

UNIVERSIDADE DO VALE DO PARAÍBA
FACULDADE DE ENGENHARIAS, ARQUITETURA E URBANISMO
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE ROTAS EXPERIMENTAIS PARA
DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DAS REAÇÕES E ANÁLISES DE
REATORES.**

ANGELA APARECIDA VIEIRA

LAÍS LOPES DE JESUS

ORIENTADORAS: PROF.^a FÁTIMA MARIA BROCA

PROF.^a DR.^a LIANA ALVARES RODRIGUES

São José dos Campos, Dezembro de 2014

AGRADECIMENTOS

Ao nosso bom Deus por ter colocado as pessoas certas em nossos caminhos, por nos dar sabedoria e capacidade para a realização desse trabalho.

Aos nossos familiares que estiveram sempre ao nosso lado, sempre nos dando forças e apoiando em todos os momentos.

A todos nossos professores que contribuíram e enriqueceram nossos conhecimentos em toda nossa vida acadêmica.

A nossa atual orientadora, Fátima Broca, por nos ajudar com seus ensinamentos, paciência e por sempre nos mostrar que conseguiríamos vencer esta etapa de nossas vidas.

Em especial a nossa primeira orientadora, Liana Rodrigues, que sempre acreditou nessa pesquisa e no nosso potencial e não nos permitiu desistir no momento de dificuldades.

Ao coordenador do curso, Liu Ycho, pela oportunidade de realizar nossa pesquisa nos laboratórios da faculdade.

Aos participantes da pesquisa que, com dedicação e carinho, contribuíram para o sucesso desse estudo.

RESUMO

Uma das habilidades do Engenheiro Químico é juntar conhecimentos teóricos e o bom senso para resolução de problemas em processos industriais. Neste contexto, é de fundamental importância à capacitação deste profissional nos diversos tópicos considerados multidisciplinares que formam o conteúdo desta área. Uma das formas de capacitação é a prática em laboratórios dos conhecimentos teóricos, para que as técnicas sejam desenvolvidas e aprimoradas com experimentos que são encontrados em diversas indústrias. Este trabalho apresenta análises de comportamento dos diferentes tipos de reatores e reações químicas através de experimentos em bancada laboratorial, levando-se em consideração a natureza da mistura, escoamento do fluido, a cinética da reação e parâmetros base para o cálculo de reatores. Por fim, itens específicos, situações isotérmicas e não isotérmicas, conversões, diferença de reatores, complementarão o estudo. A ideia do projeto foi realizar uma aula laboratorial de cálculo de reatores, para que os alunos aprendam na prática a modelar reatores através de dados cinéticos obtidos e analisar reatores pelas diferentes conversões da reação. Tendo em vista que os reatores utilizados não são ideais por não apresentarem fluxo e vazão contínuos à modelagem de reatores torna-se extremamente complexa e por não ser possível controlar essas variações, o trabalho torna-se qualitativo e não quantitativo por todas as dificuldades encontradas durante a sua execução.

Palavras-chave: reatores; cinética química; bancada laboratorial.

ABSTRACT

One of the skills of a chemical engineer is to gather theoretical knowledge and common sense to solve problems in industrial processes. In this context, this is very important for their professional qualification in many multidisciplinary topics which are considered in this area of study. A sort of training is the practice of theoretical knowledge in laboratories, so the techniques are developed and improved with experiments which are found in many industries. This paper presents a performance analysis of different types of reactors and chemical reactions through experiments on a laboratory bench. In this study were considered the nature of the mixture, fluid flow, kinetics of the reaction and basic parameters calculation for the reactor. Finally, specific items such as isothermal and non-isothermal conditions, conversions, and differential reactors were used to complement the study. The project idea was to conduct a laboratory reactor calculus class, thus, in this way students could be able to learn in practice how to model reactors by kinetic data and different reaction conversions. The reactors used were not ideal because they did not have continuous flow, as a result, their flow modeling became extremely complex and was not able to control these variations. Thus, this work became qualitative and not quantitative due to all difficulties found during implementation.

Keywords: reactors; chemical kinetics; polito bench.

INTRODUÇÃO

O Engenheiro Químico elabora projetos, desenvolve novos processos de transformação química de produtos, além de pesquisar tecnologias mais eficientes, projeta e dirige a construção e a montagem de fábricas, usinas e estações de tratamento de rejeitos industriais. Esse profissional também pesquisa e implanta processos industriais não poluentes, de acordo com a normatização e o desenvolvimento sustentável. Em outras palavras, o engenheiro químico está presente em todas as etapas, desde a concepção e projeto de novas indústrias, até a operação, controle e otimização do processo produtivo, que nos remete ao estudo da Engenharia das Reações Químicas [1-2].

O estudo da engenharia das reações químicas combina o estudo de cinética química com os reatores nos quais as reações ocorrem, tais fatores como concentração dos reagentes, catalisadores, superfície de contato, temperatura e tempo espacial interferem diretamente na cinética da reação. Assim, os estudos cinéticos são ferramentas importantes para a determinação dos mecanismos das reações, encontrar a lei da velocidade da reação, tal como a constante da velocidade. Desta forma, através da variação da concentração pode-se determinar a cinética da reação [3].

Para uma reação de ordem zero:

$$\begin{aligned}A + B &\rightarrow C \\ \frac{-d[A]}{dt} &= k [A] \\ [A] &= -k t + [A]_0\end{aligned}$$

sendo, $[A]_0$ concentração inicial do reagente, $[A]$ concentração em um instante t e k constante da velocidade. Assim, $[A]$ é dado pela equação da reta $y = bx + a$, onde $y = [A]$, $b = -k$ e $a = [A]_0$, assim, se o gráfico de $[A]$ contra o tempo for uma reta, pode-se dizer que a concentração decai segundo a cinética de ordem zero. Isso normalmente é feito pela regressão linear.

Assim, temos as seguintes equações integrais para as ordens de primeira, segunda e terceira:

$$\text{Primeira ordem: } \ln[A] = -kt + \ln[A]_0$$

$$\text{Segunda ordem: } \frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

$$\text{Terceira ordem: } \frac{1}{[A]^2} = 2kt + \frac{1}{[A]_0^2}$$

Temos a seguinte equação para uma ordem global, porém diferente de um:

$$\frac{1}{(n-1)} \left\{ \frac{1}{[A]^{(n-1)}} - \frac{1}{[A]_0^{(n-1)}} \right\} = k t$$

Com essas equações podemos determinar a ordem da reação e a constante de velocidade de cada reação [3].

Existem vários tipos de reatores químicos e várias maneiras de classificá-los, sendo que três destes modelos básicos utilizados para estimar as variáveis de processo mais importantes de diferentes reatores químicos:

Reator em batelada: Um reator em batelada é usado para operação em pequena escala, para a fabricação de produtos caros, pois elevadas conversões podem ser obtidas deixando os reagentes por um longo período de tempo dentro do reator e para processos que sejam difíceis de converter em operações contínuas. Os reagentes são alimentados pelo topo do reator. Após a adição ele é fechado e a mistura reacional permanece dentro até que a conversão desejada seja atingida. O reator em batelada possui um misturador que é alimentado por uma turbina [4].

Vantagens: altas conversões, flexibilidade de produção;

Desvantagens: alto custo de operação, variabilidade de produtos de batelada a batelada, dificuldade de produção em larga escala e o volume do reator é o limitante para a produção [4].

Balço molar do reator em batelada:

$$t_1 = \int_{N_{A1}}^{N_{A0}} \frac{dF_A}{-r_A V}$$

Reator Contínuo de Tanque Agitado (CSTR): Um reator usado principalmente para reações em fase líquida. É normalmente operado em estado estacionário e é considerado estado perfeitamente misturado; conseqüentemente, a temperatura, a concentração ou a velocidade de reação dentro do CSTR não dependem do tempo ou da posição. Ou seja, cada variável é constante em cada ponto dentro do reator. Uma vez que a temperatura e a concentração são idênticas em qualquer ponto no interior do tanque de reação. Assim, a temperatura e a concentração na corrente de saída são modeladas como sendo iguais àquelas no interior do reator. O volume do reator é determinado pelo tempo de residência necessário para que a conversão desejada seja atingida. Podem ser arrançados em série ou em paralelo, visando aumentar a conversão. Quando em série a mistura que sai de um reator entra no outro. Para a máxima conversão em paralelo, devem ser operados de modo que o tempo espacial seja igual em todos os reatores [4].

O reator CSTR tem a vantagem de controle de temperatura, operação contínua, baixo custo de operação; porém ele tem baixa conversão por volume para reações de ordem maior ou igual a um.

Balanço molar do reator:

$$V = \frac{F_{A0} - F_A}{-r_A}$$

Reator Tubular (PFR): Ele consiste em um tubo cilíndrico e é normalmente operado em estado estacionário, como o CSTR. Reatores tubulares são usados mais frequentemente para reações em fase gasosa. No reator tubular, os reagentes são continuamente consumidos à medida que eles escoam ao longo do reator. Na modelagem do reator tubular, supomos que a concentração varie continuamente na direção axial através do reator. Não há variação radial na velocidade de reação e o reator é referido como reator de escoamento empistonado. A troca de calor pode ser feita através de fluídos refrigerantes ou de aquecimento. Pode ser arranjado em série, porém a conversão é a mesma que em um único tubular de tamanho igual ao volume total dos em série. Também podem ser arranjados em paralelo, a máxima conversão é obtida quando os tempos espaciais são os mesmos em todos os reatores. Tem como vantagens operação em larga escala, baixo custo operacional, e desvantagens como gradiente de temperatura, baixo controle de temperatura e limpeza cara [4].

