT}{T - T_{real}} \quad (12)$$

Integrando esta equação, obtéve-se :

$$\frac{1}{k}(t - t_0) = \ln\left(\frac{T - T_{real}}{T_0 - T_{real}}\right) \quad (13)$$

Utilizando-se os valores de T obtidos no procedimento experimental da disciplina *PQI-2409 – LABORATÓRIO DE OPERAÇÕES UNITÁRIAS E REATORES*, e plotando-se um gráfico do $\ln\left(\frac{T - T_{real}}{T_0 - T_{real}}\right)$ em função do tempo, obteve-se uma reta, onde o coeficiente angular representa o valor de k é é igual a $-1{,}33 \times 10^{-1}\ min = 8{,}0064s$.

Com isso, pode-se calcular o valor de Treal, em qualquer instante, onde:

$$T_{real} = T + 8{,}0064\frac{dT}{dt} \quad (14)$$

Pode-se observar que a inércia do termômetro é bem pequena mas ainda assim deve ser considerada na planilha de cálculos.

5.2 Tratamento de dados

Para cada um dos ensaios, foi plotado separadamente, um gráfico da temperatura em função do tempo.

A fim de exemplificar, será realizado o passo a passo do tratamento de dados para um dos ensaios.

Seguem as proporções dos reagentes iniciais para o Ensaio 1 e a temperatura ambiente na qual o mesmo foi realizado:

VH20 (ml)	Vanid (ml)	Tamb (°C)	Ca0 (mol/L)
140	59.5	22	3.00

Tabela 1:Volumes dos reagentes água e anidrido e temperatura ambiente para o primeiro ensaio

Para este ensaio foram medidas as temperaturas no decorrer da reação, com intervalo de 1 em 1 minuto, utilizando-se dois termômetros digitais, o primeiro com uma casa decimal de precisão, e o segundo, com nenhuma casa decimal de precisão.

Seguem as temperaturas obtidas através das medições durante o ensaio:

t(min)	T1 (°C)	T2 (°C)
0	20.1	19
1	21.0	20
2	22.0	21
3	23.1	22
4	24.3	24
5	25.5	25
6	25.8	26
7	28.1	27
8	29.6	29
9	31.2	30
10	32.8	32
11	34.7	34

12	36.9	46
13	39.4	38
14	41.9	41
15	44.6	44
16	47.5	47
17	50.4	49
18	53.1	52
19	55.6	55
20	57.7	56
21	59.1	58
22	60.0	59
23	60.5	59
24	60.7	59
25	60.6	59
26	60.2	59
27	59.8	59
28	59.4	58
29	59.0	58
30	58.5	57
31	58.0	57
32	57.5	56
33	56.9	56
34	56.4	55
35	55.9	55
36	55.3	54
37	54.9	54
38	54.4	53
39	53.8	53
40	53.3	52

41	52.8	52
42	52.3	51
43	51.8	51
44	51.4	50
45	51.0	50
46	50.6	49
47	50.2	49
48	49.8	49
49	49.4	48
50	49.0	48

Tabela 2:Temperaturas anotadas durante o ensaio com os dois termômetros utilizados

Observa-se que a solução atingiu a temperatura máxima de 60.7°C, no instante de 24 minutos. Também foi anotado o momento no qual todo o anidrido acético dissolveu-se, tornando a solução homogênea. O instante de tempo no qual a solução tornou-se homogênea foi de 11 minutos, e a temperatura de 34.7°C.

Com os resultados obtidos neste experimento, plotou-se um gráfico da temperatura medida pelo termômetro 1 (mais preciso) em função do tempo.

Segue o gráfico obtido:

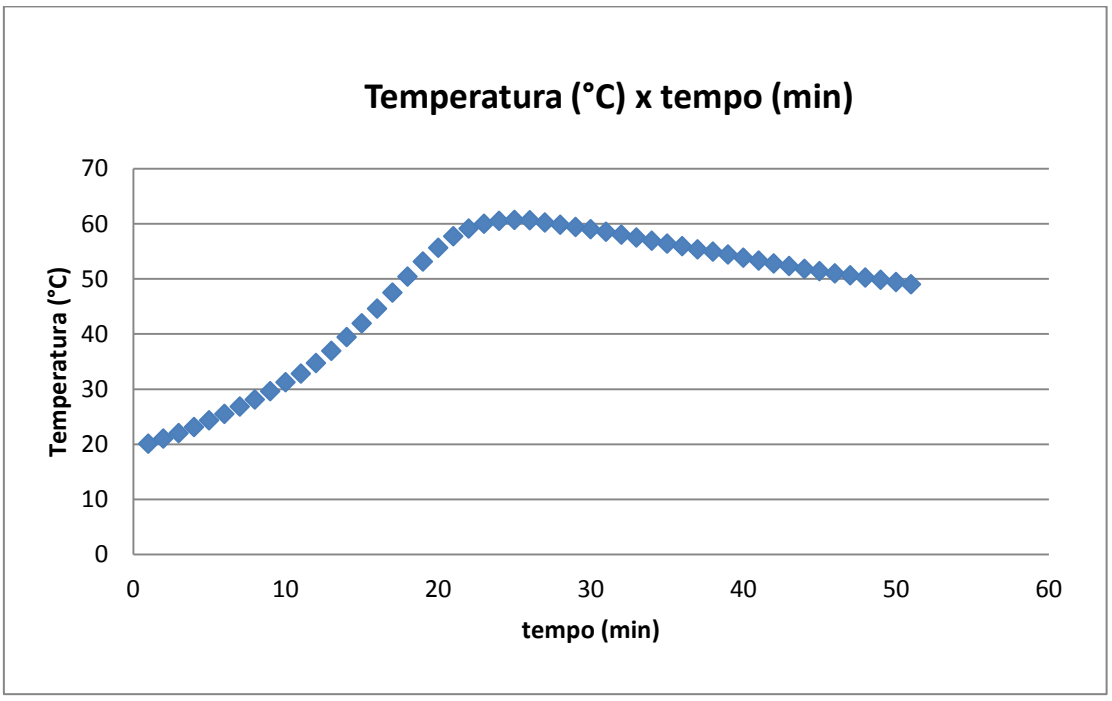

Figura 1: gráfico da temperatura em função do tempo

5.2.1 Cálculo da derivada dT/dt

A fim de obter-se a temperatura real do experimento (considerando-se a inércia do termômetro descrita anteriormente), e a taxa de reação deve-se calcular as derivadas da temperatura em função do tempo.

Para isto, plota-se um gráfico contendo as curvas de $\frac{dT}{dt}$ por dois métodos distintos: numérico (utilizado o método de diferenças finitas), e método de aproximação por funções.

5.2.1.1 Aproximação por funções

O método de aproximação por funções consite em ajustar os valores de um dado experimento por uma função que tenha sentido físico coerente com o fenômeno ocorrido.

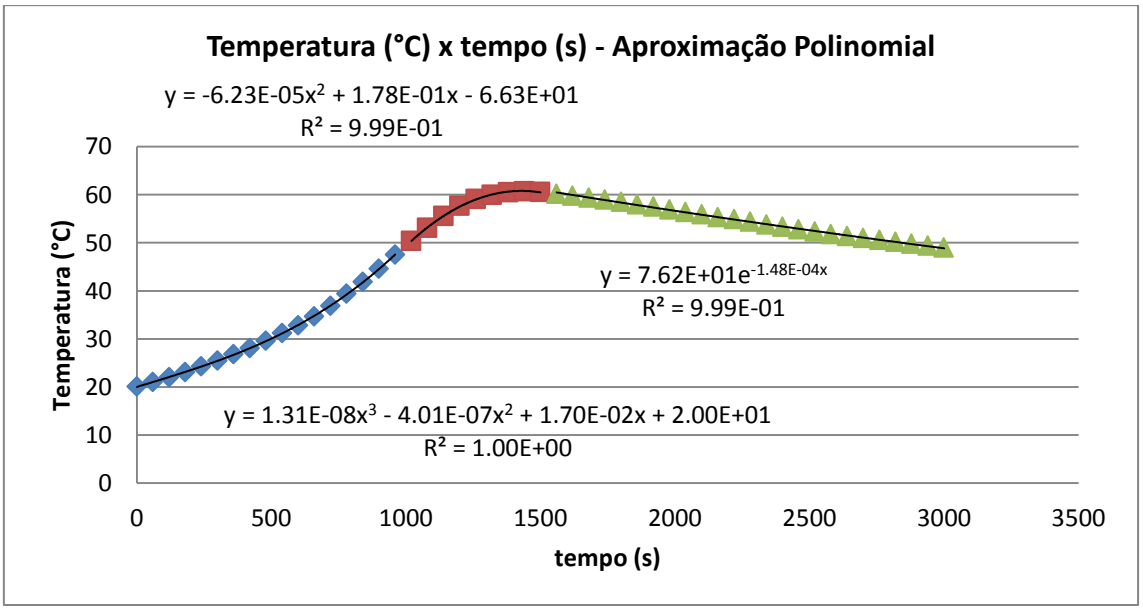

Figura 2: funções aproximadas para cada região da curva da temperatura em ao longo do tempo

Cada região do gráfico, ilustrado nas cores azul, vermelho e verde foi aproximada por uma função com a utilização do software Microsoft Excel, dado as diferentes características nas curvas, a fim de ajustar-se melhor os dados experimentais.

Convencionou-se, para todos os experimentos, aproximar a primeira parte do gráfico como um polinômio de 3º grau (taxa de reação crescente). A segunda

parte do gráfico foi aproximada como um polinômio de 2º grau, no qual a taxa de reação diminui gradativamente até que a temperatura máxima seja atingida e comece a baixar devido à troca de calor com o ambiente. E finalmente, para a terceira parte do gráfico, supõe-se que a reação chegou ao fim e que a mudança de temperatura depende unicamente da transferência de calor para o ambiente. Deste modo o balanço de energia nesta área do gráfico é dada por:

$$M.Cp.\frac{\partial T}{\partial t} = -UA(T - T_{amb}) \quad (15)$$

que se integrando, chega-se a:

$$\frac{UA}{M.Cp} = -\frac{1}{(t_f - t_0)}.ln\left(\frac{T_f - T_{amb}}{T_0 - T_{amb}}\right) \quad (16)$$

Deste modo, aproxima-se a última região do gráfico por uma função exponencial.

Deste modo, tem-se que:

$$Para\ 0 \leq t \leq 17\ minutos: \frac{dT}{dt} = 3{,}93 \times 10^{-8} \times t^2 - 8{,}02 \times 10^{-7} \times \mathrm{t} + 0{,}017 \quad (17)$$

$$Para\ 17 < t \leq 25\ minutos: \frac{dT}{dt} = -1{,}246 \times 10^{-4} \times \mathrm{t} + 0.178 \quad (18)$$

$$Para\ t > 25\ minutos: \frac{dT}{dt} = -1{,}127 \times 10^{-2} \times e^{-1{,}48 \times 10^{-4} t} \quad (19)$$

A fim de concluir que as aproximações são satisfatórias, espera-se um R2 mínimo de 0.98. Conclui-se para o experimento em questão, que esta exigência foi atendida.

5.2.1.2 DIFERENCAS FINITAS

O cálculo da derivada foi realizado utilizando-se o método de diferenças finitas, no qual utiliza-se o seguinte modelo de cálculo:

$$Para\ o\ 1º\ ponto: \frac{dT}{dt} = \frac{-3*T_0 + 4*T_1 - T_2}{2*\Delta t} \quad (20)$$

$$Para\ os\ pontos\ intermediários: \frac{dT}{dt} = \frac{T_{n+1} - T_{n-1}}{2 * \Delta t} \quad (21)$$

$$Para\ o\ último\ ponto: \frac{dT}{dt} = \frac{T_{f-2} - 4 * T_{f-1} + 3 * T_f}{2 * \Delta t} \quad (22)$$

Os valores obtidos para as derivadas calculadas seguem na tabela abaixo:

t(min)	T (°C)	dT/dt polinômio	dT/dt numérico
0	20.1	0.0170	0.0071
1	21.0	0.0171	0.0167
2	22.0	0.0175	0.0183
3	23.1	0.0181	0.0200
4	24.3	0.0191	0.0200
5	25.5	0.0203	0.0217
6	26.8	0.0218	0.0217
7	28.1	0.0236	0.0250
8	29.6	0.0257	0.0267
9	31.2	0.0280	0.0267
10	32.8	0.0307	0.0317
11	34.7	0.0336	0.0367
12	36.9	0.0368	0.0417
13	39.4	0.0403	0.0417
14	41.9	0.0441	0.0450
15	44.6	0.0481	0.0483
16	47.5	0.0524	0.0483
17	50.4	0.0509	0.0450
18	53.1	0.0434	0.0417
19	55.6	0.0360	0.0350
20	57.7	0.0285	0.0233
21	59.1	0.0210	0.0150
22	60.0	0.0135	0.0083
23	60.5	0.0061	0.0033
24	60.7	-0.0014	-0.0017
25	60.6	-0.0089	-0.0067
26	60.2	-0.0090	-0.0067
27	59.8	-0.0089	-0.0067
28	59.4	-0.0088	-0.0067
29	59.0	-0.0087	-0.0083
30	58.5	-0.0086	-0.0083
31	58.0	-0.0086	-0.0083
32	57.5	-0.0085	-0.0100
33	56.9	-0.0084	-0.0083
34	56.4	-0.0083	-0.0083
35	55.9	-0.0083	-0.0100
36	55.3	-0.0082	-0.0067
37	54.9	-0.0081	-0.0083
38	54.4	-0.0080	-0.0100
39	53.8	-0.0080	-0.0083
40	53.3	-0.0079	-0.0083
41	52.8	-0.0078	-0.0083
42	52.3	-0.0078	-0.0083

43	51.8	-0.0077	-0.0067
44	51.4	-0.0076	-0.0067
45	51.0	-0.0076	-0.0067
46	50.6	-0.0075	-0.0067
47	50.2	-0.0074	-0.0067
48	49.8	-0.0074	-0.0067
49	49.4	-0.0073	-0.0067
50	49.0	-0.0072	-0.0033

Tabela 3:derivadas das temperaturas em função do tempo calculadas pelo método de aproximação por funções e pelo método numérico

5.2.1.3 Comparação entre as curvas dT/dt

A seguir, plotam-se as duas curvas de $\frac{dT}{dt}$ em função do tempo com o objetivo de compará-las graficamente:

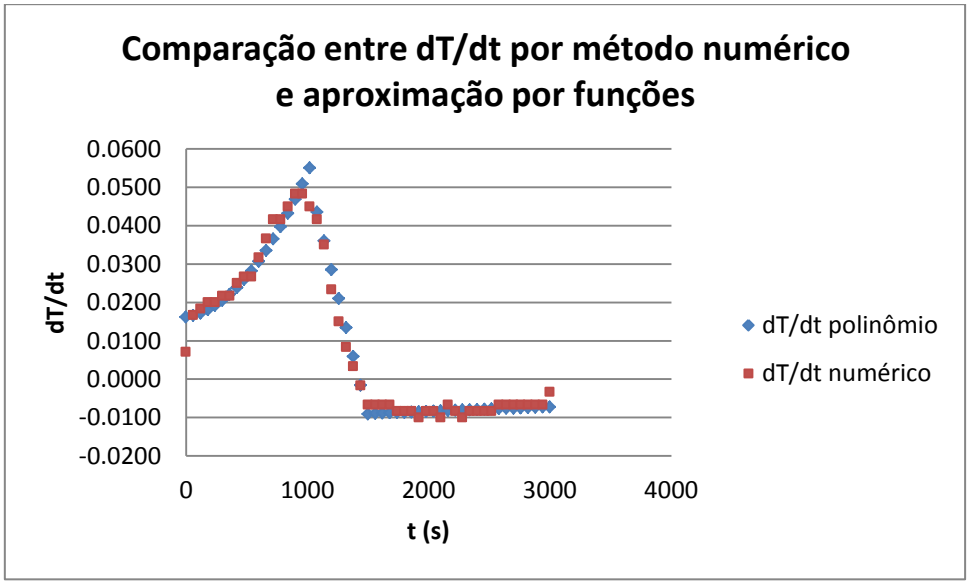

Figura 3: comparação entre as curvas de derivada dT/dt calculas pelo método numérico e pelo método de aproximação por funções

Do gráfico acima observa-se que os polinômios são satisfatórios para representar a curva da temperatura em função do tempo.

Pode-se portanto corrigir as temperaturas (devido à inércia térmica do termômetro) utilizando-se a derivada de aproximação por funções.