Balanço molar do reator: Estado estacionário

$$V_1 = \int_{F_{A1}}^{F_{A0}} \frac{dF_A}{-r_A}$$

Comparando os reatores contínuos como CSRT e PFR, nota-se que a velocidade de reação é mais alta no início da reação, de acordo com a Figura 1.

Conforme a conversão (X_A) aumenta, a concentração da espécie A (C_A) diminui.

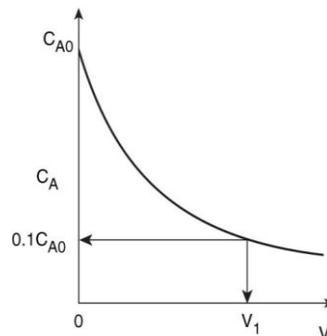


Figura 1 - Concentração em relação ao volume [4].

Desta forma, para reação com ordem $n \geq 1$, a velocidade da reação ($-r_A$) diminui.

$$-r_A = k_A C_A^n$$

A curva de Levenspiel características dessas reações é ilustrada na Figura 2.

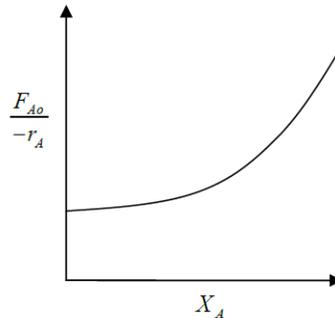


Figura 2 – Perfil para determinação do volume de reatores contínuos [4].

O volume de um CSTR e de um PFR necessários para que se atinja a mesma conversão é mostrado nos gráficos da Figura 3.

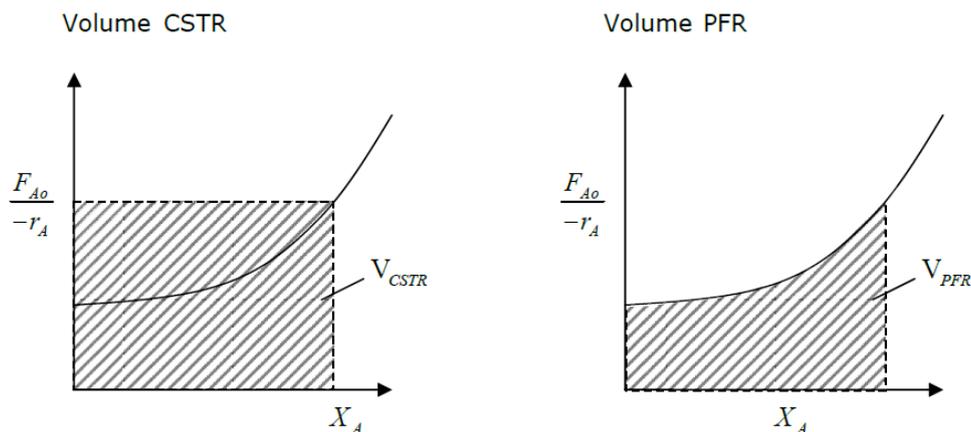


Figura 3 – Diferença de volumes dos reatores de CSTR e PFR [4].

Observa-se que o volume do PFR, nestas condições, é menor que o do CSTR.

A ordem de algumas reações varia no decorrer da mesma, sendo assim a velocidade da mesma pode aumentar ou diminuir dependendo da condição.

O objetivo deste trabalho é desenvolver experimentos em bancada laboratorial e provar na prática todas essas teorias, através dos conhecimentos teóricos da engenharia das reações químicas e da aquisição de dados cinéticos, foram analisados os diferentes tipos de reatores.

MATERIAIS E MÉTODOS

Equipamentos

- Balão Volumétrico de 1 L PYREX MÉXICO;
- Béqueres de 250 mL e de 500 mL GLOBAL GLASS;
- Proveta PYREX MÉXICO;
- Balança Analítica GEHAKA BG 400;
- Condutivímetro MARCONI;
- Espectrofotômetro UV-Visível da marca HITACHI U-2001;
- Bancada laboratorial com reator CSTR, PFR e Batelada UP CONTROL.

Reagentes:

- Ácido Ascórbico VETEC;
- Ácido Clorídrico AUDAZ;
- Acetato de Etila MERCK;
- Azul de Metileno SYNTH;
- Cristal de Violeta SYNTH;
- Hidróxido de Sódio Micropérola SYNTH;
- Fenol SYNTH;
- Criogel de Carbono (gentilmente cedido pela Prof. Dr^a. Liana Rodrigues).

Soluções:

- Solução de $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de Cristal de Violeta;
- Solução de $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ de Hidróxido de Sódio;
- Solução de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de Fenol;
- Solução de $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$ de Azul de Metileno;
- Solução de $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ Ácido Clorídrico com Ácido Ascórbico;
- Solução de $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ de Acetato de Etila;
- Solução de $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ de Hidróxido de Sódio.

Encontra-se em ANEXO A o manual de operação da bancada laboratorial do laboratório de processo da Faculdade de Engenharias, Arquitetura e Urbanismo - UNIVAP.

EXPERIMENTO I - CINÉTICA DO CRISTAL DE VIOLETA

Preparou-se uma solução estoque de $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de Cristal de Violeta pela diluição de 0,010g de Cristal de Violeta em um balão volumétrico de 1 L, avolumando-se com água.

Utilizou-se as Fórmula 1 para o cálculo da massa utilizada.

$$C = \frac{m}{\frac{MM}{V}} \quad (1)$$

$$2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} = \frac{m}{\frac{408 \text{ g.mol}^{-1}}{1 \text{ L}}} \quad \therefore m = 0,010 \text{ g}$$

Sendo: C a concentração, m a massa, MM a massa molar e V o volume.

Preparou-se uma solução estoque de $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ de Hidróxido de Sódio pela diluição de 0,8g de Hidróxido de Sódio em um balão volumétrico de 1 L, avolumando-se com água.

Utilizou-se a Fórmula 1 para o cálculo da massa utilizada.

$$0,02 \text{ mol.L}^{-1} = \frac{m}{\frac{40 \text{ g.mol}^{-1}}{1 \text{ L}}} \quad \therefore m = 0,8 \text{ g}$$

Alimentou-se o reator em batelada com solução de Cristal de Violeta ($2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) e solução de Hidróxido de Sódio ($4,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$). Mediu-se a absorbância da mistura reacional inicialmente com intervalo de 15 s e posteriormente com intervalo de 30 s.

Calculou-se os parâmetros cinéticos dessa reação através de quatro experimentos diferentes. Apresentou-se na Tabela 1 as proporções volumétricas dos reagentes para os experimentos, bem como a concentração de cada reagente no início da reação, utilizou-se a Fórmula 2 para o cálculo das concentrações após a diluição.

$$C = \frac{C_0 \cdot V_p}{V_T} \quad (2)$$

Sendo: C_0 a concentração inicial, V_p o volume parcial e V_T o volume total.

Tabela 1 - Proporções volumétricas e concentrações utilizadas nos experimentos.

Violeta:NaOH:H ₂ O	C _{(violeta)0} (mol.L ⁻¹)	C _{(NaOH)0} (mol.L ⁻¹)
1:1	$1,25 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-2}$
1:2	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$1,33 \cdot 10^{-2}$
0,5:1	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$1,33 \cdot 10^{-2}$
0,5:1:0,5	$6,25 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-2}$

Para cada amostra, mediu-se, indiretamente, a concentração de Cristal de Violeta em função do tempo em um espectrofotômetro UV-Visível da marca HITACHI U-2001, no comprimento de onda de 588 nm [5].

EXPERIMENTO II – ESTUDO CINÉTICO DA ADSORÇÃO DO FENOL EM CRIOGEL DE CARBONO

Preparou-se uma solução de estoque de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de Fenol pela diluição de 0,05g de Fenol em um balão volumétrico de 100 mL, avolumando-se com água.

Utilizou-se as Fórmula 3 para o cálculo da massa de fenol utilizada.

$$C = \frac{m}{V} \quad (3)$$

$$0,5 \text{ g.L}^{-1} = \frac{m}{0,1 \text{ L}} \quad \therefore m = 0,05 \text{ g}$$

Sendo: C a concentração, m a massa e V o volume.

Para cada amostra, mediu-se, indiretamente, a concentração de Fenol em um espectrofotômetro UV-Visível da marca HITACHI U-2001, no comprimento de onda de 269 nm [5].

Reator em batelada

Alimentou-se o reator em batelada com 50 mL de solução de fenol ($0,5 \text{ g.L}^{-1}$) e 1 g de criogel de carbono. Inicialmente, mediu-se a adsorção em intervalo de 5 minutos e posteriormente em intervalo de 10 minutos.

EXPERIMENTO III - REDUÇÃO DO AZUL DE METILENO EM MEIO ÁCIDO

Preparou-se uma solução de estoque de $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$ de Azul de Metileno pela diluição 10 g de Azul de Metileno em um balão volumétrico de 1 L.

Os cálculos executados foram de acordo com as Fórmula 1.

$$C_{\text{Azul}_{\text{estoque}}} = \frac{10 \text{ g}}{\frac{319,85 \text{ g.mol}^{-1}}{1 \text{ L}}} = 0,03 \text{ mol.L}^{-1}$$

O volume de solução de Azul de Metileno foi calculada utilizando-se a Fórmula 4.

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \quad (4)$$

$$V_2 = \frac{0,03 \text{ mol.L}^{-1} \cdot 43 \cdot 10^{-3} \text{ L}}{1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}} = 7,6 \text{ L}$$

Diluiu-se 43 mL da solução estoque de Azul de Metileno em 7750 mL de água.