Segue tabela com as correções das temperaturas pelos métodos número e de aproximação por funções e seus respectivos desvios comparados à temperatura medida pelo termômetro:

t(min)	T (°C)	dT/dt polinômio	dT/dt numérico	Tr pol	Tr num	Desvio = |Trpol-Tterm|/Tterm	Desvio = |Trpol-Tterm|/Tterm
0	20.1	0.0170	0.0071	20.24	20.16	0.68%	0.28%
1	21.0	0.0171	0.0167	21.14	21.13	0.65%	0.64%
2	22.0	0.0175	0.0183	22.14	22.15	0.64%	0.67%
3	23.1	0.0181	0.0200	23.25	23.26	0.63%	0.69%
4	24.3	0.0191	0.0200	24.45	24.46	0.63%	0.66%
5	25.5	0.0203	0.0217	25.66	25.67	0.64%	0.68%
6	26.8	0.0218	0.0217	26.97	26.97	0.65%	0.65%
7	28.1	0.0236	0.0250	28.29	28.30	0.67%	0.71%
8	29.6	0.0257	0.0267	29.81	29.81	0.69%	0.72%
9	31.2	0.0280	0.0267	31.42	31.41	0.72%	0.68%
10	32.8	0.0307	0.0317	33.05	33.05	0.75%	0.77%
11	34.7	0.0336	0.0367	34.97	34.99	0.78%	0.85%
12	36.9	0.0368	0.0417	37.19	37.23	0.80%	0.90%
13	39.4	0.0403	0.0417	39.72	39.73	0.82%	0.85%
14	41.9	0.0441	0.0450	42.25	42.26	0.84%	0.86%
15	44.6	0.0481	0.0483	44.99	44.99	0.86%	0.87%
16	47.5	0.0524	0.0483	47.92	47.89	0.88%	0.81%
17	50.4	0.0509	0.0450	50.81	50.76	0.81%	0.71%
18	53.1	0.0434	0.0417	53.45	53.43	0.65%	0.63%
19	55.6	0.0360	0.0350	55.89	55.88	0.52%	0.50%
20	57.7	0.0285	0.0233	57.93	57.89	0.40%	0.32%
21	59.1	0.0210	0.0150	59.27	59.22	0.28%	0.20%
22	60.0	0.0135	0.0083	60.11	60.07	0.18%	0.11%
23	60.5	0.0061	0.0033	60.55	60.53	0.08%	0.04%
24	60.7	-0.0014	-0.0017	60.69	60.69	0.02%	0.02%
25	60.6	-0.0089	-0.0067	60.53	60.55	0.12%	0.09%
26	60.2	-0.0090	-0.0067	60.13	60.15	0.12%	0.09%
27	59.8	-0.0089	-0.0067	59.73	59.75	0.12%	0.09%
28	59.4	-0.0088	-0.0067	59.33	59.35	0.12%	0.09%
29	59.0	-0.0087	-0.0083	58.93	58.93	0.12%	0.11%
30	58.5	-0.0086	-0.0083	58.43	58.43	0.12%	0.11%
31	58.0	-0.0086	-0.0083	57.93	57.93	0.12%	0.12%
32	57.5	-0.0085	-0.0100	57.43	57.42	0.12%	0.14%
33	56.9	-0.0084	-0.0083	56.83	56.83	0.12%	0.12%
34	56.4	-0.0083	-0.0083	56.33	56.33	0.12%	0.12%
35	55.9	-0.0083	-0.0100	55.83	55.82	0.12%	0.14%
36	55.3	-0.0082	-0.0067	55.23	55.25	0.12%	0.10%
37	54.9	-0.0081	-0.0083	54.83	54.83	0.12%	0.12%
38	54.4	-0.0080	-0.0100	54.34	54.32	0.12%	0.15%
39	53.8	-0.0080	-0.0083	53.74	53.73	0.12%	0.12%
40	53.3	-0.0079	-0.0083	53.24	53.23	0.12%	0.13%
41	52.8	-0.0078	-0.0083	52.74	52.73	0.12%	0.13%

42	52.3	-0.0078	-0.0083	52.24	52.23	0.12%	0.13%
43	51.8	-0.0077	-0.0067	51.74	51.75	0.12%	0.10%
44	51.4	-0.0076	-0.0067	51.34	51.35	0.12%	0.10%
45	51.0	-0.0076	-0.0067	50.94	50.95	0.12%	0.10%
46	50.6	-0.0075	-0.0067	50.54	50.55	0.12%	0.11%
47	50.2	-0.0074	-0.0067	50.14	50.15	0.12%	0.11%
48	49.8	-0.0074	-0.0067	49.74	49.75	0.12%	0.11%
49	49.4	-0.0073	-0.0067	49.34	49.35	0.12%	0.11%
50	49.0	-0.0072	-0.0033	48.94	48.97	0.12%	0.05%

Tabela 4:desvios entre as temperaturas corrigidas pelos métodos numérico e de aproximação por funções

Observa-se que o desvio calculado é baixo, não atingindo mais de 0,9% em cada ponto. Porém mesmo que o desvio seja baixo, ele deve ser utilizado no tratamento de dados para corrigir a temperatura medida.

Com as temperaturas corrigidas, segue o gráfico da temperatura em função do tempo, com o melhoramento da aproximação por funções.

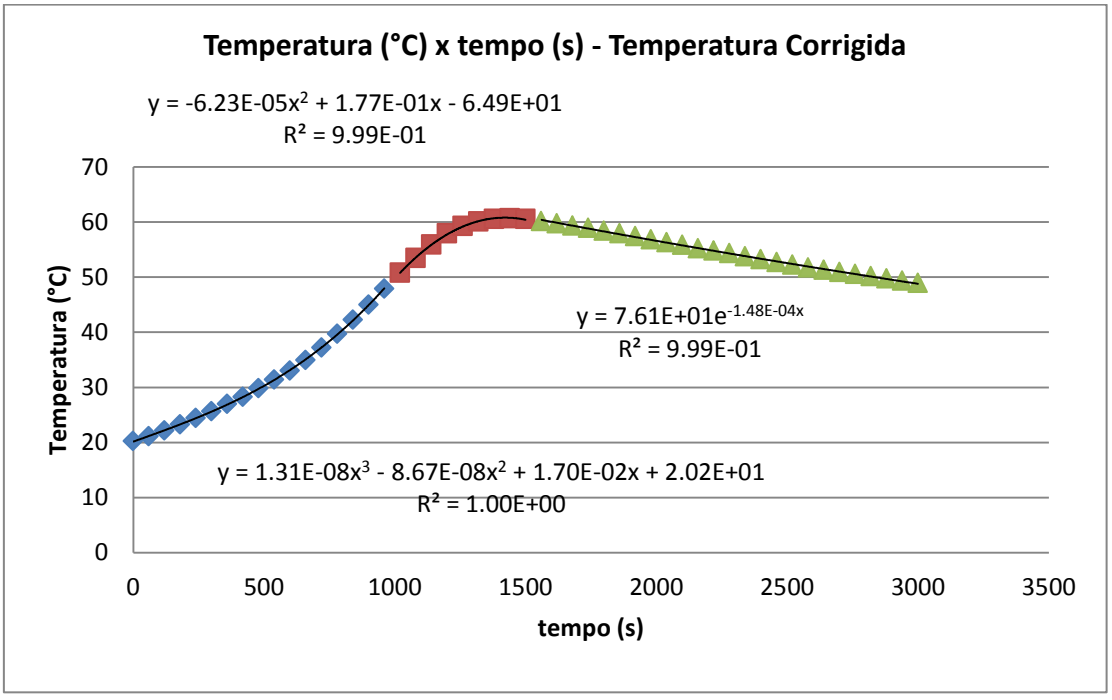

Figura 4: gráfico da temperatura em função do tempo corrigida pela derivada de aproximação por funções

5.2.2 Cálculo do coeficiente global de troca térmica do sistema

Posteriormente, deve-ser calcular qual a taxa de calor dissipado para o meio ambiente, dado que o sistema não é adiabático.

Pode-se considerar que durante a curva verde, a reação já foi concluída, tendo sua conversão completa. Neste caso, a variação de temperatura no sistema é dado somente pela dissipação do calor para o meio externo e pode ser representada pelo balanço de energia a seguir:

$$M.Cp.\frac{\partial T}{\partial t} = -UA(T - T_{amb}) \quad (23)$$

Onde integrando, encontra-se a seguinte relação:

$$\frac{UA}{M.Cp} = -\frac{1}{(t_f - t_0)}.ln\left(\frac{T_f - T_{amb}}{T_0 - T_{amb}}\right) \quad (24)$$

Onde t0 é o tempo a partir do qual reação foi concluída, neste caso, t0=31 minutos, tempo que é posterior à inflexão da curva a fim de se garantir o término completo da reação, e no qual a queda da temperatura passa a ser exponencial. Para o tempo final, utilza-se o último instante no qual foram anotados os dados, t=50min.

Plotando-se $ln\left(\frac{T_f - T_{amb}}{T_0 - T_{amb}}\right)$ em função do tempo , obtém-se o gráfico a seguir, de onde pode-se extrair o valor de $\frac{UA}{M.Cp}$ como o coeficiente angular da reta equivalente a $2.55 \times 10^{-4} s^{-1}$.

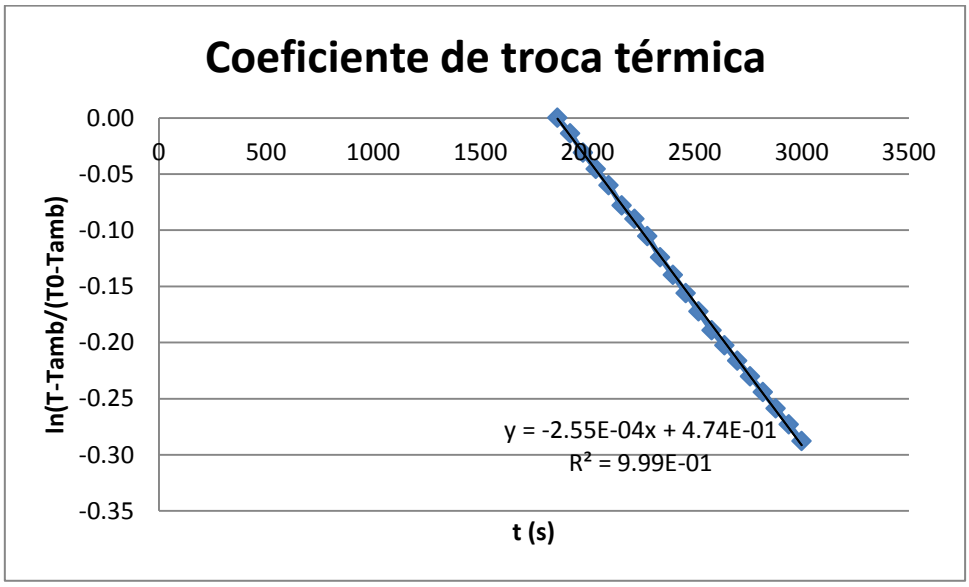

Figura 5: obtenção gráfica do coeficiente global de troca térmica do sistema

A fim de obter-se o $M.Cp$ do sistema, foram calculados os Cps médios dos componentes entre as temperaturas mais baixa e mais alta do experimento.

$Cp\ (J/g.K)$			
T (°C)	**Peixinho (Fe3O4)**	**Anidrido Acético**	**Ácido Acético**
20.10	0.638	2.047	1.812
60.70	0.699	2.211	2.014
Média	0.668	1.913	2.129

Tabela 5:valores do Cp médio dos componentes do sistema os quais possuem variações significativas no calor específico

Os valores de cp para o Fe3O4, Anidrido Acético e Ácido Acético foram calculados baseado em equações em função da temperatura, obtidas pela ref [2]. Já para a Água e para o Isopor (Poliestireno Extendido), como os valores de calor específico não variam consideravelmente na faixa de temperatura na qual os experimentos foram realizados, foi utilizado um valor constante obtido por [2].

$Cp\ (J/g.K)$	
Água	**Isopor**
4,179	1,21

Tabela 6:valores do Cp dos componentes do sistema que não possuem variações significativas no calor específico

As massas iniciais e finais dos reagentes e produtos (água, anidrido acético e ácido acético) variam com o tempo, devido ao consumo dos reagentes e formação dos produtos. A concentração destas substâncias é calculada considerando-se que todo o reagente em excesso inserido foi consumido.

Com os dados de massa específica e massa molar da água, anidrido acético, e ácido acético, pode-se calcular as massas no início e fim do experimento para cada uma das sustâncias.

Componente	**P (g/cm3)**	**MM (g/mol)**
Água	0,996	18
Anidrido Acético	1,082	102.09
Ácido Acético	1,049	60

Tabela 7:valores da densidade e massa molar dos componentes do sistema

O cálculo do mcp realizado é mostrado abaixo:

$\boldsymbol{M.Cp\ (J/K)}$						
$\boldsymbol{Componente}$	$\boldsymbol{Cp_{médio}\ (\frac{J}{gK})}$	$\boldsymbol{M_0(g)}$	$\boldsymbol{M_f(g)}$	$\boldsymbol{M.Cp_0(J/K)}$	$\boldsymbol{M.Cp_f(J/K)}$	$\boldsymbol{M.Cp_{médio}(J/K)}$
Peixinho	0.67	4.46	4.46	2.98	2.98	2.98
Isopor	1.21	4.13	4.13	5.00	5.00	5.00
Ácido Ac.	2.13	0.00	35.94	0.00	76.54	38.27

Anidrido Ac.	1.91	61.16	0.00	116.99	0.00	58.49
Água	4.18	139.44	128.66	582.72	537.66	560.19

Tabela 8:cáculo do m.Cp dos componentes do sistema

Sendo assim, realiza-se a soma da média dos $M.Cps\ (J/K)$ dos componentes do sistema, obtendo-se o valor de 664.93 J/K.

$M.Cp\ (J/K)$**do sistema**		
Início	**Fim**	**Média**
707.68	622.17	664.93

Tabela 9:cáculo do m.Cp médio do sistema

Com o valor de Mcp do sistema pode-se calcula o valor de UA pela equação (24):

$$\frac{UA}{M.Cp} = 2.55 \times 10^{-4}$$

Logo, obtém-se para UA o valor de 0.1696 J/s.K.

5.2.3 Obtenção dos parâmetros cinéticos da reação

Com os valores de UA e mC_p pode resolver a equação a seguir:

$$(mC_p)\ (T_{i+1} - T_i) = -UA \int_{ti}^{ti+1} (T(t) - T_{amb})\, dt + N_{A0}(-\Delta H)(X_{Ai+1} - X_{Ai}) \quad (25)$$

O valor do calor de reação ΔH foi obtido pela referência [8]

ΔH (cal/mol)
-14300

Tabela 10:calor de reação para a hidrólise do anidrido acético

Para calcular a integral $\int_{ti}^{ti+1}(T(t) - T_{amb})\, dt$, utiliza-se o método de trapézios, determinando-se que a integral no tempo final vale zero e calculando regressivamente até o tempo inicial t=0s. Neste caso:

$$\int_{t_i}^{t_{i+1}} (T(t) - T_{amb})dt = [(T(t_{i+1}) - T_{amb}) + (T(t_i) - T_{amb})].\frac{(t_{i+1} - t_i)}{2} \quad (26)$$

Substituindo-se os valores do cálculo da integral $\int_{ti}^{ti+1}(T(t) - T_{amb})$, UA, mC_p e ΔH, obtem-se a expressão da qual pode-se obter o valor da conversão X_{Ai}, em qualquer instante de tempo i:

No instante inicial, deve-se considerar que a conversão X_{A0} não é igual a zero, pois dado que o anidrido acético é muito reativo com a água, existe a possibilidade de que ele possa ter reagido com a água presente no ar ao longo do tempo no qual o frasco do reagente foi manuseado.