Preparou-se a solução de ácido clorídrico de $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$, utilizado na preparação da solução de ácido clorídrico com ácido ascórbico, pela diluição de uma solução de HCl a 12 mol.L^{-1} .

Calcula-se o volume de HCl e a massa de AA para uma solução de 5 L.

Estima-se o volume de HCl a 12 mol L^{-1} pela Fórmula 4.

$$V_2 = \frac{0,3 \text{ mol L}^{-1} \cdot 5 \text{ L}}{12 \text{ mol L}^{-1}} = 0,125 \text{ L de HCl}$$

Estima-se a massa para solução de Ácido Ascórbico de $4,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ pela Fórmula 1.

$$4,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} = \frac{\frac{m}{176,1 \text{ g.mol}^{-1}}}{5 \text{ L}} \quad \therefore m = 0,38 \text{ g}$$

Diluição AA

$$C_{AA_{\text{tanque 2}}} = \frac{0,02 \text{ mol.L}^{-1} \cdot 0,110 \text{ L}}{5 \text{ L}} = 4,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

Realizou-se essa reação para reator em Batelada, PFR de 900 mL e CSTR de 1200 mL.

Para cada amostra, mediu-se, indiretamente, a concentração de azul de metileno em um espectrofotômetro UV-Visível da marca HITACHI U-2001, no comprimento de onda de 610 nm [5].

Reator em batelada

Alimentou-se o reator em batelada com solução de azul de metileno ($0,03 \text{ mol.L}^{-1}$) e solução Ácido Ascórbico/Ácido Clorídrico ($0,02 \text{ mol.L}^{-1}$). Mediu-se a absorvância da mistura reacional, inicialmente com intervalo de 20 s e posteriormente em intervalos de 30 s.

Reator PFR

Abasteceu-se o reator PFR de 900 mL com solução de azul de metileno (vazão de $0,35 \text{ L.min}^{-1}$) e solução de Ácido Ascórbico/Ácido Clorídrico (vazão de $0,71 \text{ L.min}^{-1}$). Amostras foram retiradas em $1/3$ e $2/3$ do volume do reator e analisadas em um espectrofotômetro UV-visível.

Reator CSTR

Alimentou-se o reator CSTR de 1200 mL com solução de azul de metileno (vazão de 0,35 L.min⁻¹) e solução de Ácido Ascórbico/Ácido Clorídrico (vazão de L.min⁻¹). Amostras foram retiradas no final do reator e analisadas em um espectrofotômetro UV-visível.

EXPERIMENTO IV - ESTUDO CINÉTICO DA HIDRÓLISE BÁSICA DO ACETATO DE ETILA POR CONDUTOMETRIA

Preparou-se uma solução de estoque de 0,02 mol.L⁻¹ de Acetato de Etila pela diluição de 0,039 L de Acetato de Etila para 20 L de água.

Encontra-se a massa utilizada de Acetato pela Fórmula 1 e o volume pela Fórmula 3 .

$$0,02 \text{ mol.L}^{-1} = \frac{m}{\frac{88 \text{ g.mol}^{-1}}{20 \text{ L}}} \quad \therefore \quad m = 35,24 \text{ g}$$
$$9. 10^3 \text{ mol.L}^{-1} = \frac{35,24 \text{ g}}{V} \quad \therefore \quad V = 0,039 \text{ L}$$

Preparou-se uma solução de estoque de 0,02 mol.L⁻¹ de Hidróxido de Sódio pela diluição de 16 g de Hidróxido de Sódio para 20 L de água.

Encontra-se a massa utilizada de Hidróxido de Sódio pela Fórmula 1.

$$0,02 \text{ mol.L}^{-1} = \frac{m}{\frac{40 \text{ g.mol}^{-1}}{20 \text{ L}}} \quad \therefore \quad m = 16 \text{ g}$$

Preparou-se essa reação para ser realizada no reator PFR de 900 mL, CSTR de 1000 mL e em ambos em Série.

Reator PFR

Abasteceu-se o reator PFR com solução de Acetato de Etila 0,02M (vazão de 0,4L.min⁻¹) e solução Hidróxido de Sódio 0,02M (vazão de 0,4 L.min⁻¹).

Amostras foram retiradas em 1/3, 2/3 e ao final do reator. Os valores de condutividade foram anotados.

Reator CSTR

Alimentou-se o reator CSTR com solução de Acetato de Etila 0,02 M (vazão de 0,4 L.min⁻¹) e solução de Hidróxido de Sódio 0,02 M (vazão de 0,4 L.min⁻¹) nas mesmas vazões. Esse experimento foi realizado com volume de 600 ml e 1000 ml para o reator CSTR. Os valores de condutividade foram anotados.

Reator PFR em Serie com reator CSTR

Abasteceu-se o reator PFR com solução de Acetato de Etila 0,02 M e solução de Hidróxido de Sódio 0,02 M nas mesmas vazões. Esse experimento foi realizado com volume de 600 ml e 1000 ml para o reator CSTR.

Reator em batelada

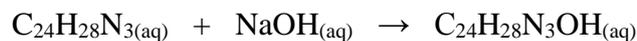
Esse experimento foi realizado a duas temperaturas diferentes: 26°C e 30°C .

Colocou-se 20 mL de solução de Hidróxido de Sódio 0,02 M e 20 mL de Acetato de Etila no reator em batelada com aquecimento. Acionou-se o cronômetro e mediu-se as condutividades em intervalos de tempos de 5 minutos.

RESULTADO E DISCUSSÃO

EXPERIMENTO I - CINÉTICA DO CRISTAL DE VIOLETA

A reação entre o Cristal de Violeta e o Hidróxido de Sódio é muito lenta, comparada a reações de transferência de prótons ácido-base. Representada a reação do Cristal de Violeta com a base na Equação seguinte:



Utilizou-se o método integral para determinação da ordem cinética da reação (deduzida no ANEXO B).

A conversão pode ser calculada através das Fórmulas 5 e 6.

$$X_A = 1 - \frac{C_A}{C_{A0}} \quad (5)$$

$$X_A = 1 - \frac{\text{abs} - \text{abs}_\infty}{\text{abs}_0 - \text{abs}_\infty} \quad (6)$$

Sendo: X a conversão, C a concentração, C₀ a concentração inicial, abs a absorbância, abs₀ absorbância inicial e abs_∞ a absorbância num tempo qualquer.

Representa-se os modelos cinéticos de primeira e segunda ordem pelas Fórmulas 7 e 8, respectivamente. Considerando, k a velocidade específica e t o tempo.

Para primeira ordem:

$$\ln \frac{\text{abs} - \text{abs}_{\infty}}{\text{abs}_0 - \text{abs}_{\infty}} = -kt \quad (7)$$

Para segunda ordem :

$$\frac{1}{(1 - X_A)} - 1 = k_A t C_{A0} \quad (8)$$

Utilizando-se os dados do ANEXO C e os modelos deduzidos anteriormente, determinou-se os parâmetros cinéticos da reação e sabendo que a reação é irreversível podemos considerar que $\text{abs}_{\infty} = 0$, tendo em vista que o produto final não absorve radiação no comprimento de onda utilizado. Assim, determinou-se a conversão para cada variação de concentração utilizando-se a Fórmula 6. Estes dados estão demonstrados na Tabela 2.

Tabela 2 – Dados para cada variação de volume do Violeta.

Violeta:NaOH:H₂O	k (L.mol⁻¹.s⁻¹)	X	Ordem
1:1	0,005	0,90	2
1:2	0,007	0,61	2
0,5:1	0,007	0,67	2
0,5:1:0,5	0,005	0,44	2

Representou-se na Figura 4 e 5 a regressão linear para o modelo de primeira ordem e de segunda ordem, respectivamente. Os dados apresentados são referentes à proporção de 1:1. Resultados similares foram obtidos para as demais proporções.

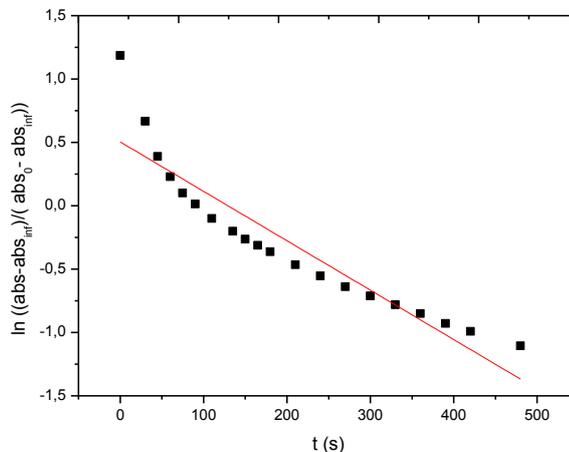


Figura 4 – Regressão linear para o modelo de primeira ordem. Fonte: elaborada pelas autoras.

$$\ln \frac{\text{abs} - \text{abs}_{\infty}}{\text{abs}_0 - \text{abs}_{\infty}} = -0,0039 t$$

$$R = 0,86$$

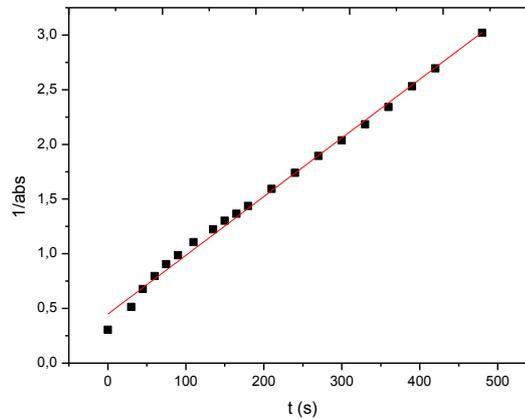


Figura 5 – Regressão linear para o modelo segunda ordem. Fonte: elaborada pelas autoras.

$$\frac{1}{\text{abs}} = 0,005 t$$

$$R = 0,99$$

Para esta reação, utilizou-se Hidróxido de Sódio em grande excesso, por esta razão a ordem em relação ao Hidróxido de Sódio é zero. Desta forma pode-se afirmar que a ordem de reação em relação ao Cristal de Violeta é igual a 2, devido ao melhor ajuste linear ($R = 0,99$).

A velocidade específica média da reação (k_m) é $0,006 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

A equação da velocidade, nestas condições, pode ser escrita como:

$$-r_{\text{violeta}} = 0,006 C_{\text{violeta}}^2$$

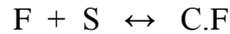
Com os dados obtidos, observa-se que quanto mais diluída é a amostra, maior é o seu tempo de reação. Assim, confirma-se que a concentração do reagente possui interferência direta na velocidade da reação química com descrito na literatura.

EXPERIMENTO II – ESTUDO CINÉTICO DA ADSORÇÃO DO FENOL EM CRIOGEL DE CARBONO

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluído, na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes dessas soluções. A quantidade total adsorvida normalmente varia entre 5 e 30%

do peso do sólido adsorvente, podendo chegar em certos casos até 50%. Uma vez que os componentes se encontram adsorvidos na superfície do sólido, quanto maior for esta superfície por unidade de peso, mais favorável será a adsorção [6].

O processo é reversível, assim temos o processo de adsorção e dessorção do Fenol em Criogel de Carbono (CC).



Sendo: F o fenol, S a superfície do CC e C.F os sítios do CC ocupados pelo fenol.

Representa-se os modelos cinéticos de primeira e segunda ordem pelas Fórmulas 9 e 10, respectivamente. Realizando-se a regressão linear determinou-se que a reação é de segunda ordem, pois obteve-se o melhor ajuste linear ($R = 0,99$), esta regressão linear está representada na Figura 6 [6].

Para 1º ordem:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (9)$$

Para 2º ordem:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e2}^2} + \frac{1}{q_{e2}} t \quad (10)$$

Sendo: q_t a quantidade adsorvida num tempo qualquer, q_e a quantidade adsorvida no equilíbrio, t o tempo e k_1 e k_2 a velocidade específica de primeira e segunda ordem, respectivamente.

Determinou-se a cinética pelo monitoramento da absorbância da solução em função do tempo. Obteve-se a relação entre a absorbância e a concentração através da curva de calibração, os dados obtidos encontram-se na Tabela 3. A relação é dada pela Fórmula 11.

$$C = \frac{(abs - 0,04915)}{0,00148} \quad (11)$$

Tem-se quantidade de Fenol adsorvido no carvão pela Fórmula 12.

$$q = \frac{((C_i - C_f) \times V)}{\text{massa}} \quad (12)$$

Sendo: q a quantidade de Fenol adsorvido, C_i a concentração inicial, C_f a concentração final, V o volume e m a massa.

Determina-se a porcentagem de adsorção pela Fórmula 13.

$$\% \text{ adsorção} = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \times 100 \quad (13)$$

Tabela 3 - Porcentagem de adsorção para cada tempo.

t (min)	massa	absi	Ci	absf	Cf	q	% Adsorção
5	0,1022	0,792	501,9257	0,753	475,5743	12,8921	5,250050481
10	0,1001	0,792	501,9257	0,727	458,0068	21,9375	8,750084135
15	0,1026	0,792	501,9257	0,712	447,8716	26,3421	10,76933432
20	0,103	0,792	501,9257	0,707	444,4932	27,8798	11,44241772
25	0,1005	0,792	501,9257	0,703	441,7905	29,9180	11,98088443
30	0,0995	0,792	501,9257	0,698	438,4122	31,9163	12,65396783
40	0,1015	0,792	501,9257	0,694	435,7095	32,6188	13,19243454
50	0,1005	0,792	501,9257	0,690	433,0068	34,2880	13,73090126
60	0,1006	0,792	501,9257	0,690	433,0068	34,2539	13,73090126

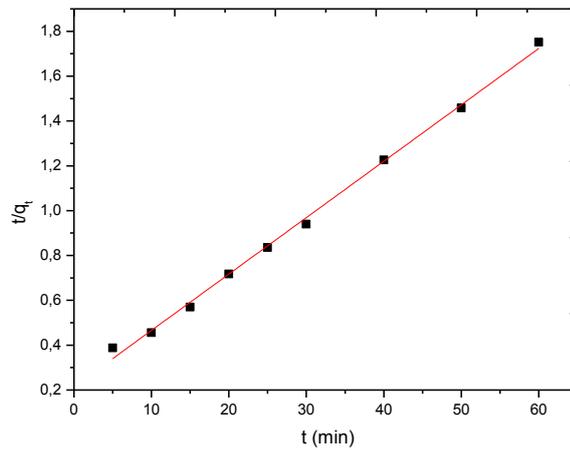


Figura 6 - Regressão linear para segunda ordem. Fonte: elaborada pelas autoras.

$$\frac{t}{q_t} = 0,025 t$$

$$R = 0,99$$

Observa-se que a adsorção atinge o equilíbrio a partir do 50 minutos de contato. Desta forma determina-se a velocidade específica, através da relação:

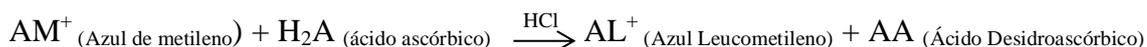
$$0,025 = \frac{1}{k \cdot q^2}$$

$$k = \frac{1}{0,025 \cdot 34,3^2} \therefore k = 3,9 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

EXPERIMENTO III - REDUÇÃO DO AZUL DE METILENO EM MEIO ÁCIDO

A reação do Azul de Metileno (AA) com Ácido Ascórbico (H_2A) leva a descoloração da solução azul, desta forma, pode se acompanhar a cinética da reação através do espectrofotômetro na onda de 610 nm.

Realizou-se a reação do Azul de Metileno (AA) com Ácido Ascórbico (H_2A) em meio ácido, utilizando-se Ácido Clorídrico. Representa-se a reação na Equação:



Determinou-se os parâmetros cinéticos em um reator em batelada.

Os dados obtidos encontram-se no ANEXO C. Observa-se que a reação segue uma cinética de primeira ordem, representada na Figura 7.

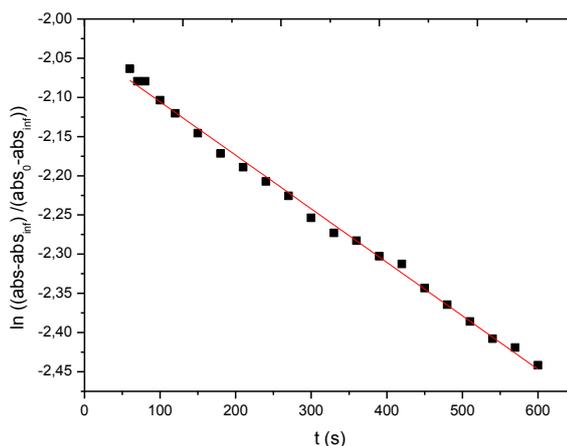


Figura 7 – Representação da regressão linear para primeira ordem. Fonte: elaborada pelas autoras.

Equação de 1ª ordem:

$$\ln \frac{Abs - Abs_{\infty}}{Abs_0 - Abs_{\infty}} = -6,8 \cdot 10^{-4} t$$

$$R = 0,996$$

Utilizando a Fórmula 14, obtemos a conversão no reator batelada.

$$X = 1 - \frac{Abs_{Azul}}{Abs_{azul_0}} \quad (14)$$

$$X = 0,44 \text{ ou } 44 \%$$

Observa-se que a reação é de primeira ordem e que possui uma conversão de 44%.

Por ser uma reação lenta, construiu-se uma curva de calibração. A curva de calibração foi construída através da diluição da solução estoque de AM. Com esta curva é possível determinar a concentração de AM em qualquer tempo, pois temos uma relação linear entre a absorbância e a concentração de AM. Para tanto, diferentes alíquotas da solução estoque de AM foram diluídas com água até totalizar um volume de 500 mL.

Calcula-se a concentração de cada amostra através da Fórmula 4:

$$C = \frac{V_{\text{amostra}} \cdot 5,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}}{0,5 \text{ L}}$$

Apresenta-se na Tabela 4 o volume de solução estoque utilizado, a concentração e a absorbância resultante. Representa-se a curva de calibração na Figura 8.

Tabela 4 - Curva de calibração

V (L)	C (mol.L ⁻¹)	abs
1.10 ⁻³	1,11.10 ⁻⁷	0,061
2,5.10 ⁻³	2,78 . 10 ⁻⁷	0,156
5.10 ⁻³	5,56 . 10 ⁻⁷	0,276

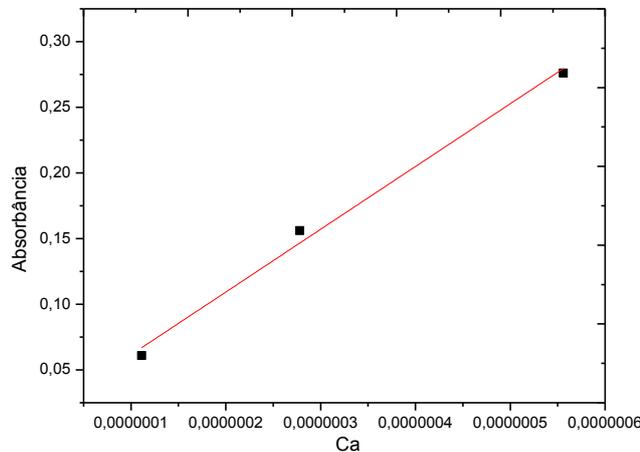


Figura 8 – Curva de calibração. Fonte: elaborada pelas autoras.