Neste caso, deve-se calcular a conversão regressivamente, utilizando-se o valor de $X_{Afinal} = 1$, para o último ponto do experimento no tempo t=50min. Deste modo, a expressão de cálculo do de X_{Ai} é igual a:

$$x_A^i = x_A^{i+1} - \frac{(mC_p)(T_{i+1} - T_i) + UA\int_{t_i}^{t_{i+1}}(T(t) - T_{amb})dt}{(-\Delta H)N_{A0}} \quad (27)$$

Novamente utilizando o balanço de Energia, pode-se calcular o valor da taxa de reação a cada instante t, pela equação:

$$(-r_A) = \frac{(mC_p)_r \frac{\partial T(t)}{\partial t} + UA(T - T_{amb})}{V(-\Delta H)} (28)$$

Seguem os valores da taxa de reação $-r_A$e da conversão $X_A$para cada tempo:

$t\ (min)$	$\int_{t_i}^{t_{i+1}}(T(t) - T_{amb})dt$	X_A	$-r_A$ (mol/L.s)
0	76683.98	0.10	0.00092
1	76762.79	0.12	0.00094
2	76784.49	0.14	0.00098
3	76742.94	0.16	0.00103
4	76632.00	0.18	0.00110
5	76448.55	0.21	0.00118
6	76189.43	0.23	0.00129
7	75851.53	0.26	0.00140
8	75428.70	0.29	0.00154
9	74911.80	0.32	0.00170

10	74297.70	0.35	0.00187
11	73577.27	0.39	0.00206
12	72732.36	0.44	0.00227
13	71744.85	0.49	0.00250
14	70605.59	0.54	0.00274
15	69308.45	0.60	0.00301
16	67841.30	0.66	0.00329
17	66199.47	0.72	0.00325
18	64391.81	0.78	0.00287
19	62431.74	0.83	0.00248
20	60337.27	0.88	0.00210
21	58141.38	0.92	0.00170
22	55880.09	0.94	0.00129
23	53580.38	0.96	0.00088
24	51263.27	0.98	0.00047
25	48946.75	0.98	0.00005
26	46647.04	0.99	0.00004
27	44371.32	0.99	0.00004
28	42119.57	0.99	0.00004
29	39891.77	1.00	0.00004
30	37690.94	1.00	0.00004
31	35520.07	1.00	0.00003
32	33379.17	1.00	0.00003
33	31271.23	1.00	0.00003
34	29196.25	1.00	0.00002
35	27151.24	1.00	0.00002
36	25139.19	1.00	0.00002

37	23157.11	1.00	0.00001
38	21201.99	1.00	0.00001
39	19279.84	1.00	0.00001
40	17390.66	1.00	0.00000
41	15531.44	1.00	0.00000
42	13702.19	1.00	0.00000
43	11902.90	1.00	-0.00001
44	10130.58	1.00	-0.00001
45	8382.23	1.00	-0.00001
46	6657.85	1.00	-0.00001
47	4957.43	1.00	-0.00001
48	3280.99	1.00	-0.00002
49	1628.51	1.00	-0.00002
50	0.00	1.00	-0.00002

Tabela 11: contendo integral de T-Tamb, conversão e taxa de reação

Utiizando-se os valores da conversão, pode-se a cada instante calcular as concentrações dos reagentes C_A e C_B, segundo as equações:

$$C_A = C_{A0}(1 - X_A)(29)$$

$$C_B = C_{A0}\left(\frac{N_{B0}}{N_{A0}} - X_A\right)(30)$$

Por meio dos valores das concentrações Ca, Cb e da taxa da reação $(-r_A)$, obtém-se o valor da constante da reação a uma dada temperatura:

$$(-r_A) = kC_AC_W(31)$$

Finalmente e por meio da equação de Arrhenius, temos a seguinte igualdade.

$k = k_0 e^{-(E/RT)}(32)$, ou rearranjada: $\ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E}{R}\frac{1}{T_r}$ (33)

Os valores de C_A, C_B, $-r_A$, K e e $1/T$ estão explicitados na tabela abaixo:

t(min)	Ca (mol/L)	Cb (mol/L)	-ra (mol/L.s)	K	1/T (1/K)
0	3.00	38.52	0.00092	7.97E-06	0.00341
1	2.64	38.47	0.00094	9.26E-06	0.00340
2	2.58	38.41	0.00098	9.83E-06	0.00339
3	2.52	38.35	0.00103	1.06E-05	0.00338
4	2.45	38.28	0.00110	1.17E-05	0.00336
5	2.38	38.21	0.00118	1.30E-05	0.00335
6	2.31	38.13	0.00129	1.46E-05	0.00333
7	2.23	38.06	0.00140	1.66E-05	0.00332
8	2.14	37.96	0.00154	1.90E-05	0.00330
9	2.04	37.87	0.00170	2.19E-05	0.00328
10	1.94	37.77	0.00187	2.54E-05	0.00327
11	1.82	37.65	0.00206	2.99E-05	0.00325
12	1.69	37.52	0.00227	3.58E-05	0.00322
13	1.53	37.36	0.00250	4.36E-05	0.00320
14	1.38	37.20	0.00274	5.36E-05	0.00317
15	1.20	37.03	0.00301	6.74E-05	0.00314
16	1.02	36.85	0.00329	8.75E-05	0.00312
17	0.84	36.66	0.00325	1.06E-04	0.00309
18	0.66	36.49	0.00287	1.18E-04	0.00306
19	0.50	36.33	0.00248	1.37E-04	0.00304
20	0.36	36.18	0.00210	1.63E-04	0.00302
21	0.25	36.08	0.00170	1.88E-04	0.00301
22	0.17	36.00	0.00129	2.09E-04	0.00300
23	0.11	35.94	0.00088	2.15E-04	0.00300
24	0.07	35.90	0.00047	1.77E-04	0.00300
25	0.05	35.88	0.00005	2.88E-05	0.00300
26	0.04	35.87	0.00004	3.03E-05	0.00300
27	0.03	35.86	0.00004	3.95E-05	0.00301
28	0.02	35.85	0.00004	5.72E-05	0.00301
29	0.01	35.84	0.00004	1.06E-04	0.00301
30	0.01	35.83	0.00004	1.48E-04	0.00302
31	0.00	35.83	0.00003	2.45E-04	0.00302
32	0.00	35.83	0.00003	7.03E-04	0.00303
33	0.00	35.83	0.00003	1.57E-04	0.00303
34	0.00	35.83	0.00002	2.16E-04	0.00304
35	0.00	35.83	0.00002	3.18E-04	0.00304
36	0.01	35.83	0.00002	6.68E-05	0.00305
37	0.00	35.83	0.00001	5.82E-04	0.00305
38	0.00	35.83	0.00001	4.24E-04	0.00305
39	0.01	35.83	0.00001	2.65E-05	0.00306
40	0.01	35.84	0.00000	1.18E-05	0.00307
41	0.01	35.84	0.00000	3.25E-07	0.00307

Tabela 12: concentrções de água e anidrido ao longo do tempo, taxa de reação, K e 1/T

A fim de se obter os parâmetros cinéticos da reação k0 e energia de ativação, plota-se um gráfico de ln(k) em função de 1/T:

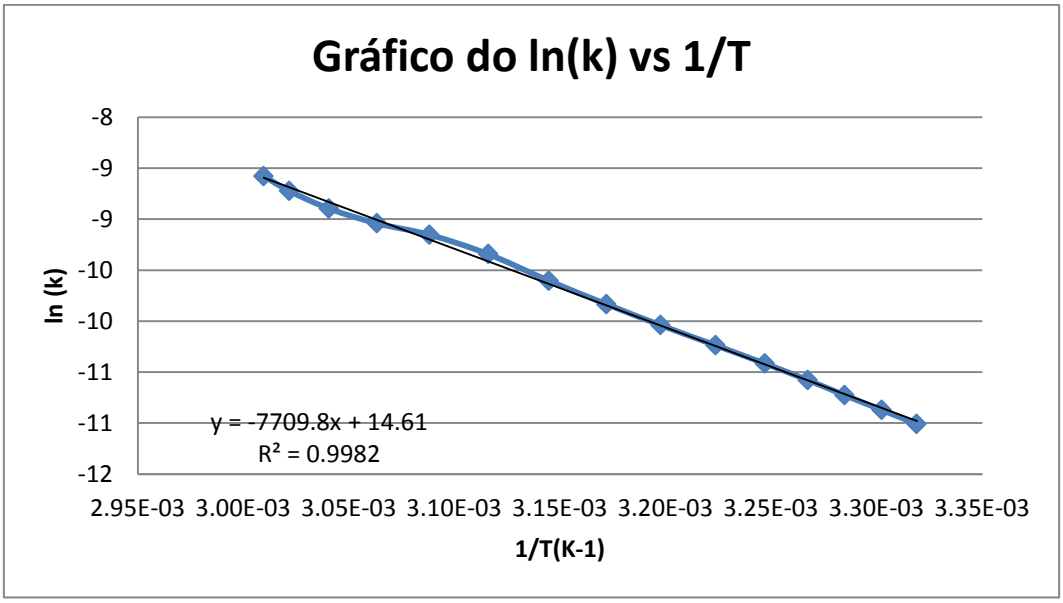

Figura 6:gráfico de Arrhenius para obtenção dos parâmetros cinéticos

Deste gráfico, obtém-se que o coeficiente linear representa o valor de ln(k0) = 14.61.

Também obtem-se o valor de $-\frac{E}{R}$ como coeficiente angular igual a -7709.8. Como R = 8.31446, então E = 64102.36 J/mol = 15.32 kcal/mol.

5.2.3.1 Simulação do comportamento da reação com os parâmetros cinéticos obtidos

Após calcular os valores das constantes cinéticas, pelo método descrito acima, realiza-se uma simulação com intenção de obter graficamente qual o valor da temperatura, taxa de reação e conversão esperadas em função do tempo, dados estes parâmetros.

Utiliza-se um intervalo de tempo de 0.1s, e para cada instante t, calcula-se a taxa de reação , a conversão, e a temperatura.

Pela equação do Balanço do reator tem-se que:

$$N_{A0}\frac{dX_A}{dt} = (-r_A)V \quad (34)$$

Logo, para cada instante de tempo i, tem-se que

$$\frac{dX_{A_i}}{dt} = \frac{(-r_A)_i}{C_{A0}} (35)$$

Deste modo, pode-ser calcular Xa para cada intervalo i de tempo, utilizando como ponto inicial o X_{A_0}obtido pelo tratamento de dados.

$$X_{A_i} = X_{A_{i-1}} + \frac{dX_{A_{i-1}}}{dt} (36)$$

A taxa da reação é dada por $-r_A = kC_AC_B$, onde:

$$C_A = C_{A0}(1 - X_A) (37)$$

$$C_B = C_{A0}\left(\frac{N_{B0}}{N_{A0}} - X_A\right) (38)$$

$$k = \exp(\ln k_0 - \frac{E}{R.T}) (39)$$

Logo, a taxa de reação para cada tempo i pode ser escrita como:

$$-r_{A_i} = {C_{A0}}^2\left(1 - X_{A_i}\right) \times (\theta_{B0} - \mathrm{X_{A_i}}) \times \exp(\ln k_0 - \frac{E}{R.T_i}) (40)$$

E pelo balanço de energia descrito pela equação (25), pode-se reescrever que

$$\frac{\partial T}{\partial t}_i = \frac{-UA(T - T_{amb}) + N_{A0}\frac{dX_{A_i}}{dt}(-\Delta H)}{\left(mC_p\right)} (41)$$

Deste modo, pode-ser calcular a temperatura T para cada intervalo i de tempo, utilizando como ponto inicial a T_0.

$$T_i = T_{i-1} + \frac{\partial T}{\partial t}_{i-1} (42)$$

Logo,pode-se calcular para cada instante de tempo i , a conversão X_{A_i}, a temperatura T_i, a taxa de reação $(-r_{A_i})$, e as derivadas$\frac{dX_{A_i}}{dt}$ e $\frac{\partial T}{\partial t}_i$.

5.2.3.1.1 Verificação da eficácia da simulação

Logo, pode-se plotar no mesmo gráfico as duas curvas de Xa em função do tempo para os dois deltas de tempo: 0,1s e 0,2s a fim de comprovar-se a eficácia e validade do método de simulação.

Segue o gráfico de comparação para os dois deltas de tempo:

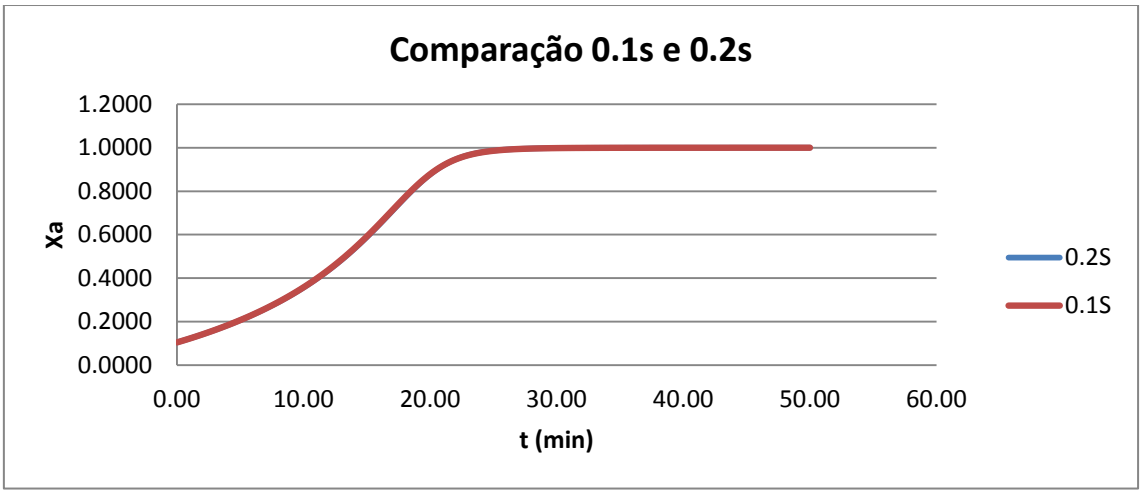

Figura 7: comparação das simulações com intervalo de tempo de 0,1s e 0,2 s

Pode-se notar, que os gráficos praticamentese sobrepõem-se. Logo o método para simulação pode ser utilizado.

5.2.3.1.2 Validação dos parâmetros cinétios

A fim de validar os parâmetros cinéticos da reação obtidos experimentalmente, plota-se em um mesmo gráfico, a temperatura T e conversão Xa em função do tempo para os valores experimentais e para os valores esperados, considerando-se a simulação realizada com os parâmetros cinéticos:

Segue o gráfico contendo os valores comparativos de Xa em função do tempo:

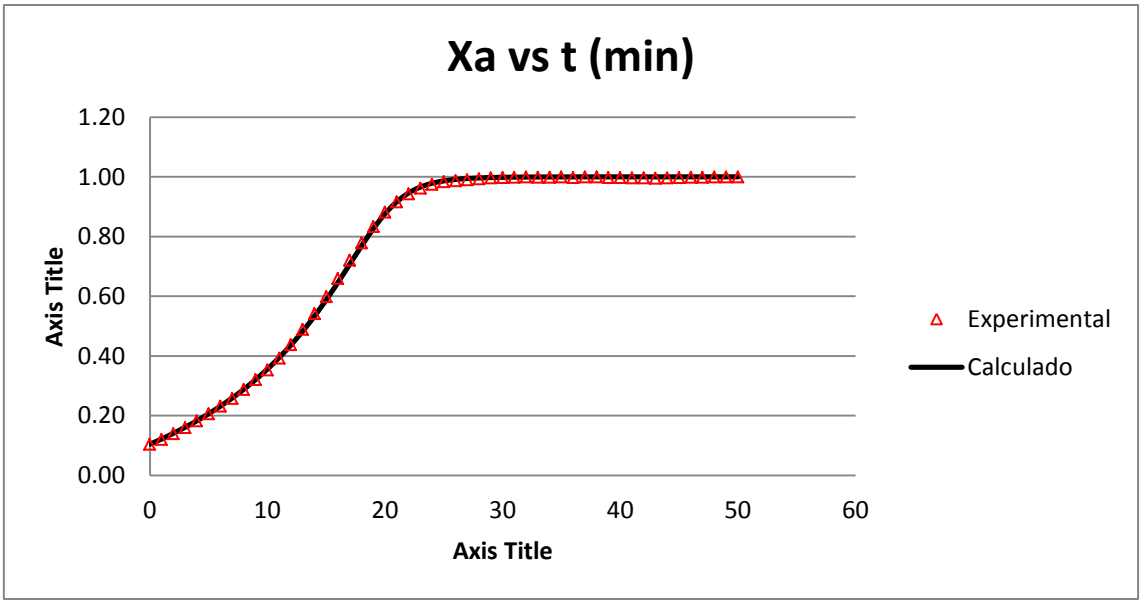

Figura 8: comparação dos valores calculado e experimental da conversão em função do tempo

Segue o gráfico comparativo da temperatura T em função do tempo t:

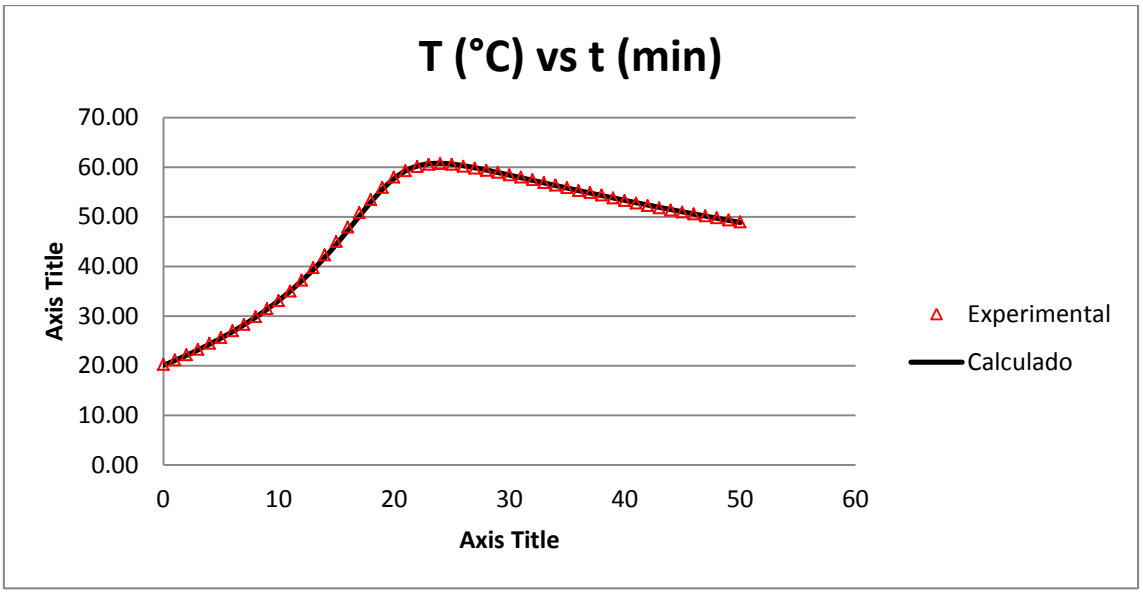

Figura 9: comparação dos valores calculado e experimental da temperatura em função do tempo

Pode-se concluir que o modelo ajusta-se muito bem aos dados experimentais. Portanto, os valores dos parâmetros cinéticos calculados estão validados.

6 RESULTADOS

6.1 Série 1 de experimentos: variação da concentração inicial de anidrido acético (reações com água em excesso)

6.1.1 Comparação gráfica do comportamento da temperatura em função do tempo

Primeiramente, foi realizada uma série de seis ensaios da reação de hidrólise do anidrido acético com a água em excesso. Os ensaios foram feitos, variando-se a concentração inicial do anidrido acético, com o intuito de realizar estudo da influência desta concentração nos parâmetros cinéticos da reação.

Para todos os experimentos, utilizou-se um volume total de água mais anidrido de 200ml, de onde modificou-se a concentração do anidrido acético, variando-se as proporções entre os dois reagentes. Os volumes utillizados e a concentração inicial do anidrido são explicitados na tabela abaixo:

Ensaio	Vagua (ml)	Vanid (ml)	Vtotal (ml)	Ca0 (mol/L)	Tamb (°C)
1	130.00	65.55	195.55	3.55	18.00
2	140.00	56.53	196.53	3.05	22.00
3	150.00	47.50	197.50	2.55	22.00
4	159.00	38.95	197.95	2.09	18.00
5	180.00	18.53	198.53	9.89	15.00
6	189.50	9.50	199.00	5.06	22.00

Tabela13: Volumes iniciais dos reagentes na primeira série de ensaios

Como o anidrido acético é o reagente limitante nesta série de ensaios, é esperado que quanto maior a concentração inicial deste composto, maior será o aumento da temperatura na solução, causado pela liberação de calor pela reação exotérmica. Isto deve-se à maior quantidade de anidrido acético disponível para reagir dado que a água está em excesso.

Segue o gráfico contendo a temperatura em função do tempo para cada um dos ensaios:

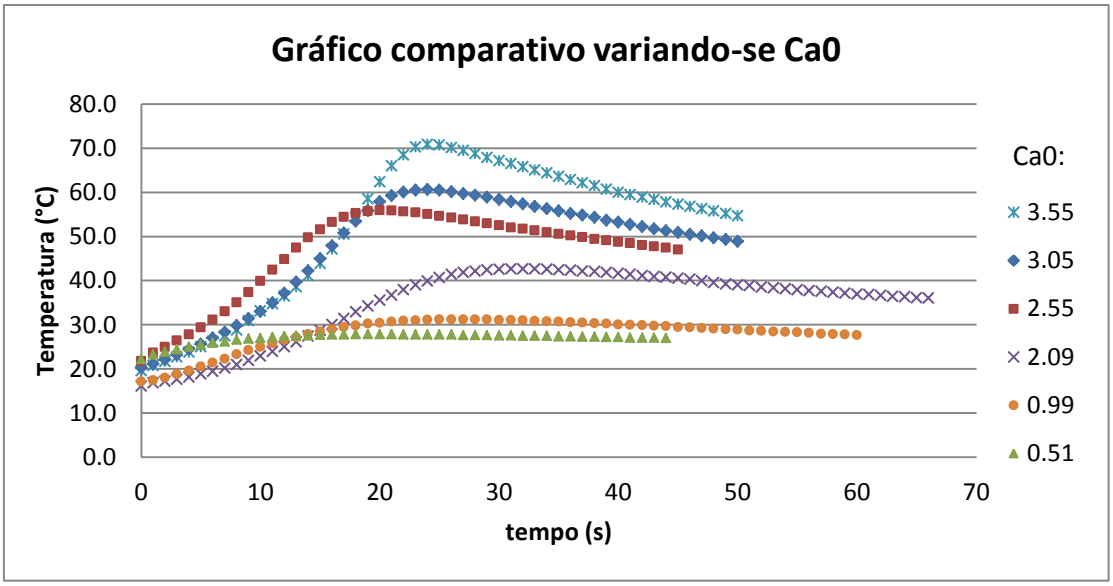

Figura 10: Variação da temperatura experimental em função do tempo para os diferentes ensaios da série 1

6.1.2 Obtenção dos parâmetros cinéticos e coeficiente de troca térmica

A seguir, é apresentada a tabela resumo dos parâmetros cinéticos e o coeficiente térmico do sistema na reação de hidrólise do anidrido acético experimentalmente obtidos para cada ensaio realizado:

Ensaio	Ca0 (mol/L)	ln k0 (L/mol.s)	E (kJ/mol)	UA (W/K)
1	3.55	14.71	64.70	0.1540
2	3.05	14.61	64.10	0.1696
3	2.55	14.92	64.37	0.1520
4	2.09	20.59	77.65	0.1107
5	9.89	19.39	73.25	0.0990
6	5.06	19.04	71.88	0.1059

Tabela 14: parâmetros cinéticos e coeficiente de troca térmicapara série de ensaios 1

6.1.3 Validação dos parâmetros cinéticos obtidos

Com o objetivo de validar os parâmetros cinéticos obtidos experimentalmente, realizou-se uma simulação do comportamento da temperatura e da conversão da reação em função do tempo.

Seguem gráficos contendo as curvas experimentais e calculadas da temperatura e da conversão para cada ensaio:

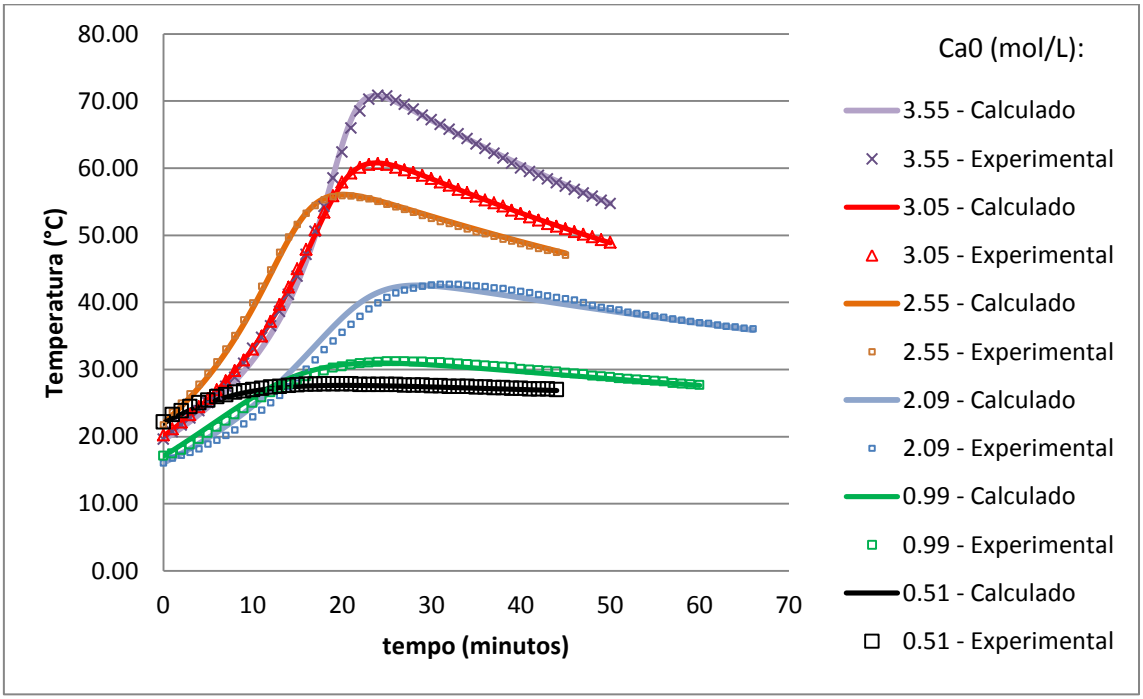

Figura 11: comportamento da temperatura em função do tempo, calculada e experimental para cada ensaio da série 1

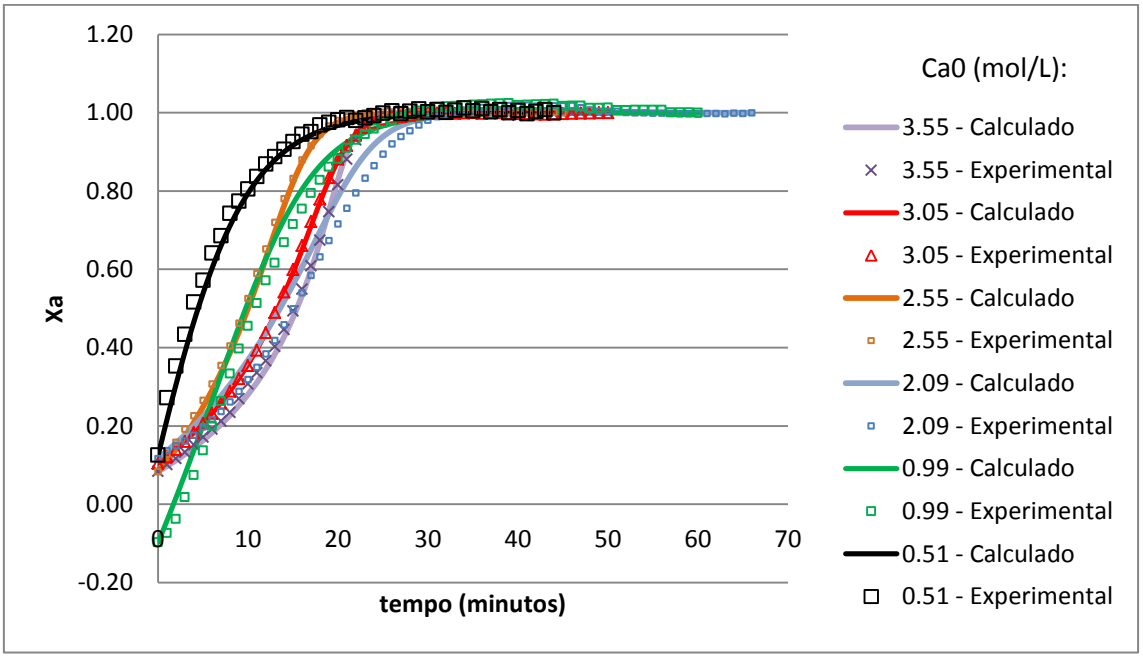

Figura 12: comportamento da conversão em função do tempo, calculada e experimental para cada ensaio da série 1

Pode-se observar que para a maioria dos ensaios, os dados tiveram ajustes bastante satisfatórios.

6.1.4 Comparação dos parâmetros cinéticos, coeficiente de troca térmica do sistema e conversão inicial da reação

6.1.4.1 Coeficiente de troca térmica

O coeficiente global de troca térmica do sistema é obtido atráves do gráfico do ln(T-Tamb) em função do tempo, onde o coeficiente angular do gráfico representa o termo UA/MCp, como mostra a equação (24).

A seguir plota-se o gráfico comparando os coeficientes obtidos experimentalmente para cada ensaio.

Como os ensaios foram realizados em dias diferentes, e em temperaturas ambiente diferentes, é esperada uma leve variação no coeficiente global de troca térmica do sistema, como mostra a tabela (14).

Pode-se observar que as curvas dos ensaios 1,2 e 3, os quais tiveram melhor ajuste na validação experimental versus calculada (Figuras 11 e 12) possuem um coeficiente angular mais similar entre si, e portanto um coeficiente global de troca térmica parecido.

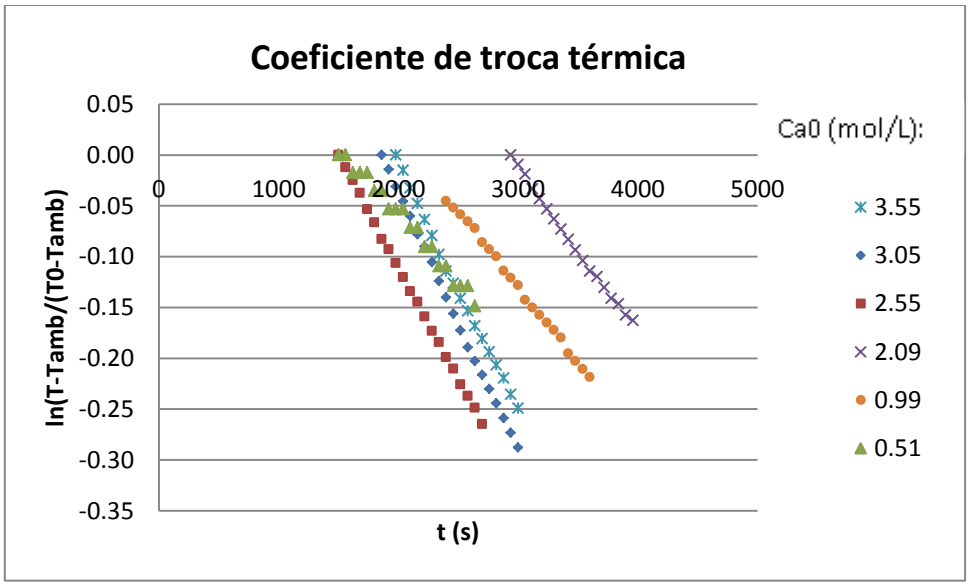

Figura 13: coeficiente global de troca térmica em cada um dos ensaiosda série 1

Em seguida, plota-se o gráfico do coeficiente global de troca térmica UA (W/K) em função da concentração incial de anidrido acético, e confirma-se a informação retirada do gráfico acima. Para os três ensaios com maior concentração inicial de anidrido acético, o valor de UA é bastante próximo.

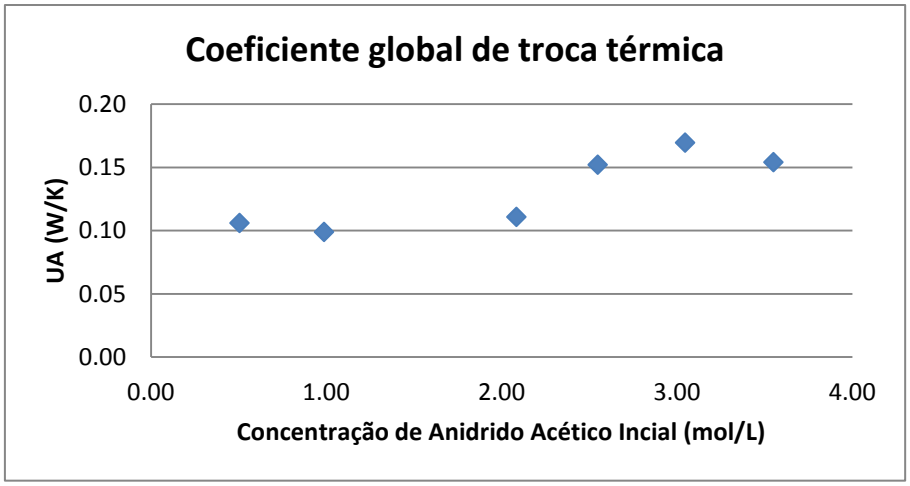

Figura 14: comparação do coeficiente global de troca térmica em cada um dos ensaiosda série 1

6.1.4.2 Conversão inicial

Com o objetivo de confirmar que antes do início da reação nos experimentos já havia uma parte do anidrido acético convertido em ácido acético, determina-se a conversão inicial Xa0 em cada ensaio realizado. É esperado que a conversão incial seja a mesma, dado que em todos os ensaios feitos nesta série foi utilizado o mesmo frasco de reagente.