Obteve-se a regressão linear (Fórmula 15) com os seguintes dados:

$$Abs = 0,0137 + 4,78 \cdot 10^5 C_{Azul} \quad (15)$$

$$R = 0,99$$

A Figura 9 ilustra o esquema da alimentação dos reatores CSTR e PFR usados neste experimento.

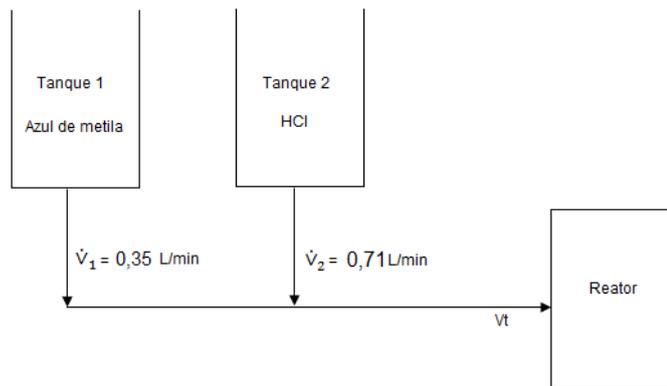


Figura 9 - Esquema de alimentação para os reatores CSTR e PFR. Fonte: elaborada pelas autoras.

Observa-se que, antes de entrar no reator, os reagentes sofrem diluição pela junção das vazões de alimentação. A concentração de AM na entrada do reator (início da reação) foi calculada através da Fórmula 16.

$$C_{\text{azul}_0} = \frac{C_{\text{azul},1} \cdot \dot{V}_1 + C_{\text{azul},2} \cdot \dot{V}_2}{\dot{V}_1 + \dot{V}_2} \quad (16)$$

$$C_{\text{azul}_0} = \frac{1,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,35 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1} + 0 \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,72 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}}{0,35 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1} + 0,72 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}}$$

$$C_{\text{azul}_0} = 5,56 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Sendo: \dot{V} a vazão

A concentração de Ácido Ascórbico na entrada do reator foi calculada da mesma maneira que a do Azul de Metileno:

$$C_{\text{AA}_0} = \frac{4,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,72 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1} + 0 \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,35 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}}{0,72 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1} + 0,35 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}} = 2,96 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Durante a análise espectrofotométrica, observou-se que a concentração das amostras analisadas excedia o limite de detecção do equipamento, sendo necessária a diluição destas amostras antes da análise. Assim, os cálculos foram efetuados levando-se em consideração o fator de diluição, ou seja, as concentrações reais das amostras foram usadas para a elaboração dos mesmos.

A concentração de Azul de Metileno de cada amostra foi medida em um espectrofotômetro, como descrito anteriormente. Utilizando-se a Fórmula 15 encontra-se a concentração para cada amostra, apresentadas na Tabela 5.

Para o CSTR a amostra foi retirada no final do reator.

Retirou-se as amostras nos pontos 1 e 2 do reator PFR (Figura 10), respectivamente em 1/3 e 2/3 do seu volume.



Figura 10 – Reator PFR com os pontos de amostragem. Fonte: elaborada pelas autoras

Por erro de amostragem, não foi retirada amostra no ponto 3 (final do reator), porém como utiliza-se muito reagente para este experimento, não foi feito a replica do mesmo, tendo em consideração que o objetivo, que era analisar a conversão por unidade de volume de cada reator, foi alcançado.

Tabela 5 – Resultado de absorbância e concentração para cada amostra

AMOSTRA	Abs	C (mol.L ⁻¹)
1/3 PFR	0,111	2,03 . 10 ⁻⁷
2/3 PFR	0,093	1,66 . 10 ⁻⁷
CSTR	0,055	8,64 . 10 ⁻⁸

Apresenta-se na Tabela 6 o resultado da conversão do Azul de Metileno, para tanto, utilizou-se a Fórmula 17.

$$x = 1 - \frac{C_{Azul}}{C_{azul_0}} \quad (17)$$

Tabela 6 – Resultado das conversões para cada amostra

AMOSTRA	X
1/3 PFR	0,64
2/3 PFR	0,70
CSTR	0,85

O reator CSTR é um reator de perfeita agitação, desta forma a corrente de saída é modelada como sendo iguais aquelas no interior do reator, tendo uma perfeita homogeneização da mistura reacional, sendo assim, a concentração, temperatura e velocidade da reação são iguais em qualquer ponto do reator.

Porém, no reator PFR os reagentes são consumidos à medida que escoam ao longo do reator, por está razão retirou-se amostras em 1/3 e 2/3 do volume do reator.

Calculou-se o tempo de permanência da reação no reator utilizando-se a Fórmula 18.

$$\tau = \frac{V}{\dot{V}} \quad (18)$$

Sendo: τ o tempo de permanência, V o volume e \dot{V} a vazão.

$$\tau = \frac{0,333 \text{ L}}{1,06 \text{ L.min}^{-1}} \therefore \tau = 0,31 \text{ min ou } 18,6 \text{ s}$$

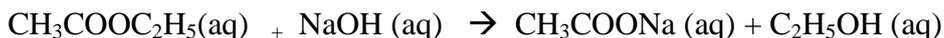
$$\tau = \frac{0,666 \text{ L}}{1,06 \text{ L. min}^{-1}} \therefore \tau = 0,63 \text{ min ou } 37,8 \text{ s}$$

O tempo de permanência da reação no reator é de 18,6 s para 1/3 e 37,6 s para 2/3 do reator. Verificou-se que a conversão foi maior em 2/3 do reator do que em 1/3, comprovando a teoria do “funcionamento” do reator PFR, pois o tempo de permanência foi maior.

Observa-se que o reator que possui a melhor relação de conversão por unidade de volume é o PFR. Resultado coerente com a literatura, pois para as reações com ordem $n \geq 1$ para uma mesma conversão o volume necessário de um PFR é menor que um CSTR como ilustra a Figura 2.

EXPERIMENTO IV - ESTUDO CINÉTICO DA HIDRÓLISE BÁSICA DO ACETATO DE ETILA POR CONDUTOMETRIA

A reação química que ocorrerá entre Acetato de Etila e Hidróxido de Sódio é representada pela Equação a seguir:



Para análise do desempenho de um reator PFR, determinou-se a conversão na saída do reator.

Para essa análise, mediu-se a condutividade dos reagentes a temperatura de 26°C (Tabela 7).

Tabela 7 – Condutividade de Hidróxido de Sódio e Acetato.

Reagente	Cond ($\mu\text{S/cm}$) 26°C
Hidróxido de Sódio	1860
Acetato de Etila	46,1

Por ser muito baixa a condutividade do Acetato de Etila em relação à condutividade do Hidróxido de Sódio, considerou-se desprezível a colaboração da condutividade do Acetato de Etila.

Desta forma, pode-se determinar a relação entre a condutividade e a concentração de NaOH na mistura reacional. Como a estequiometria da reação é de 1 mol de NaOH para 1 mol de Acetato de Etila, podemos ver a relação pela curva de calibração.

Apresentou-se na Tabela 8 os dados utilizados na construção da curva de calibração para a temperatura de 26°C. O gráfico da curva de calibração é apresentado na Figura 11.

Tabela 8 - Dados para curva de calibração para temperatura de 26°C

NaOH:H₂O	C_{(NaOH)0} (mol/L)	Cond ($\mu\text{S/cm}$)
20:20	0,01	1501
16:24	0,008	1220
12:28	0,006	941,6
8:32	0,004	623,6
4:36	0,002	338,7

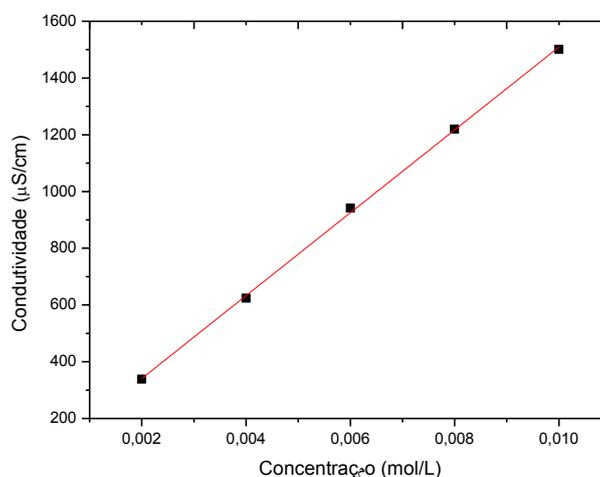


Figura 11 – Curva de calibração a 26°C. Fonte: elaborada pelas autoras.

Pela regressão linear estimou-se os seguintes dados:

$$\text{cond} = 48,68 + 1,46 \cdot 10^5 C_{\text{NaOH}} \quad (19)$$

$$R = 0,99$$

Com a curva de calibração, determinou-se as concentrações das amostras nos pontos de amostragem e calculou-se a conversão através da Fórmula 5.

Retirou-se alíquotas da mistura reacional nos 3 pontos de amostragem do PFR (Figura 10).

Apresenta-se na Tabela 9 as condutividades utilizadas para o cálculo das concentrações e da conversão.

Tabela 9 - Valores de condutividade, concentração e conversão.