Ensaio	Ca0 (mol/L)	Xa0
1	3.55	0.08
2	3.05	0.10
3	2.55	0.08
4	2.09	0.12
5	0.99	-0.10
6	0.51	0.13

Tabela 15 : Xa0 obtido experimentalmente para cada ensaio da série 1

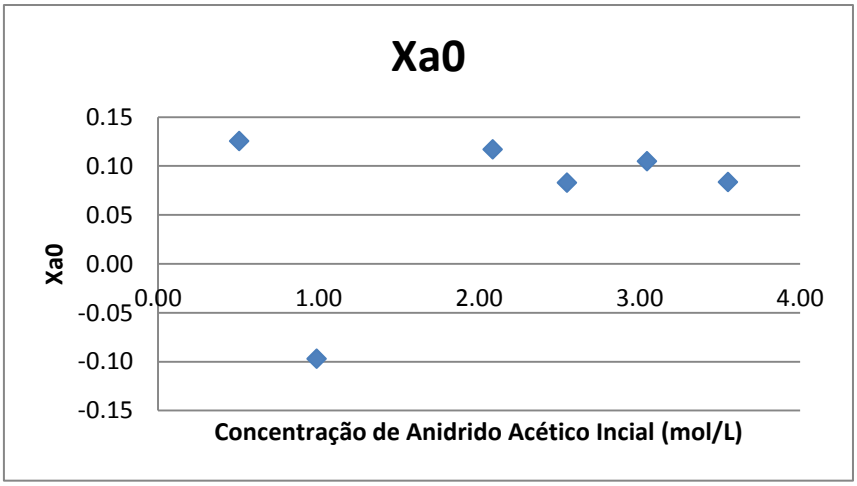

Figura 15: comparação do coeficiente global de troca térmica em cada um dos ensaios da série 1

De acordo com os dados experimentais, a conversão inicial Xa0 é um valor entre 8% e 13%. Esta variação é um desvio aceitável que pode ter ocorrido durante o colhimento dos dados experimentais.

O valor apresentado para o ensaio 5, mostrado na tabela 15 deve ser desconsiderado, pois apresenta um desvio muito grande e, por ser um valor negativo, não pode representar fisicamente a conversão inicial.

6.1.4.3 Parâmetros cinéticos

Segue o gráfico de Arrhenius, de onde obtêm-se os parâmetros cinéticos de cada ensaio através dos coeficientes angular e linear, através da equação (33):

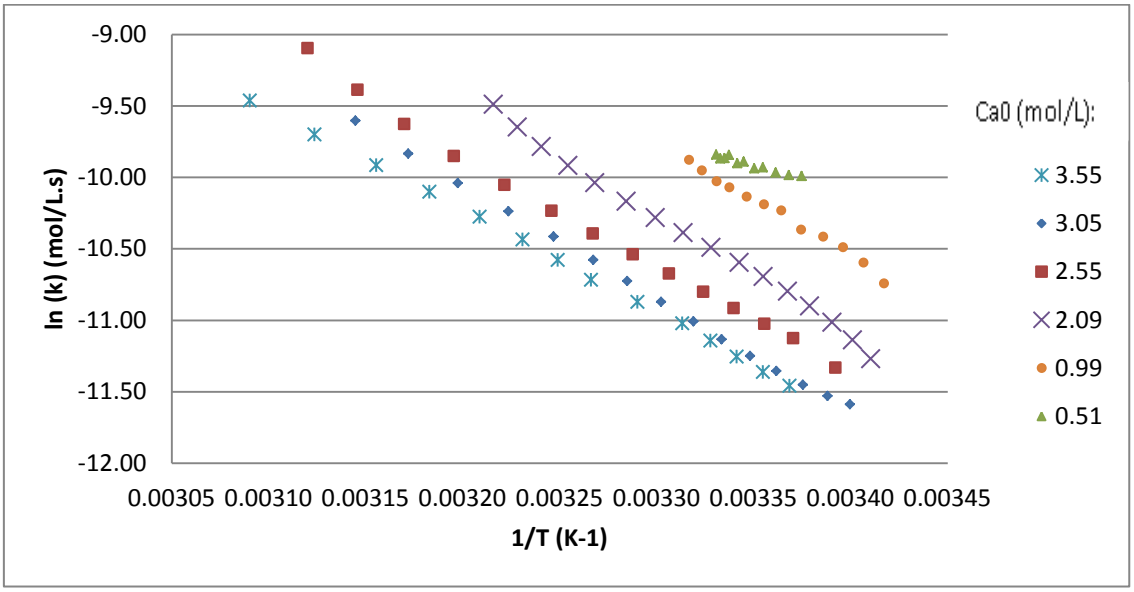

Figura 16: gráfico de Arrhenius para cada um dos ensaios realizados com concentração inicial de anidrido acético da série 1

6.2 Série 2 de experimentos: adição de diferentes concentrações do sal NaCl (cloreto de sódio) - Reações com água em excesso

6.2.1 Comparação gráfica do comportamento da temperatura em função do tempo

Na segunda série de experimentos, foi adicionado ao sistema cloreto de sódio a fim de verificar-se qual a influência da concentração de NaCl na reação de hidrólise do anidrido acético.

Modificou-se o método de medição dos reagentes para colhimento da massa, em gramas, com a utilização de uma balança analítica. Deste modo, melhorou-se a precisão dos dados dos experimentos visto que o método visual de colhimento do volume em uma bureta possui uma margem de erro bastante significativa.

Para todos os experimentos, utilizou-se um volume total de sal dissolvido em água mais anidrido de 200g, variando-se a quantidade de sal adicionado ao sistema. As massas dos reagentes utilizadas, bem como a concentração inicial de NaCl no sistema são explicitados na tabela abaixo:

Ensaio	Magua (g)	Manid (g)	mNaCl (g)	CNaCl (mol/L)	Tamb (°C)
1	150.79	50.27	0.00	0.00	25.0
2	150.98	51.43	2.57	0.22	24.5
3	149.89	50.68	5.23	0.45	27.1
4	151.46	50.90	10.32	0.89	25.8
5	152.06	51.50	15.51	1.33	26.0
6	155.24	51.58	20.71	1.74	24.0

Tabela16: massas iniciais dos reagentes e de NaCl

Segue o gráfico contendo os dados experimentais da temperatura em função do tempo para cada um dos ensaios, variando-se a concentração de NaCl.

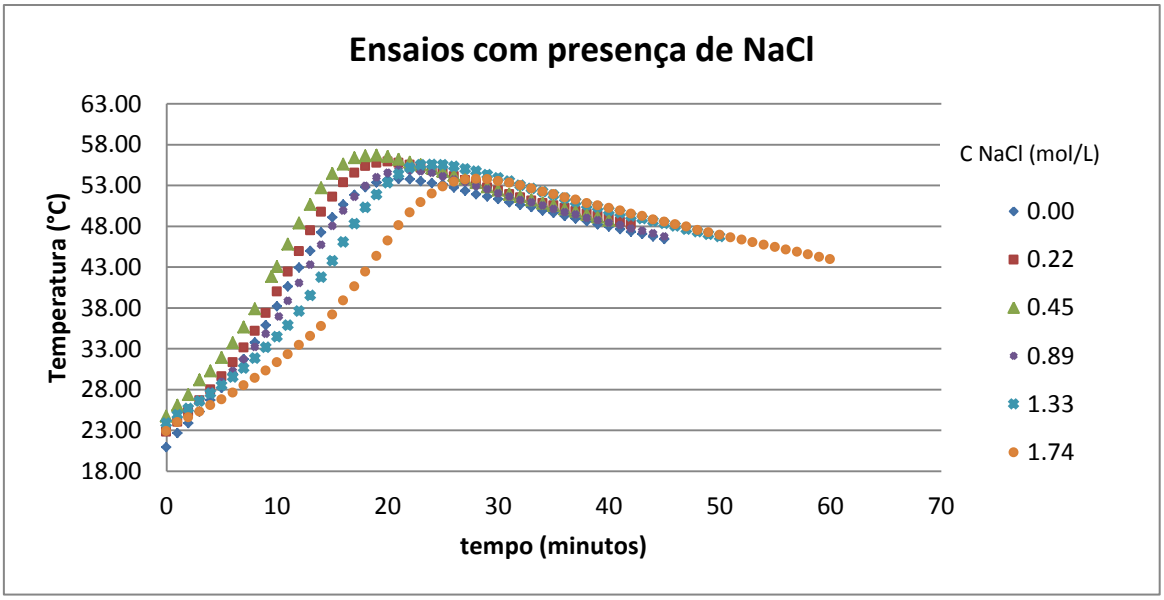

Figura 17: Variação da temperatura experimental em função do tempo para os diferentes ensaiosda série 2

Sabe-se que o calor liberado pela reação é responsável pelo aumento da temperatura ao longo do tempo. Portanto deve-se considerar a variação entre a temperatura no decorrer do tempo em relação à temperatura na qual se iniciou o experimento.

Como os experimentos foram realizados em temperaturas ambiente diferentes, deve-se atentar-se ao fato de que o dado correto a ser analisado é a variação da temperatura, e não a temperatura máxima atingida pelo sistema.

A fim de tornar-se mais visível a influência da concentração do sal na cinética da reação, normalizou-se as curvas obtidas acima para uma mesma temperatura inicial.

Os resultados desta normalização seguem no gráfico abaixo:

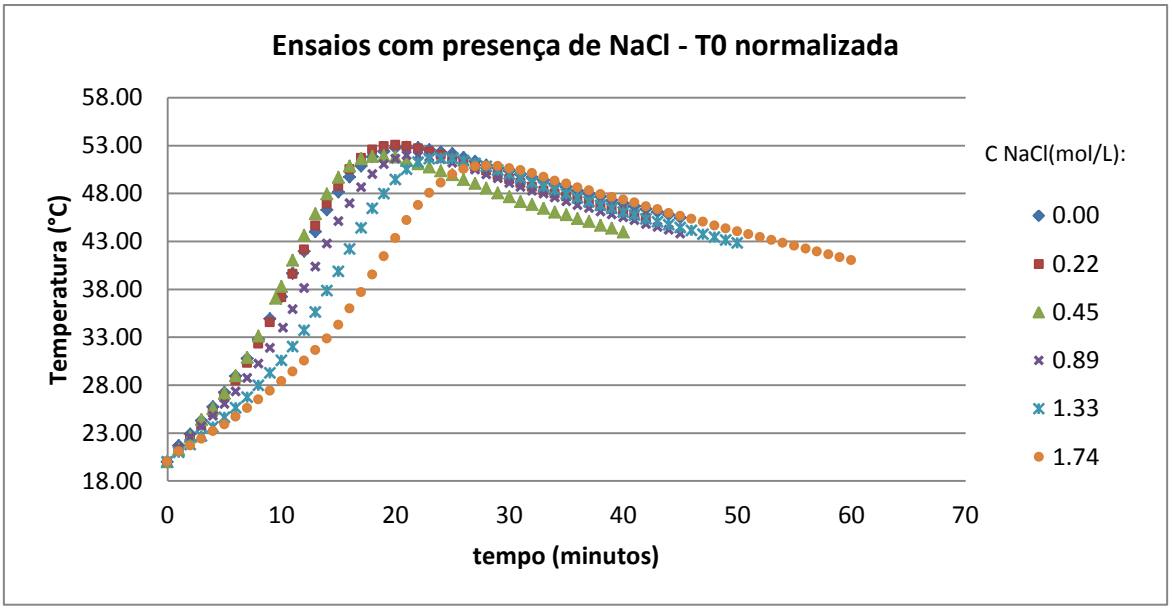

Figura 18: Variação da temperatura normalizada experimental em função do tempo para os diferentes ensaios da série 2

É importante ressaltar, que esta normalização só foi feita a fim de obter-se uma facilidade maior para chegar-se a conclusões do comportamento da temperatura com o aumento da concentração de NaCl.

6.2.2 Obtenção dos parâmetros cinéticos e coeficiente de troca térmica

A seguir, é apresentada a tabela resumo dos parâmetros cinéticos e o coeficiente térmico do sistema na reação de hidrólise do anidrido acético experimentalmente obtidos para cada ensaio realizado:

Ensaio	CNaCl (mol/L)	ln k0 (L/mol.s)	E (kJ/mol)	UA (W/K)
1	0.00	15.07	64.63	0.1600
2	0.22	17.64	71.42	0.1563
3	0.45	16.84	69.63	0.1851
4	0.89	19.60	76.76	0.1763
5	1.33	21.63	82.46	0.1736
6	1.74	23.63	87.76	0.1603

Tabela 17: parâmetros cinéticos e coeficiente de troca térmica da série 2

6.2.3 Validação dos parâmetros cinéticos obtidos

Com o objetivo de validar os parâmetros cinéticos obtidos experimentalmente, realizou-se uma simulação do comportamento da temperatura e da conversão da reação em função do tempo.

Seguem gráficos contendo as curvas experimentais e calculadas da temperatura e da conversão para cada ensaio:

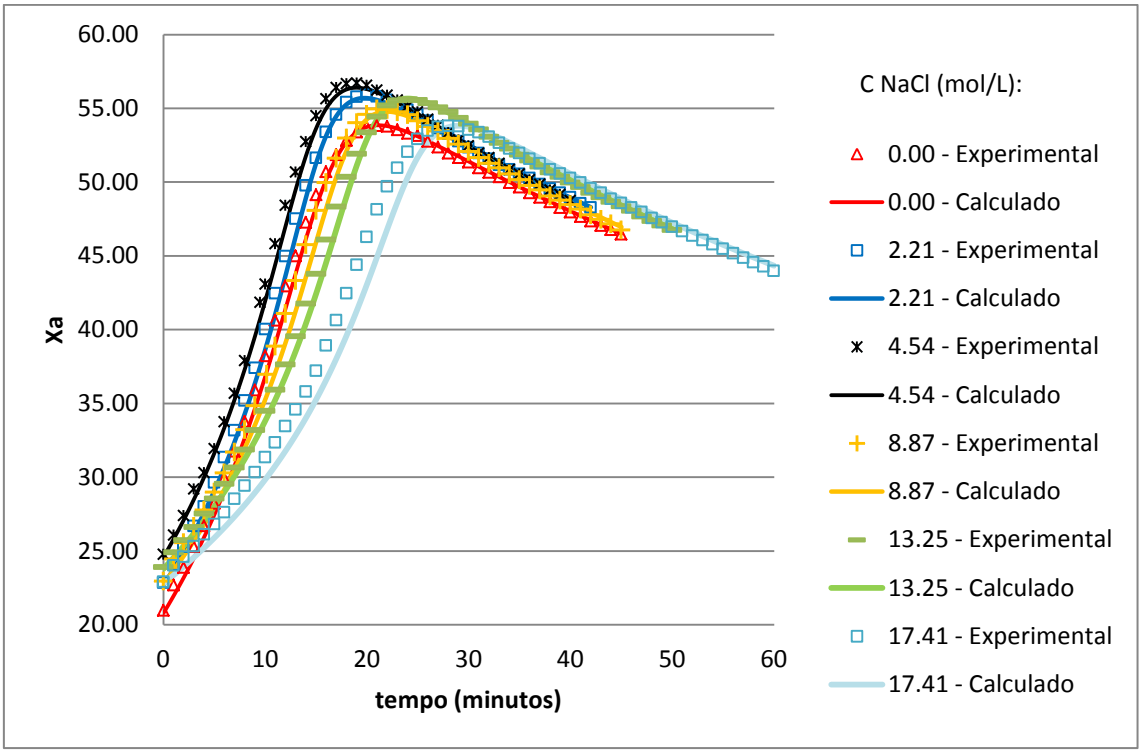

Figura 19: comportamento da temperatura em função do tempo, calculada e experimental para cada ensaio da série 2

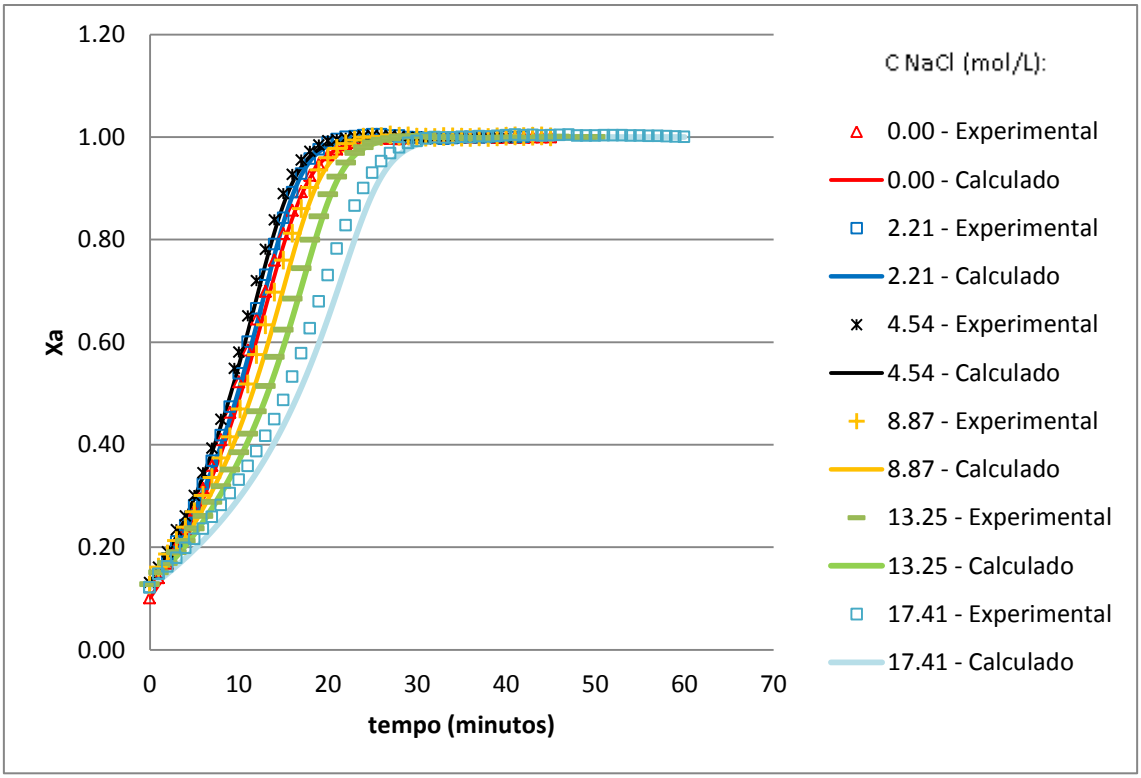

Figura 20: comportamento da conversão em função do tempo, calculada e experimental para cada ensaio da série 2

Pode-se observar que para todos os ensaios, os dados tiveram ajustes bastante satisfatórios.