Reator	cond ₀ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	C ₀ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	cond ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	C ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	X
PFR 1/3	2300	0,015	2094	0,014	0,093
PFR 2/3	2300	0,015	2084	0,014	0,096
PFR final	2300	0,015	2066	0,014	0,10

Calculou-se o tempo de permanência da reação no reator utilizando a Fórmula 18.

$$\tau = \frac{0,333 \text{ L}}{0,8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}} \quad \therefore \tau = 0,42 \text{ min ou } 25,2 \text{ s}$$

$$\tau = \frac{0,666 \text{ L}}{0,8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}} \quad \therefore \tau = 0,83 \text{ min ou } 49,8 \text{ s}$$

$$\tau = \frac{0,9 \text{ L}}{0,8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}} \quad \therefore \tau = 1,125 \text{ min ou } 67,5 \text{ s}$$

O tempo de permanência da reação no reator é de 25,2 s para 1/3 do reator, de 49,8 s para o 2/3 do reator e de 67,5 s para o final do reator PFR.

Para análise do desempenho do reator de mistura (CSTR), determinou-se as conversões experimentais na saída do reator.

Calculou-se a conversão da reação, utilizando-se as condutividades elétricas da reação através da Fórmula 19.

Utiliza-se a Fórmula 5 para o cálculo da conversão.

Apresenta-se na Tabela 10 os dados das condutividades utilizadas para o cálculo das concentrações e da conversão.

Tabela 10 - Valores de condutividade, concentração e conversão.

Reator	$cond_0$ ($\mu S.cm^{-1}$)	C_0 ($mol.L^{-1}$)	$cond$ ($\mu S.cm^{-1}$)	C ($mol.L^{-1}$)	X
CSTR 600 mL	2300	0,015	2100	0,014	0,089
CSTR 1000 mL	2300	0,015	2083	0,014	0,097

Pode-se observar que a conversão é maior no reator com maior volume. Isto é condizente com a literatura, pois quanto maior o reator, maior o tempo de residência no reator.

Representa-se na Figura 12 a esquemática da alimentação dos reatores contínuos (CSTR e PFR) usados neste experimento.

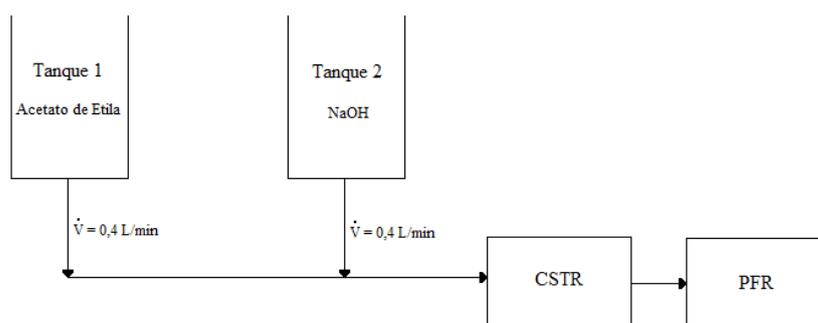


Figura 12 – Esquema de alimentação para os reatores em Série CSTR e PFR. Fonte: elaborada pelas autoras.

Para análise do desempenho de um reator CSTR em série com o reator PFR determinou-se as conversões experimentais na saída do reator PFR.

Calculou-se a conversão da reação utilizando-se as condutividades elétricas da reação através da Fórmula 19.

Utilizou-se a Fórmula 5 para o cálculo da conversão.

Apresenta-se na Tabela 11 os dados das condutividades utilizadas para o cálculo das concentrações e da conversão.

Tabela 11 - Valores de condutividade, concentração e conversão.

Reator	cond₀ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	C₀ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Cond ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	C ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	X
CSTR 600 mL /PFR	2300	0,015	2019	0,013	0,125
CSTR 1000 mL /PFR	2300	0,015	2005	0,013	0,131

Analisando as reações nos reatores, observou-se um aumento de conversão com o aumento do volume do reator, fato explicado pelo maior tempo de residência da mistura reacional no reator de 1000 mL.

A conversão por unidade de volume é maior no PFR do que CSTR, conforme ilustrado na Figura 3. Assim, para ter a mesma conversão no CSTR o volume deveria ser maior.

Analisando os dados dos reatores em série, observou-se que a conversão é maior do que nos reatores PFR e CSTR, pois a reação é processada no CSTR é transferida para o PFR, onde a reação continua sendo processada, levando ao aumento da conversão. Não é possível a reação ser processada do reator PFR para o CSTR, pois não existe uma bomba que conduza a reação neste sentido, ou seja, no final do PRF.

Devido à reação ser muito lenta a conversão obtida nestes experimentos foi baixa, pois a reação deveria permanecer por horas dentro do reator.

Desta forma, o ideal seria ter dois reatores PRF em série para se obter uma melhor conversão.

Realizou-se no reator em batelada experimentos em duas temperaturas diferentes: 26°C e 30°C, demonstrando-se como a cinética da reação depende da temperatura de acordo com a Equação de Arrhenius.

$$k=A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$$

Sendo: k a velocidade específica, A a constante pré-exponencial, R a constante dos gases, T a temperatura e E_a a energia de ativação.

A curva de calibração para a temperatura 26°C é mostrada na Figura 12, como dito anteriormente, assim é feito também a curva de calibração para a temperatura 30°C. Apresenta-se na Tabela 12 os dados para a curva de calibração para a temperatura de 30°C e a representa-se na Figura 13 a regressão linear. E calculou-se a concentração proporcional ao volume utilizado a Fórmula 2, a mesma usada para o experimento do Violeta.

Tabela 12- Dados para curva de calibração para a temperatura de 30°C

NaOH:H ₂ O	C _{(NaOH)0} (mol/L)	Cond (μS/cm)
20:20	0,01	1578
16:24	0,008	1228
12:28	0,006	846,8
8:32	0,004	623,3
4:36	0,002	341,7

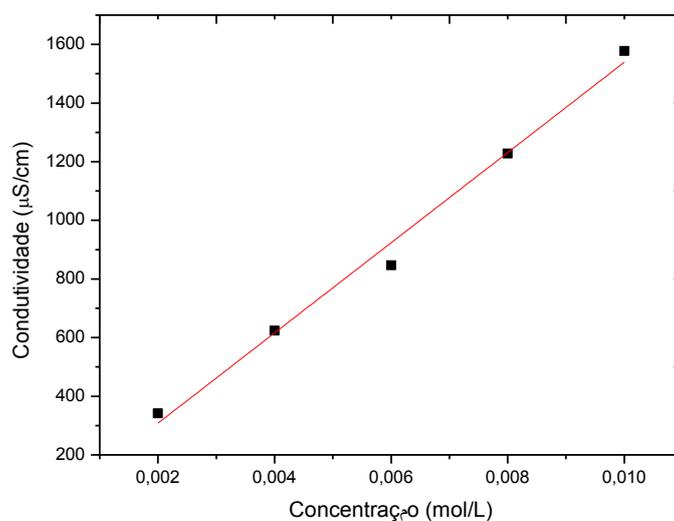


Figura 13 – Curva de calibração a 30°C. Fonte: elaborada pelas autoras.

A relação entre a condutividade e concentração foi descrita como:

$$\text{cond} = 0,31 + 1,54 \cdot 10^5 C_{\text{NaOH}}$$

$$R=0,99$$

Como a reação é lenta, com os primeiros pontos da reação já se consegue determina a ordem da reação. Estes dados são representados na Tabela 13 para 26°C e na Tabela 14 para 30°C e estão representados graficamente pelas Figuras 14 e 15, respectivamente.

Tabela 13 - Dados da reação para 26°C

TEMPO (min)	CONDUTIVIDADE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	C_{NaOH} (mol. L^{-1})	$1/C_{\text{NaOH}}$ (L. mol^{-1})
0	1508,68	0,010	100,000
5	1378,0	0,009	109,831
10	1237,0	0,008	122,863
15	1138,0	0,007	134,029

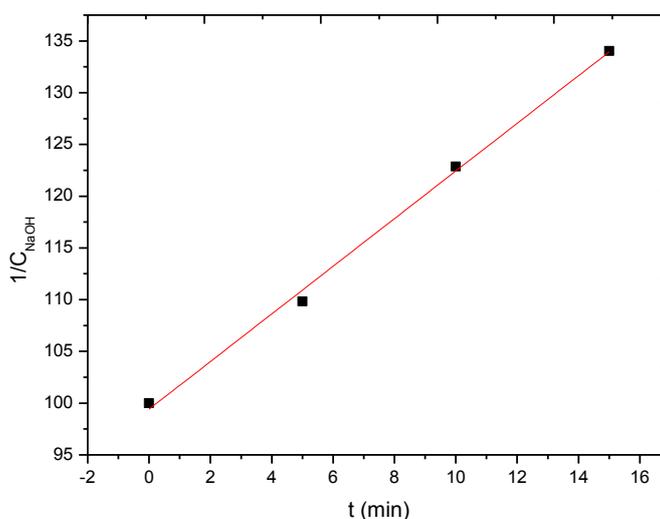


Figura 14 - Regressão linear para 26°C. Fonte: elaborada pelas autoras.

$$-r_{\text{NaOH}} = 2,30C_{\text{NaOH}}^2$$

$$R=0,99$$

Tabela 14 - Dados da reação para 30°C

TEMPO (min)	CONDUTIVIDADE ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	C_{NaOH} (mol.L^{-1})	$1/C_{\text{NaOH}}$ (L.mol^{-1})
0	1534	0,010	100,327
1	1486	0,010	103,569
5	1287	0,008	119,588
10	1122	0,007	137,180
15	1039	0,007	148,142