6.2.4 Comparação dos parâmetros cinéticos, coeficiente de troca térmica do sistema e conversão inicial da reação

6.2.4.1 Coeficiente de troca térmica

A fim de analisar a variação do coeficiente de troca térmica global em cada ensaio, plota-se o gráfico comparando os valores obtidos experimentalmente.

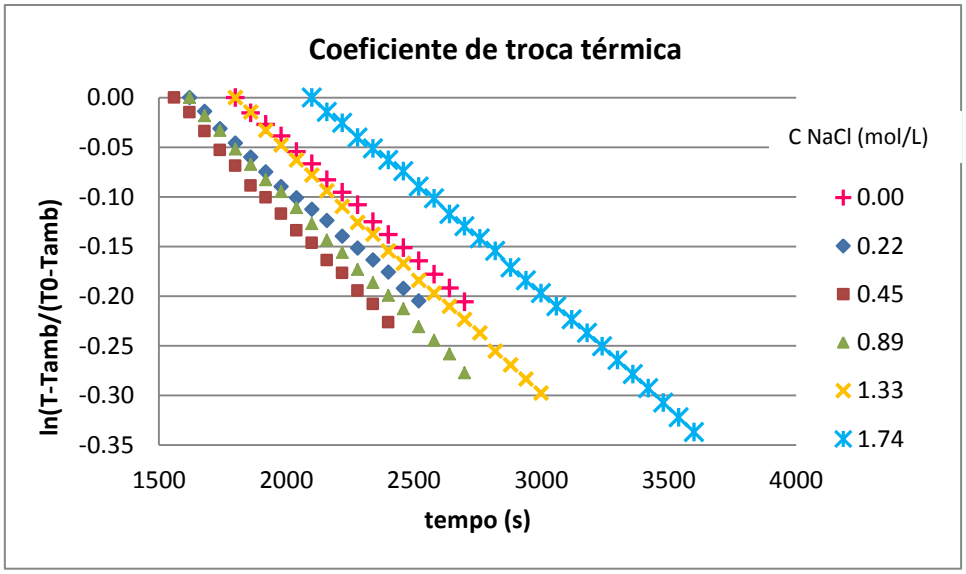

Figura 21: coeficiente global de troca térmica em cada um dos ensaios da série 2

Plota-se o gráfico do coeficiente global de troca térmica UA (W/K) em função da concentração de cloreto de sódio, e confirma-se a informação retirada do gráfico acima de que para todos os ensaios o valor de UA é bastante próximo, variando entre 0.16 e 0.19 W/K.

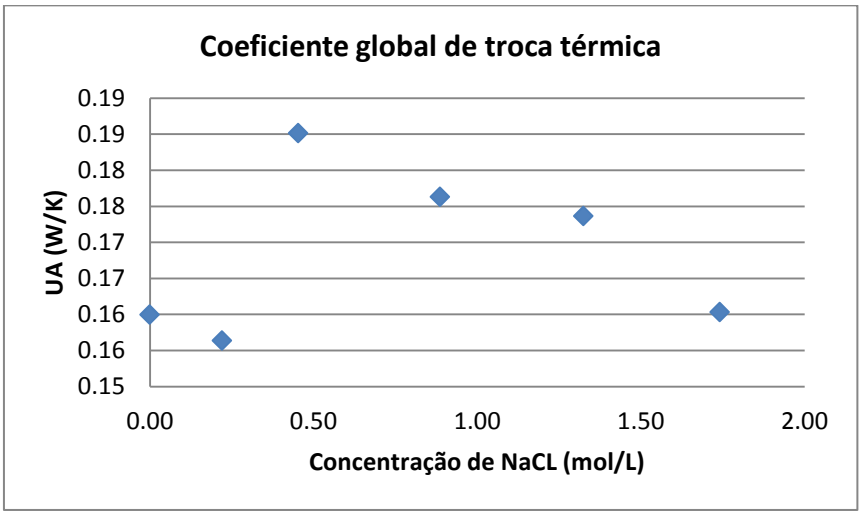

Figura 22: comparação do coeficiente global de troca térmica em cada um dos ensaios da série 2

6.2.4.2 Conversão inicial

Determiou-se a conversão inicial Xa0 em cada ensaio realizado. É esperado que a conversão incial seja a mesma, dado que em todos os ensaios feitos nesta série foi utilizado o mesmo frasco de reagente.

Ensaio	CNaCl (mol/L)	Xa0
1	0.00	0.10
2	0.22	0.12
3	0.45	0.13
4	0.89	0.13
5	1.33	0.13
6	1.74	0.12

Tabela 18 : Xa0 obtido experimentalmente para cada ensaio da série 2

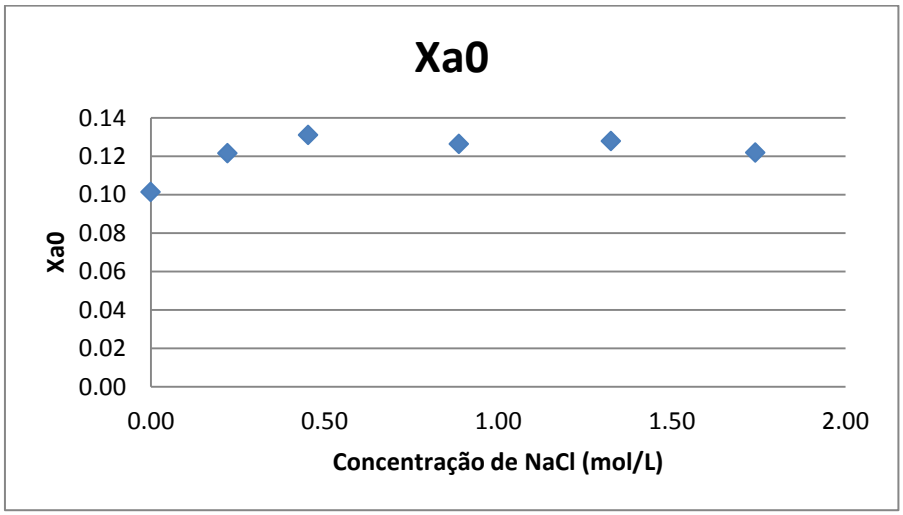

Figura 23: comparação do coeficiente global de troca térmica em cada um dos ensaios da série 2

De acordo com os dados experimentais, a conversão inicial Xa0 é um valor entre 10% e 13%. Esta variação é um desvio aceitável que pode ter ocorrido durante o colhimento dos dados experimentais.

6.2.4.3 Parâmetros cinéticos

Segue o gráfico de Arrhenius, de onde obtêm-se os parâmetros cinéticos de cada ensaio através dos coeficientes angular e linear, através da equação (33):

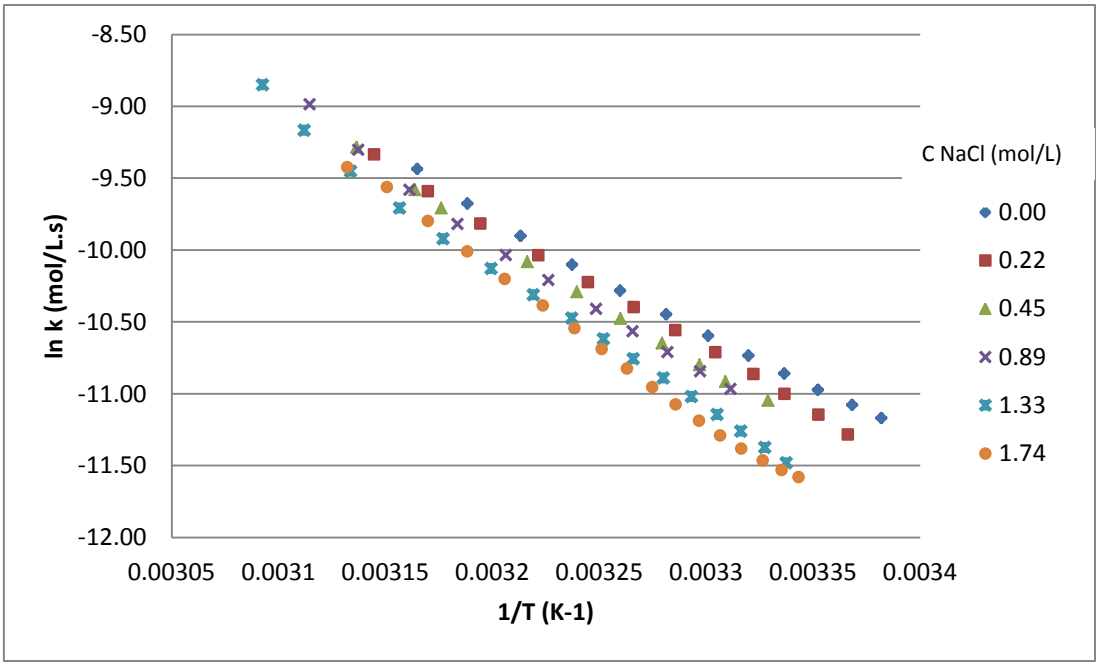

Figura 24: gráfico de Arrhenius para cada um dos ensaios realizados com concentração de NaCl

6.3 Série 3 de experimentos: adição de diferentes concentrações de solução de HCl 1mol/L (ácido clorídrico) - Reações com água em excesso

6.3.1 Comparação gráfica do comportamento da temperatura em função do tempo

Na terceira série de experimentos, foi adicionado ao sistema solução 1 molar de HCl a fim de verificar-se qual a influência da concentração do ácido clorídrido na reação de hidrólise do anidrido acético.

Assim como na série 2 de ensaios, a medição dos reagentes foi realizada com auxília de balança analítica a fim de obter-se dados mais precisos.

Foi preparada previamente uma solução de HCl 1mol/L em água. Para todos os ensaios, foi utilizada uma massa de solução H2O + HCl 1 molar com anidrido acético de 200g aproximadamente. Seguem as massas utilizadas em cada ensaio:

Ensaio	Mágua (g)	M HCl (g)	Manid (g)	C HCl (mol/L)	Tamb (°C)
1	150.79	0.00	50.27	0.00	25.0
2	146.12	5.27	50.76	0.73	24.7
3	141.51	10.60	50.85	1.46	24.0
4	131.46	20.27	51.82	2.78	23.3
5	120.79	30.34	50.54	4.19	22.8

Tabela19: massas iniciais dos reagentes e de HCl

Segue o gráfico contendo os dados experimentais da temperatura em função do tempo para cada um dos ensaios, variando-se a concentração de HCl.

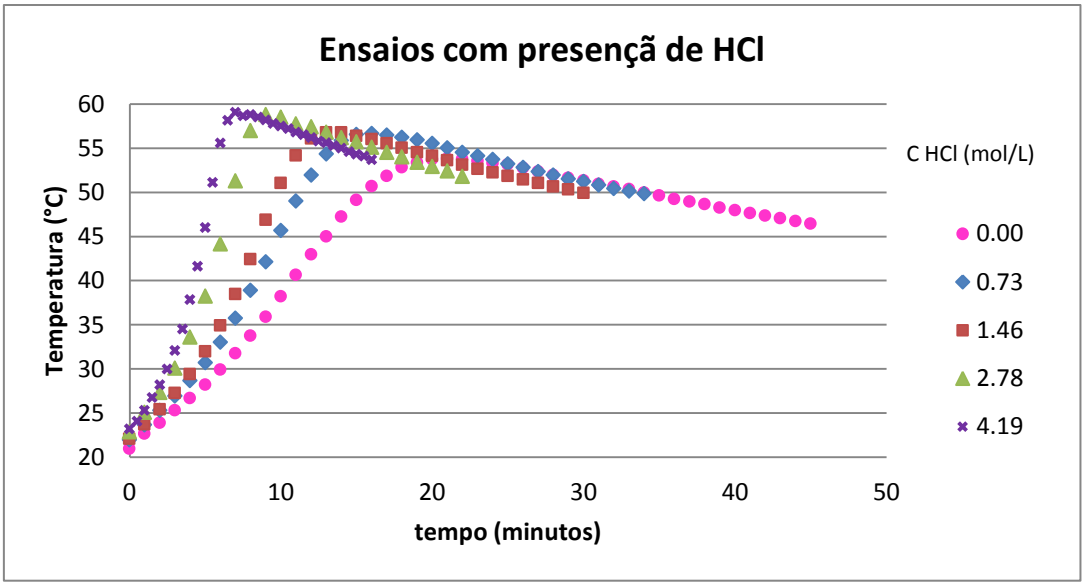

Figura 25: Variação da temperatura experimental em função do tempo para os diferentes ensaios da série 3

6.3.2 Obtenção dos parâmetros cinéticos e coeficiente de troca térmica

A seguir, é apresentada a tabela resumo dos parâmetros cinéticos e o coeficiente térmico do sistema na reação de hidrólise do anidrido acético experimentalmente obtidos para cada ensaio realizado:

Ensaio	C HCl (mol/L)	ln k0 (L/mol.s)	E (kJ/mol)	UA (W/K)
1	0.00	15.07	64.63	0.1600
2	0.73	18.03	71.82	0.1713
3	1.46	20.34	77.25	0.1749
4	2.78	22.71	82.76	0.2087
5	4.19	25.31	88.81	0.2222

Tabela 20: parâmetros cinéticos e coeficiente de troca térmica da série 3

6.3.3 Validação dos parâmetros cinéticos obtidos

Com o objetivo de validar os parâmetros cinéticos obtidos experimentalmente, realizou-se uma simulação do comportamento da temperatura e da conversão da reação em função do tempo.

Seguem gráficos contendo as curvas experimentais e calculadas da temperatura e da conversão para cada ensaio:

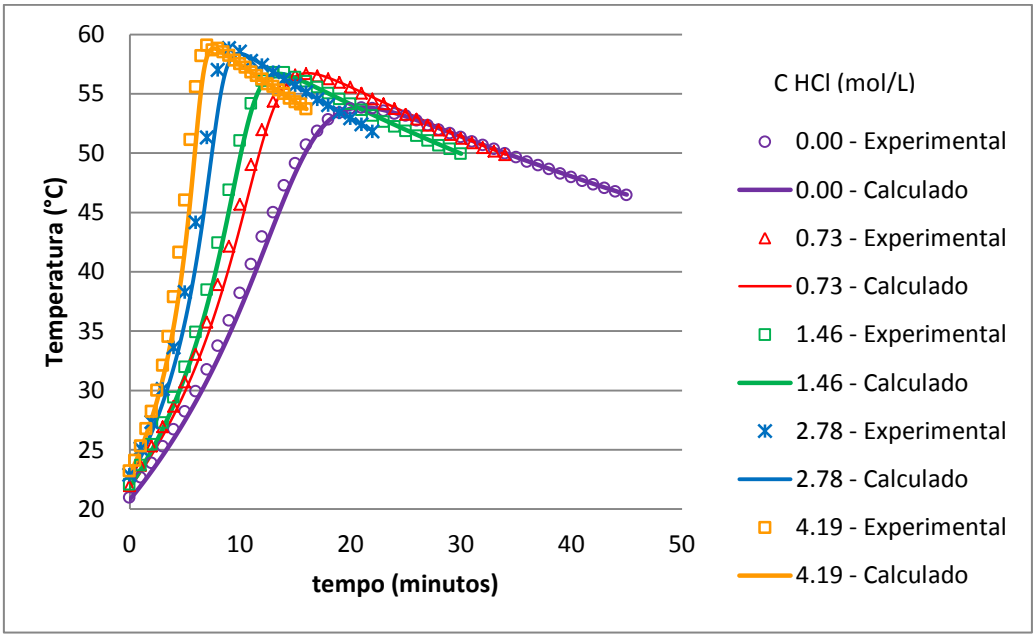

Figura 26: comportamento da temperatura em função do tempo, calculada e experimental para cada ensaio da série 3

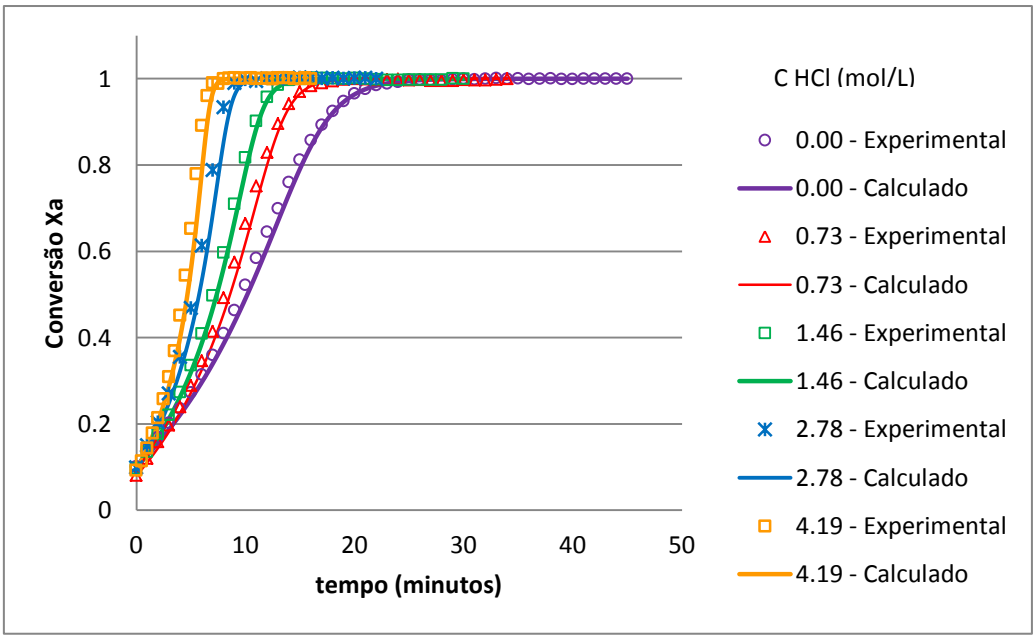

Figura 27: comportamento da conversão em função do tempo, calculada e experimental para cada ensaio da série 3

Pode-se observar que para todos os ensaios, os dados tiveram ajustes bastante satisfatórios.

6.3.4 Comparação dos parâmetros cinéticos, coeficiente de troca térmica do sistema e conversão inicial da reação

6.3.4.1 Coeficiente de troca térmica

A fim de analisar a variação do coeficiente de troca térmica global em cada ensaio, plota-se o gráfico comparando os valores obtidos experimentalmente.

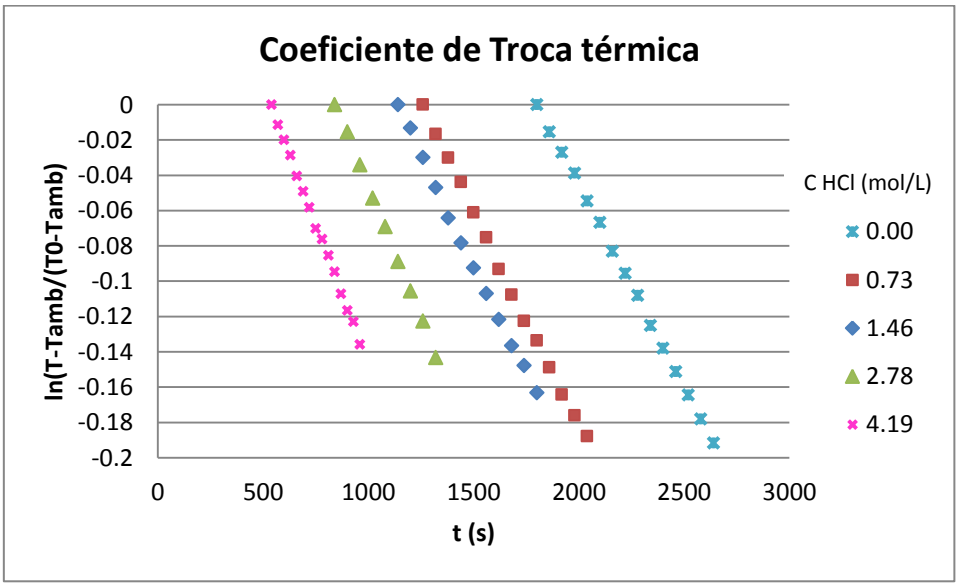

Figura 28: coeficiente global de troca térmica em cada um dos ensaios da série 3

Plota-se o gráfico do coeficiente global de troca térmica UA (W/K) em função da concentração de cloreto de sódio, e confirma-se a informação retirada do gráfico acima de que para todos os ensaios o valor de UA é bastante próximo, variando entre 0.16 e 0.22 W/K.

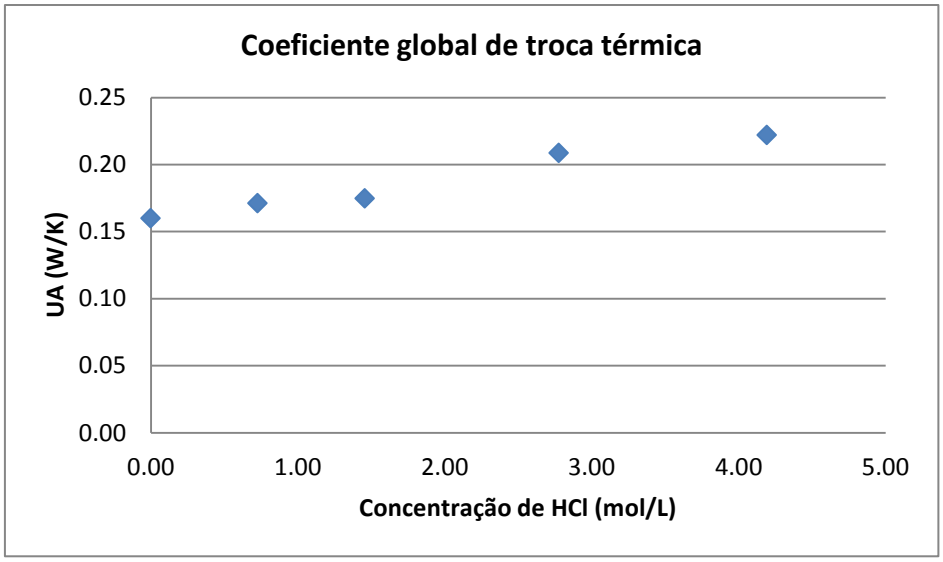

Figura 29: comparação do coeficiente global de troca térmica em cada um dos ensaios da série 3

6.3.4.2 Conversão inicial

Determiou-se a conversão inicial Xa0 em cada ensaio realizado. É esperado que a conversão incial seja a mesma, dado que em todos os ensaios feitos nesta série foi utilizado o mesmo frasco de reagente.

Ensaio	C HCl (mol/L)	Xa0
1	0.00	0.10
2	0.73	0.08
3	1.46	0.10
4	2.78	0.10
5	4.19	0.09

Tabela 21 : Xa0 obtido experimentalmente para cada ensaio da série 3

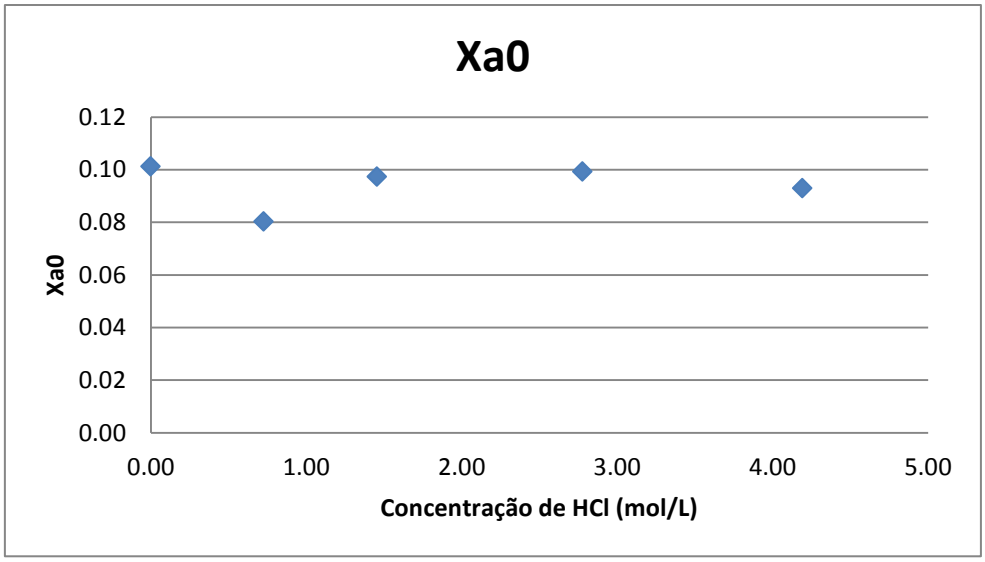

Figura 30: comparação do coeficiente global de troca térmica em cada um dos ensaios da série 3

De acordo com os dados experimentais, a conversão inicial Xa0 é um valor entre 8% e 10%. Esta variação é um desvio aceitável que pode ter ocorrido durante o colhimento dos dados experimentais.

6.3.4.3 Parâmetros cinéticos

Segue o gráfico de Arrhenius, de onde obtêm-se os parâmetros cinéticos de cada ensaio através dos coeficientes angular e linear, através da equação (33):

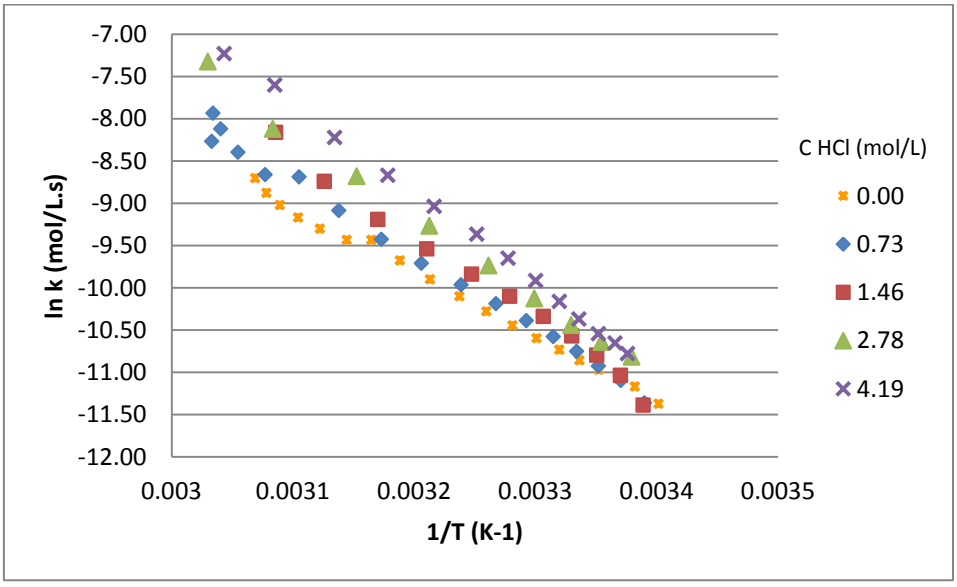

Figura 31: gráfico de Arrhenius para cada um dos ensaios realizados com concentração de HCl da série 3

7 ANÁLISE DOS RESULTADOS

7.1 Série 1 de experimentos: variação da concentração inicial de anidrido acético (reações com água em excesso)

Pretende-se analisar qual o efeito da concentração inicial do anidrido acético nos parâmetros cinéticos da reação de hidrólise do anidrido acético.

De acordo com dados da literatura, o esperado é que com o aumento da concentração inicial de anidrido acético, a energia de ativação E e a constante cinética da reação k0 aumentem.

Segue a tabela contendo dados da energia de ativação e ln(k0) para diferentes concentrações iniciais de anidrido acético (extraído de Hirota, et al, 2010):

Ref.	Acetic anhydride concentration (mol/L)	Measuring techniques	E (kJ/mol)	$\ln(k_0)$	Units of k_0
King and Glasser (1965)	n.r.	Calorimetry	39.8	9.93	s^{-1}
Eldridge and Piret (1950)	n.r.	Titration	43.2	7.53	L/(mol s)
Takashima et al. (1971)	Infinite dilution	n.r.	33.6	–	–
Cleland and Wilhelm (1956)	0.02–0.06	Titration	44.4	7.80	L/(mol s)
Dyne et al. (1967)	0.17	Calorimetry	49.4		
Bisio and Kabel (1985)	0.22	Calorimetry	46.5	12.80	s^{-1}
Glasser and Williams (1971)	0.25	Calorimetry	45.3	7.95	L/(mol s)
Takashima et al. (1971)	0.25	n.r.	49.4	18.1	s^{-1}
Shatynski and Hanesian (1993)	0.27	Calorimetry	46.9	12.74	s^{-1}
Wilsdon and Sidgwick (1913)	0.34	Conductivity	50.6	18.52	s^{-1}
Kralj (2007)	0.41	Conductivity	50.1	14.21	s^{-1}
Rivett and Sidgwick (1910)	0.54	Conductivity	43.2		
Haji and Erkey (2005)	0.66	FTIR	53.6	15.48	s^{-1}
Asprey et al. (1996)	1.0	Conductivity	45.7	7.66	L/(mol s)
Wilsdon and Sidgwick (1913)	1.10	Conductivity	56.2	20.45	s^{-1}
Marek (1954)	1.34	n.r.	57.8		
Marmers (1965)	Equimolar concentration	n.r	68.7		

Tabela21: constantes cinéticas E e Ln(k0) em diferentes concentrações iniciais de anidrido acético.

Contudo, os dados obtidos por este trabalho não confirmam o que é esperado, de acordo com os dados da literatura.

Seguem os gráficos que mostram os parâmetros cinéticos em função da concentração inicial de anidrido acético:

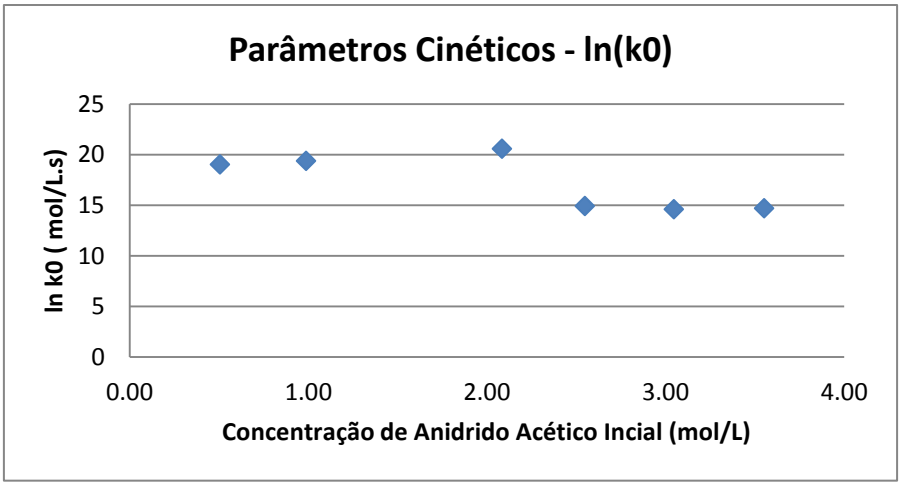

Figura 32: valores experimentais do ln (k0) em função da concentração inicial de anidrido acético

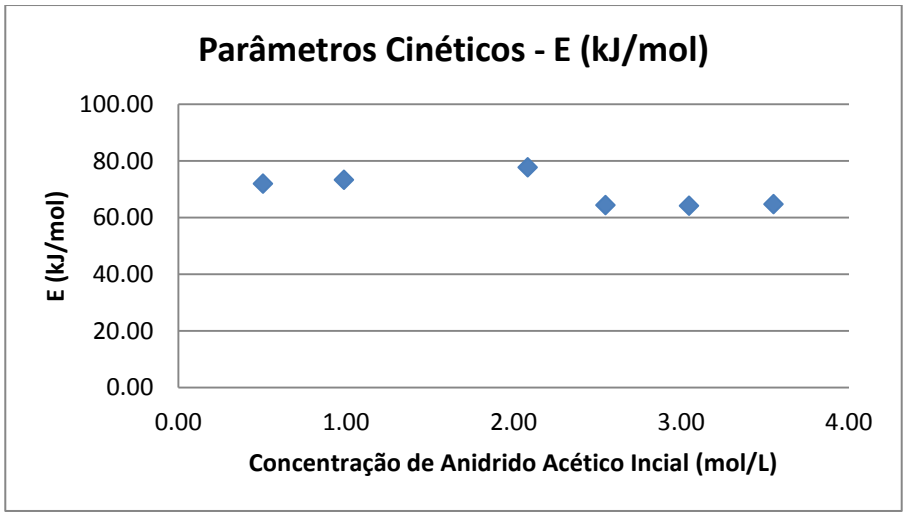

Figura 33: valores experimentais da energia de ativação em função da concentração inicial de anidrido acético

Os dados obtidos experimentalmente, conforme as figuras (32) e (33) sugerem duas faixas nas quais estão concentrados os parâmetros cinéticos. A primeira, na qual a concentração inicial do anidrido acético é menor que 2 mol/L, na qual os parâmetros cinéticos tem valores mais altos. E a segunda, na qual a concentração inicial de anidrido acético é maior que 2.5 mol/L,na qual os valores dos parâmetros cinéticos são menores.