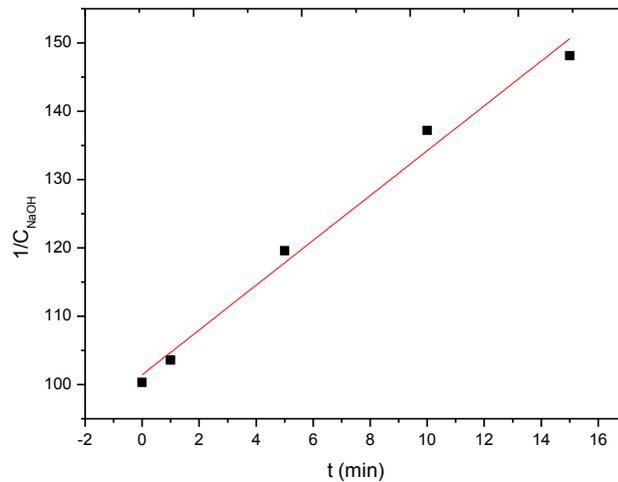


Figura 15 - Regressão linear para 30°C. Fonte: elaborada pelas autoras.

$$-r_{\text{NaOH}} = 3,28 C_{\text{NaOH}}^2$$

$$R=0,99$$

Com estes dados, pode-se calcular a energia de ativação (E_a) da reação através da equação de Arrhenius em função de duas temperaturas, tendo assim a Fórmula 20.

$$R= 0,0082 \text{ atm.L/K.mol}$$

$$\ln \frac{k_{30}}{k_{26}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{299} - \frac{1}{303} \right) \quad (20)$$

$$E_a= 66,64 \text{ kJ/mol}$$

Com o valor da Energia de ativação conhecida para a reação, pode se prever as constantes de velocidade em outras temperaturas.

Segundo Arrhenius, uma elevada Energia de Ativação corresponde a uma velocidade de reação sensível a temperatura.

Observa-se um aumento da velocidade específica da reação com o aumento da temperatura, assim este aumento foi de 42,6 %. Comprovou-se assim que a velocidade específica aumento com o aumento da temperatura.

CONCLUSÃO

De acordo com os experimentos estudados, observou-se ser possível o estudo de reatores através da cinética química e alterações em suas variáveis como conversão, concentração, temperatura e tempo. Os problemas encontrados durante as reações, como a cavitação da bomba e a variação no diâmetro interno do reator PFR, impossibilitaram o dimensionamento dos reatores, pois estas falhas não permitem que o trabalho seja quantitativo e sim um trabalho qualitativo voltado para a área de educação. Contudo, alcançamos os objetivos do trabalho, propondo experimentos laboratoriais em que o aluno não apenas aprenda a matéria de reatores, mas sim seja capaz de analisar um processo industrial tendo em mente os tipos de reatores possíveis para reações.

REFERÊNCIA

- [1] <http://www.brasilprofissoes.com.br/>.
- [2] <http://guiadoestudante.abril.com.br>.
- [3] O. Levespiel, Engenharia das reações químicas, 3ª Ed americana, Blucher, São Paulo (2000) 2.
- [4] H. S. Fogler, Elementos de engenharia das reações químicas, 4ªEd, LTC, Rio de Janeiro (2012) 1,8,35,42,47.
- [5] A. M. M. Mendes, Laboratórios de Engenharia Química, 1ª Ed, FEUP Edições, Portugal (2012) 120.
- [6] L.A. Rodrigues, M.L.C.P. da Silva, Adsorção de íons fosfato em óxido de Nióbio hidratado. Química Nova Vol. 32 (2009).

**ANEXO A – MANUAL DE OPERAÇÃO: REATORES IDEAIS-
BATELADA/CSTR/PFR**

ANEXO A – MANUAL DE OPERAÇÃO: REATORES IDEAIS-BATELADA/CSTR/PFR

A finalidade deste manual é apresentar todos os equipamentos que constituem a planta de reatores ideais do Laboratório de Processos da Faculdade de Engenharia Arquitetura e Urbanismo da Universidade do Vale do Paraíba.

Sistema de Tancagem

A parte inferior do módulo possui o sistema de tanques identificados: tanque de reagentes A (T-01) e B (T-02) e tanque de descarte (T-03). O sistema de tancagem pode ser visualizado na Figura 1.a.



Figura 1.a - Sistema de Tancagem

Bombas Peristálticas

Duas bombas peristálticas são usadas para alimentarem os reatores. A bomba B 01 alimenta o reagente A e a bomba B-02 alimenta o reagente B. Uma foto das bombas pode ser vista na Figura 2.a.



Figura 2.a - Bombas Peristálticas

Rotômetro

O Módulo é dotado de 2 rotômetros, para medir vazão das correntes de entrada (Figura 2.a). Cada rotômetro tem uma faixa de leitura de 0,2 a 2 L/min.

Reator CSTR

O módulo possui um reator de vidro de 1,4 L que é utilizado como reator CSTR ou batelada (Figura 3.a). O reator possui 110 mm de diâmetro interno e 150 mm de altura.

Os reatores possuem ainda um sistema de agitação e um sistema de amostragem.



Figura 3.a - Reator CSTR

Reator PFR

O reator PFR pode ser visto na Figura 4.a. O reator possui 30 mm de diâmetro e 3 seções de 500 mm de comprimento. Três pontas de amostragem estão dispostas ao longo do reator, permitindo o levantamento do perfil de concentração ao longo do mesmo.

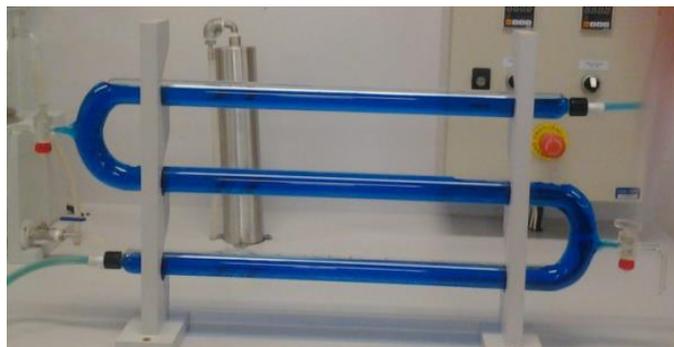


Figura 4.a - Reator PFR

Trocador de Calor

Um trocador de calor (TR-01) é utilizado para aquecer a temperatura de entrada de uma das correntes de alimentação. O objetivo é controlar a temperatura da mistura reagente. Para isso um sensor de temperatura (TT-01) está posicionado após a mistura dos reagentes e é esse o ponto utilizado pelo controlador (TIC-01) para ajustar a potência de aquecimento do trocador de calor. A Figura 6a mostra o trocador de calor e o ponto de mistura dos reagentes.



Figura 5.a - Trocador de Calor

Operando os Reatores

Para iniciar o uso do reator deve-se ligar a chave do controlador. Em seguida ajustar o setpoint (valor desejado para a temperatura) o que pode ser através das setas para cima e para baixo. Após ajustar o valor do set point, aguardar 15 segundos e o controlador voltará o valor da temperatura no reator. Na Figura 6.a mostra o controlador de temperatura.



Figura 6.a - Controlador

Certifique-se que os reagentes estão nos tanques de para alimentação dos reatores e que todas as mangueiras encontram se em suas posições corretas.

CSTR

Para utilizar o reator em modo CSTR deve-se inicialmente ligar as bombas de alimentação de reagentes (B-01 e B-02) e ajustar essas vazões (lidas através dos rotômetros (FI-01 e FI-02) na proporção desejada para a concentração dos reagentes e tempo de residência no reator, além de proceder o alinhamento para uso do reator CSTR. O ajuste das vazões deve ser feito através da potência das bombas.

Assim que houver fluxo após o trocador de calor ligar o aquecimento (TIC-03) e ajustar a temperatura no controlador. Após a estabilização da temperatura de alimentação o módulo estará pronto para a atividade investigativa. Ajustar o controlador do reator na temperatura desejada.

Os reatores CSTR podem ser operados em série. Para isto conectar a saída do primeiro reator na entrada do segundo. O escoamento de um reator para o outro é realizado por gravidade. O ajuste do nível do reator deve ser implementado através do ajuste da vazão de saída do segundo reator.

Esse sistema permite que se trabalhe com temperaturas diferentes em cada um dos reatores, flexibilizando a operação do sistema e permitindo uma maior gama de estudos no módulo.

PFR

Para utilizar o reator em modo PFR deve-se inicialmente ligar as bombas de alimentação de reagentes (B-01 e B-02) e ajustar essas vazões (lidas através dos rotômetros (FI-01 e FI-02) na proporção desejada para a concentração dos reagentes e tempo de residência no reator, além de proceder o alinhamento para uso do reator PFR. O ajuste das vazões pode ser feito através da potência das bombas. No reator PFR três pontos de amostragem estão disponíveis ao longo do reator, permitindo fazer o levantamento do perfil de concentração ao longo do reator.

Assim que houver fluxo após o trocador de calor ligar o aquecimento e ajustar a temperatura no controlador (TIC-03). Após a estabilização da temperatura de alimentação o módulo estará pronto para a atividade investigativa.