Fonte	Ca0 (mol/L)	E (kJ/mol)	ln k0
Ensaio 1	3.55	64.70	14.72
Ensaio 2	3.05	64.10	14.61
Ensaio 3	2.55	64.37	14.92
Ensaio 4	2.09	77.65	20.59
Marek (1954)	1.34	57.80	-
Wilsdon and Sidgwick (1913)	1.1	56.20	20.45
Asprey et al. (1996)	1.00	45.70	7.66
Ensaio 5	0.99	73.25	19.39
Ensaio 6	0.51	71.88	19.04
Kralj (2007)	0.41	50.10	14.21
Rivett and Sidgwick (1910)	0.54	43.20	-

Tabela 22: valores dos parâmetros cinéticos obtidos pela literatura e experimentalmente neste trabalho

A tabela 22 exibe em cor cinza os valores dos parâmetros cinéticos obtidos experimentalmente por este trabalho, e nas linhas de cor branca, alguns resultados reportados pela literatura e sua respectiva referência. Pela análise desta tabela, pode-se inferir que os ensaios 1, 2, e 3 apresentam resultados mais condizentes com os reportado até hoje na literatura, enquanto os ensaios 4, 5 e 6 fogem um pouco dos números reportados até hoje.

Nota-se que os parâmetros cinéticos obtidos experimentalmente parecem estar correlacionados com o valor do coeficiente global de troca térmica, como exibido na tabela (14).

Segue um gráfico ilustrativo contendo a energia de ativação e o ln(k0) em função do coeficiente de troca térmica global:

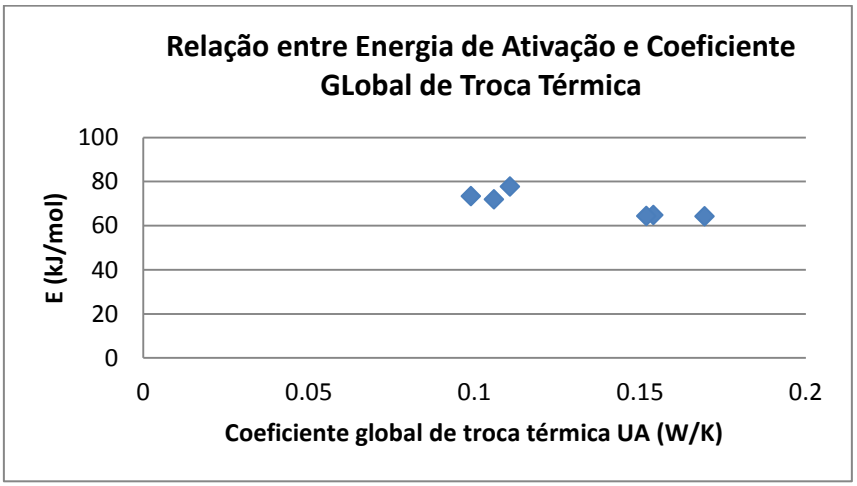

Figura 34: valores experimentais do ln (k0) em função da concentração inicial de anidrido acético

As possíveis fontes que podem explicar esta discrepância são

- Devido à baixa precisão dos medidores de volume utilizados (proveta), uma hipótese é a de que os volumes colhidos visualmente não corresponderam aos volumes reais, o que pode ter causado uma distorção do tratamento de dados, com propagação dos erros.Nas séries de ensaios posteriores à primeira, foi utilizada balança analítica a fim de medir-se a massa dos reagentes, a qual possui uma precisão muito maior do que a de uma proveta.

- Como mostrado pelo gráfico (34) e pela equação (28) , o coeficiente global de troca térmica influencia a obtenção dos dados dos parâmetros cinéticos. Um erro da obtenção do UA (W/K) pode ter causado os valores distorcidos nos ensaios 4, 5 e 6.

7.2 Série 2 de experimentos: adição de diferentes concentrações do sal NaCl (cloreto de sódio) - Reações com água em excesso

Pretende-se analisar qual o efeito da adição do sal cloreto de sódio nos parâmetros cinéticos da reação de hidrólise do anidrido acético.

Para isso, plota-se os dois gráficos a seguir:

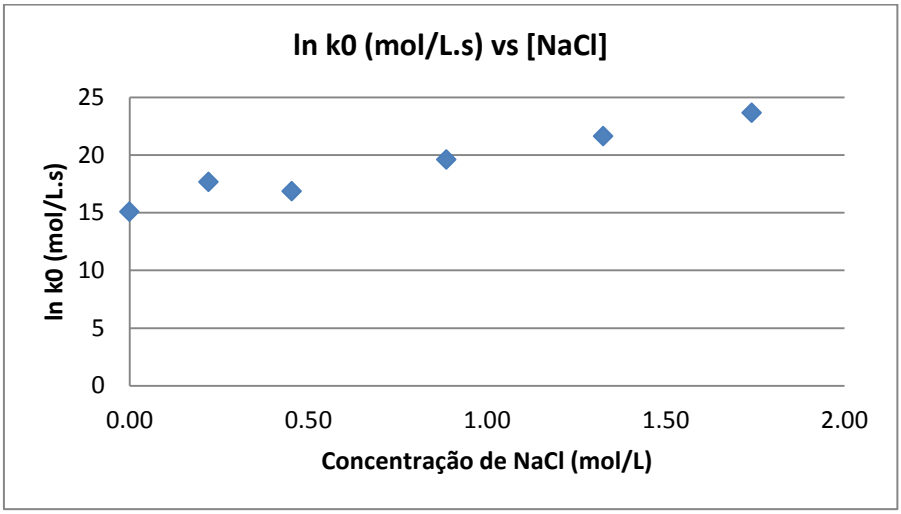

Figura 35: valores experimentais do ln (k0) em função da concentração de NaCl

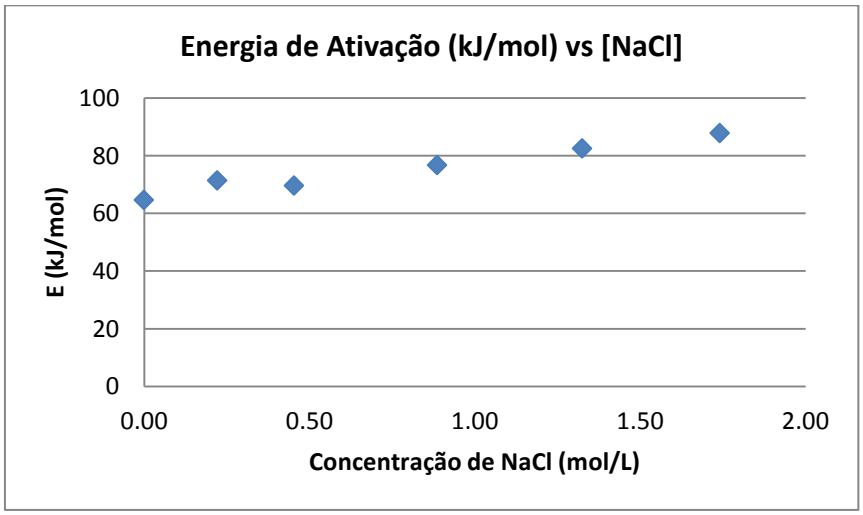

Figura 36: valores experimentais da energia de ativação em função da concentração de NaCl

Conforme analisado anteriormente pelos dados experimentais obtidos nesta série, quanto maior a quantidade de sal adicionada no início da reação, menor é a taxa de reação e menor é a variação de temperatura ao longo do tempo.

Logo, é esperado que a energia de ativação seja maior quanto maior a concentração de sal inicial.

Tal hipótese é confirmada pelo gráfico XX, o qual exibe que há um aumento da energia de ativação conforme o aumento da concentração de NaCl adicionada ao sistema.

7.3 Série 3 de experimentos: adição de diferentes concentrações de solução de HCl 1mol/L (ácido clorídrico) - Reações com água em excesso

Pretende-se analisar qual o efeito da adição do sal cloreto de sódio nos parâmetros cinéticos da reação de hidrólise do anidrido acético.

Para isso, plota-se os dois gráficos a seguir:

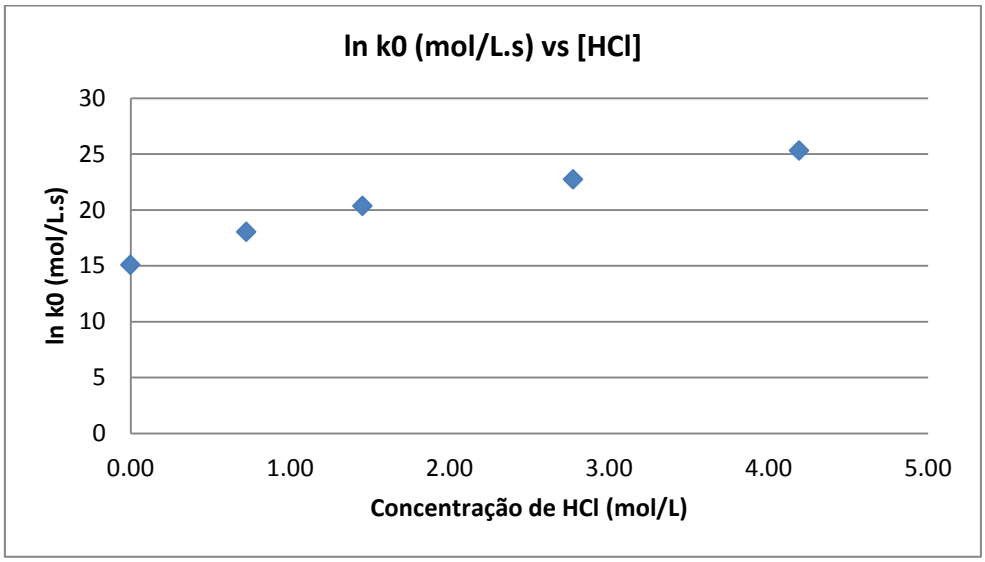

Figura 37: valores experimentais do ln (k0) em função da concentração de HCl

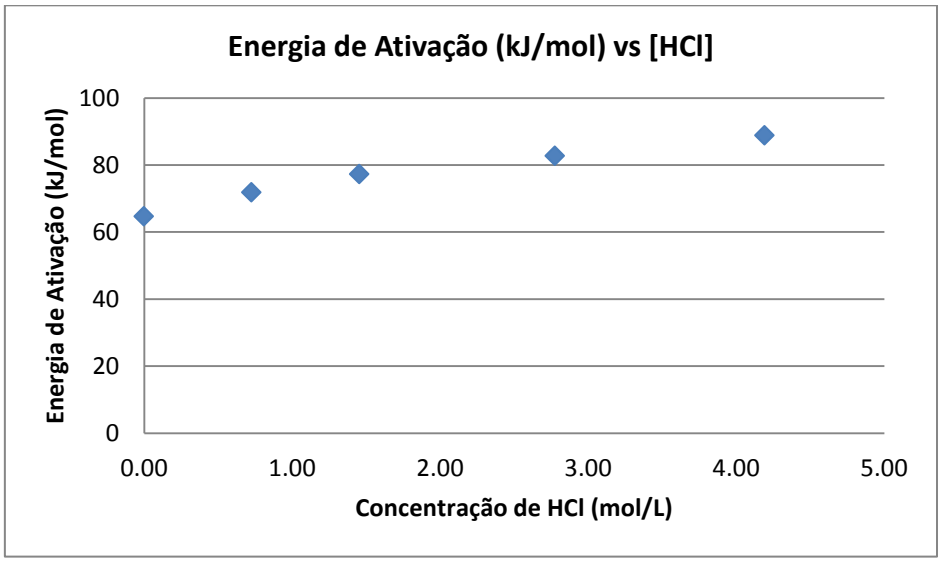

Figura 38: valores experimentais da energia e ativação em função da concentração de HCl

Conforme analisado anteriormente pelos dados experimentais obtidos nesta série, o ácido clorídrico tem efeito catalítico e quanto maior a quantidade de ácido adicionada no início da reação, maior é a taxa de reação e maior é o aumento de temperatura ao longo do tempo. Logo, é esperado que a energia de ativação seja menor quanto maior a concentração inicial de HCl.

Tal hipótese não é confirmada pela figura (38), a qual exibe que há um aumento da energia de ativação conforme o aumento da concentração de HCl adicionada ao sistema.

8 CONLUSÕES

Conclui-se que o presente trabalho foi de grande valia pois conseguiu atingir seus objetivos de calcular por métodos experimentais calorimétricos os valores das constantes cinéticas da reação de hidrólise do anidrido acético considerando diversos efeitos sobre o sistema.

A facilidade e rapidez em que os ensaios experimentais podem ser realizados permitem que uma série de parâmetros possam ser variados a fim que se realize um estudo de seu respectivo efeito na reação.

Além das constantes cinéticas, também pôde-se obter os valores do coeficiente global de troca térmica do sistema, e conversão inicial do anidrido acético, comprovando-se que o reagente usado já continha uma fração convertida em ácido acético.

Os resultados experimentais comprovaram que há uma forte relação e dependência dos parâmetros cinéticos de uma reação de acordo com a concentração inicial de seus reagentes ou adição de um composto, como foi o caso do sal NaCl e do ácido HCl, que agiram de forma a inibir e catalisar, respectivamente a reação de hidrólise do anidrido acético.

Quanto à comparação dos dados obtidos com a literatura, nem todos os valores correspondem ao esperado, portanto pode-se em um estudo futuro trabalhar de modo a:

- Medir os valores experimentais com muito rigor, principalmente ao que diz respeito às massas iniciais dos reagentes, realizando com auxílio de uma balança analítica com o objetivo de obter dados mais precisos e nunca com uma proveta; e com respeito à temperatura do ambiente (que pode alterar durante uma série de ensaios);
- Repetir os experimentos realizados que não corresponderam ao esperado pela literatura a fim de confirmar-se se a discrepância deveu-se a erros na medição dos dados ou comprovar se realmente diferem da literatura.

9 BIBLIOGRAFIA

[1] INCROPERA, F.P.; DEWITT, D.P., Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa, 6ª ed., LTC, 2011.

[2] PERRY, R.H.; GREEN, D.W., Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7ª ed., McGraw-Hill, 1999.

[3] FOGLER, H.S. (1999) Elements of Chemical Reaction Engineering, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 3rd edition.

[4] DYNE, S.R., GLASSER, D. & KING, R.P.,(1967) "Automatically controlled adiabatic reactor for reaction rate studies", The Review of Scientific Instruments 38 (2), 209-214.

[5] BUNTON, C.A., FULLER, N.A., PERRY, S.G., PITMAN I.H. (1962). "The Hydrolysis of Carboxylic Anhydrides. Part II. The effects of salts of strong acids on the hydrolysis of acetic anhydride", J. Chem. Soc., 4478-4485.

[6] HIROTA, W.H., RODRIGUES, R.B., SAYER, C. & GIUDICI, R. (2010) "Hydrolysis of acetic anhydride. Nonadiabatic determination of kinetics and heat Exchange", Chem. Eng. Sci., v. 65, p. 3849-3858.

[7] B. C. FRITZLER, S. DHARMAVARAM, R. T. HARTRIM, G. F. DIFFENDALL. "Acetic Anhydride Hydrolysis at High Acetic Anhydride to Water Ratios", International Journal of Chemical Kinetics, v.46, p.151-160, 2014

[8] Professores de PQI 2409, Roteiro de experiências da disciplina PQI 2409 – Laboratório de Operações Unitárias e Reatores, 2013.