ANEXO B – DEDUÇÃO DE FÓRMULA

ANEXO B – DEDUÇÃO DE FÓRMULA

$$A \rightarrow B + C$$

$$\text{abs}_i = \sum A_i C_i$$

$$\text{abs}_0 = A_A \cdot C_{A_0}$$

$$\text{abs} = A_A \cdot C_A + A_B \cdot C_B + A_C \cdot C_C$$

$$\mathbf{\text{abs}_\infty = A_B \cdot C_B + A_C \cdot C_C}$$

Considerando o $t \rightarrow \infty$, temos:

$$t \rightarrow \infty \quad C_{B_\infty} = C_{C_\infty} = C_{A_0}$$

$$\text{abs}_\infty = (A_B + A_C) \cdot C_{A_0}$$

$$t \rightarrow \text{qualquer} \quad \frac{C_{A_0} - C_A}{1} = \frac{C_B - C_{B_0}}{1} = \frac{C_C - C_{C_0}}{1}$$

sendo $C_{B_0} = 0$ e $C_{C_0} = 0$

$$C_{A_0} - C_A = C_B = C_C$$

$$\text{abs} = A_A \cdot C_A + A_B (C_{A_0} - C_A) + A_C (C_{C_0} - C_C)$$

$$\mathbf{\text{abs} = (A_A - A_B - A_C) \cdot C_A + (A_B + A_C) \cdot C_{C_0}}$$

$$\text{abs} - \text{abs}_\infty = [(A_A - A_B - A_C) \cdot C_A + (A_B + A_C) \cdot C_{A_0}] - [(A_B + A_C) \cdot C_{\text{sa}C_0}]$$

$$\mathbf{\text{abs} - \text{abs}_\infty = (A_A - A_B - A_C) \cdot C_A}$$

$$\text{abs}_0 - \text{abs}_\infty = [A_A \cdot C_{A_0}] - [(A_B + A_C) \cdot C_{A_0}]$$

$$\mathbf{\text{abs}_0 - \text{abs}_\infty = (A_A - A_B - A_C) \cdot C_{A_0}}$$

Dividindo $\text{abs} - \text{abs}_\infty$ por $\text{abs}_0 - \text{abs}_\infty$, temos:

$$\frac{\text{abs} - \text{abs}_\infty}{\text{abs}_0 - \text{abs}_\infty} = \frac{C_A}{C_{A_0}}$$

Para todas as ordens podemos considerar:

$$C_A = C_{A_0}(1 - X_A)$$

$$X_A = 1 - \frac{C_A}{C_{A0}}$$

$$X_A = 1 - \frac{\text{abs} - \text{abs}_\infty}{\text{abs}_0 - \text{abs}_\infty}$$

Para ordem zero temos:

$$C_{A0} X_A = k_A t$$

Para primeira ordem temos:

$$\ln \frac{\text{abs} - \text{abs}_\infty}{\text{abs}_0 - \text{abs}_\infty} = -k t$$

$$\text{ou} \quad \ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -k t$$

$$\text{ou} \quad \ln (\text{abs} - \text{abs}_\infty) = -k t + \ln (\text{abs}_0 - \text{abs}_\infty)$$

Para segunda ordem temos:

$$\frac{1}{(1 - X_A)} - 1 = k_A t C_{A0}$$

Para terceira ordem temos:

$$\frac{1}{(1 - X_A)^2} - 1 = 2k_A t C_{A0}^2$$

ANEXO C - TABELAS DOS EXPERIMENTOS

ANEXO C - TABELAS DOS EXPERIMENTOS

EXPERIMENTO I - CINÉTICA DO CRISTAL DE VIOLETA

Tabela 1.c - Dados para variação de 1 Violeta para 1 NaOH.

TEMPO	ABSORBÂNCIA	$\ln \frac{Abs-Abs_{\infty}}{Abs_0-Abs_{\infty}}$	1/abs	1/abs ²	X
0	3,276	1,186623	0,30525	0,093178	0
30	1,948	0,666803	0,513347	0,263525	0,405372
45	1,475	0,388658	0,677966	0,459638	0,549756
60	1,258	0,229523	0,794913	0,631886	0,615995
75	1,106	0,10075	0,904159	0,817504	0,662393
90	1,014	0,013903	0,986193	0,972577	0,690476
110	0,904	-0,10093	1,106195	1,223667	0,724054
135	0,818	-0,20089	1,222494	1,494491	0,750305
150	0,768	-0,26397	1,302083	1,695421	0,765568
165	0,732	-0,31197	1,36612	1,866284	0,776557
180	0,696	-0,36241	1,436782	2,064341	0,787546
210	0,628	-0,46522	1,592357	2,5356	0,808303
240	0,575	-0,55339	1,73913	3,024575	0,824481
270	0,528	-0,63866	1,893939	3,587006	0,838828
300	0,491	-0,71131	2,03666	4,147983	0,850122
330	0,458	-0,78089	2,183406	4,767262	0,860195
360	0,427	-0,85097	2,34192	5,484591	0,869658
390	0,395	-0,92887	2,531646	6,409229	0,879426
420	0,371	-0,99155	2,695418	7,265277	0,886752

Tabela 2.c - Dados para variação de 1 Violeta para 2 NaOH.

TEMPO	ABSORBÂNCIA	$\ln \frac{Abs-Abs_{\infty}}{Abs_0-Abs_{\infty}}$	1/abs	1/abs ²	X
20	0,55	-0,59784	1,818182	3,305785	0
30	0,527	-0,64055	1,897533	3,600632	0,041818
45	0,51	-0,67334	1,960784	3,844675	0,072727
60	0,486	-0,72155	2,057613	4,233772	0,116364
75	0,462	-0,77219	2,164502	4,68507	0,16
90	0,447	-0,8052	2,237136	5,00478	0,187273
105	0,425	-0,85567	2,352941	5,536332	0,227273
120	0,411	-0,88916	2,43309	5,919927	0,252727
150	0,381	-0,96496	2,624672	6,888903	0,307273
180	0,352	-1,04412	2,840909	8,070764	0,36
210	0,331	-1,10564	3,021148	9,127335	0,398182
330	0,254	-1,37042	3,937008	15,50003	0,538182
360	0,24	-1,42712	4,166667	17,36111	0,563636
390	0,226	-1,48722	4,424779	19,57867	0,589091
420	0,214	-1,54178	4,672897	21,83597	0,610909

Tabela 3.c - Dados para variação de 0,5 Violeta para 1 NaOH.

TEMPO	ABSORBÂNCIA	$\ln \frac{Abs-Abs_{\infty}}{Abs_0-Abs_{\infty}}$	1/abs	1/abs ²	X
0	0,639	-0,44785	1,564945	2,449054	0
15	0,58	-0,54473	1,724138	2,972652	0,092332
30	0,547	-0,60331	1,828154	3,342145	0,143975
45	0,52	-0,65393	1,923077	3,698225	0,186228
67	0,484	-0,72567	2,066116	4,268834	0,242567
75	0,471	-0,7529	2,123142	4,507733	0,262911
90	0,453	-0,79186	2,207506	4,873081	0,29108
105	0,429	-0,8463	2,331002	5,433572	0,328638
120	0,413	-0,88431	2,421308	5,86273	0,353678
135	0,396	-0,92634	2,525253	6,3769	0,380282
150	0,38	-0,96758	2,631579	6,925208	0,405321
165	0,367	-1,00239	2,724796	7,424511	0,425665

Continuação da Tabela 3.c

180	0,354	-1,03846	2,824859	7,979827	0,446009
195	0,343	-1,07002	2,915452	8,49986	0,463224
210	0,329	-1,1117	3,039514	9,238643	0,485133
240	0,305	-1,18744	3,278689	10,7498	0,522692
270	0,287	-1,24827	3,484321	12,14049	0,550861
300	0,268	-1,31677	3,731343	13,92292	0,580595
330	0,25	-1,38629	4	16	0,608764
360	0,237	-1,4397	4,219409	17,80341	0,629108
390	0,224	-1,49611	4,464286	19,92985	0,649452
420	0,21	-1,56065	4,761905	22,67574	0,671362

Tabela 4.c - Dados para variação de 0,5 Violeta para 1 NaOH para 0,5 H₂O.

TEMPO	ABSORBÂNCIA	$\ln \frac{\text{Abs}-\text{Abs}_\infty}{\text{Abs}_0-\text{Abs}_\infty}$	1/abs	1/abs²	X
15	0,414	-0,88189	2,415459	5,834442	0
30	0,399	-0,91879	2,506266	6,281368	0,036232
45	0,386	-0,95192	2,590674	6,71159	0,067633
60	0,378	-0,97286	2,645503	6,998684	0,086957
75	0,371	-0,99155	2,695418	7,265277	0,103865
90	0,362	-1,01611	2,762431	7,631025	0,125604
120	0,345	-1,06421	2,898551	8,401596	0,166667
180	0,316	-1,15201	3,164557	10,01442	0,236715
240	0,292	-1,231	3,424658	11,72828	0,294686
300	0,272	-1,30195	3,676471	13,51644	0,342995
360	0,25	-1,38629	4	16	0,396135
420	0,232	-1,46102	4,310345	18,57907	0,439614

EXPERIMENTO III- REDUÇÃO DO AZUL DE METILENO

Tabela 5.c - Dados de tempo, absorbância e conversão do Azul de Metileno.

Tempo(s)	ABSORBÂNCIA	$\ln \frac{Abs - Abs_{\infty}}{Abs_0 - Abs_{\infty}}$	X
60	0,127	-0,205669	18,58974
70	0,125	-0,221542	19,87179
80	0,125	-0,221542	19,87179
100	0,122	-0,245835	21,79487
120	0,12	-0,262364	23,07692
150	0,117	-0,287682	25
180	0,114	-0,313658	26,92308
210	0,112	-0,331357	28,20513
240	0,11	-0,349376	29,48718
270	0,108	-0,367725	30,76923
300	0,105	-0,395896	32,69231
330	0,103	-0,415127	33,97436
360	0,102	-0,424883	34,61538
390	0,1	-0,444686	35,89744
420	0,099	-0,454736	36,53846
450	0,096	-0,485508	38,46154
480	0,094	-0,506561	39,74359
510	0,092	-0,528067	41,02564
540	0,09	-0,550046	42,30769
570	0,089	-0,56122	42,94872
600	0,087	-0,583948	44,23077