

ESTUDO CINÉTICO E PARÂMETROS DE ARRHENIUS DA REAÇÃO DE HIDRÓLISE DO ACETATO DE ETILA COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO

VINÍCIUS HOLZ BOEMEKE¹; VINÍCIUS MORDINI DE ANDRADE²

¹Instituto Federal Sul-Rio-grandense – viniciusholzboemeke@gmail.com

²Instituto Federal Sul-Rio-grandense – viniciusandrade@pelotas.ifsul.edu.br

1. INTRODUÇÃO

A hidrólise de um éster de ácido carboxílico em meio básico é também conhecida como reação de saponificação. O papel do álcali na reação é quebrar a ligação do éster para formar o sal do ácido graxo e o glicerol. Os ésteres estão geralmente presentes na forma de triglicerídeos. O acetato de sódio possui uma grande importância industrial, sendo usado como estabilizante de cor no processo de tingimento e fotografia, como aditivo para alimentos na purificação de glicose e de carne, no curtimento de couros e como agente desidratante. (CHEM. BOOK, 2017). O estudo de sua reação de obtenção e a modelagem cinética são importantes ferramentas para otimizar a conversão e o uso econômico e ambientalmente amigável das matérias-primas (MUKHTAR et al., 2015).

A reação de obtenção do acetato de sódio é dada por:



No estudo cinético desta reação vamos considerá-la como uma reação elementar bimolecular irreversível, na qual a equação da taxa de reação ($-r_A$) esperada é da forma:

$$-r_A = kC_A^a C_B^b \quad (\text{Eq. 1})$$

A taxa de reação é influenciada pela concentração dos reagentes (C_A e C_B) e pela temperatura, onde o termo k é o termo dependente da temperatura na equação. Os expoentes a e b da equação da taxa são chamados de ordens de reação e dependem do mecanismo. A soma dos coeficientes estequiométricos e as ordens globais de reação são muitas vezes iguais, nas reações consideradas elementares. (LEVENSPIEL).

A dependência da constante de taxa (k) das reações químicas com a temperatura (T , em Kelvin) é fornecida pela equação de Arrhenius como mostrado abaixo:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{Eq. 2})$$

Nesta equação, também influenciam no valor de k a energia de ativação (E_a , em Joules), o fator pré-exponencial A e R , a constante universal dos gases.

O objetivo desta pesquisa é estimar os parâmetros da equação de Arrhenius e determinar um modelo matemático que determine a influência da temperatura sobre a constante cinética da reação de saponificação do acetato de etila.

2. METODOLOGIA

A reação de saponificação de acetato de etila em presença de hidróxido de sódio foi realizada em um reator de vidro com banho termostaticado sob agitação constante, nas temperaturas de 5, 18, 25 e 33°C.

Ao reator foram adicionadas, simultaneamente, 500 mL de solução de hidróxido de sódio 0,1 mol.L⁻¹ e 500 mL de acetato de etila 0,1 mol.L⁻¹ – alimentação equimolar, na qual a concentração inicial de NaOH é de 0,05 mol.L⁻¹

por efeito da diluição – com suas temperaturas previamente estabilizadas na temperatura em estudo para a reação.

A cada minuto, durante 12 minutos, foram retiradas alíquotas de 5 mL da solução do reator e adicionadas em erlenmeyers contendo a solução de interrupção da reação, a qual consiste em 25 mL de H_2SO_4 0,01 mol.L⁻¹ e 3 gotas de fenoftaleína 1%. O excesso de ácido neutraliza todo o NaOH, sendo o ácido restante titulado com NaOH 0,025 mol.L⁻¹ (titulação de retorno, a qual determina indiretamente a quantidade de NaOH consumida pela subtração da concentração inicial), acompanhando-se assim a concentração de NaOH ao longo da reação.

Para uma reação de segunda ordem irreversível com alimentação estequiométrica e estequiometria 1:1, a taxa de reação é fornecida pela equação:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2 \quad (\text{Eq. 3})$$

Resolvendo a equação diferencial, encontramos a relação da concentração de reagente (C_A) pelo tempo (t):

$$\frac{1}{C_A} = kt + \frac{1}{C_{A0}} \quad (\text{Eq. 4})$$

Para modelar como uma reação de segunda ordem, usamos a Equação 4, criando um gráfico do inverso da concentração ($1/C_A$) x tempo (t), a qual deve possuir comportamento linear. Nesse caso, o coeficiente angular da reta corresponde a constante da taxa de reação para uma determinada temperatura. Assim, foram determinados os valores de k para as temperaturas estudadas.

Para a determinação da Energia de Ativação (E_a) da reação – energia mínima que as moléculas reagentes devem possuir para que a reação possa ocorrer (FOGLER, 2002) – utilizou-se a equação de Arrhenius linearizada (Eq. 5), a qual relaciona a temperatura e a constante k por meio de um gráfico $\ln k$ X $1/T$.

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A \quad (\text{Eq. 5})$$

Sendo a constante angular da reta igual ao termo $-E_a/R$, determinou-se a energia de ativação para a reação de saponificação do acetato de etila em meio alcalino, assim como o valor do fator pré-exponencial (A), permitindo a modelagem da taxa de reação com a temperatura.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A hipótese do comportamento elementar de segunda ordem foi confirmada pelo ajuste dos dados à equação 4, conforme Figura 1. Na Tabela 1 observa-se as regressões lineares e seu respectivos coeficientes de determinação (R^2).

Uma vez que para todas as temperaturas estudadas o R^2 obtido foi próximo de 1, podemos dizer que o modelo cinético de segunda ordem se ajusta à reação de hidrólise do acetato de etila com NaOH nas condições analisadas.

Das regressões lineares, no formato $y = ax + b$, obtém-se o valor de k para cada temperatura como sendo o termo “a” da equação, ou seja: para as temperaturas de 5, 18, 25 e 33 °C estudadas obteve-se para k os respectivos valores de 2,278; 5,575; 9,095 e 16,659; na unidade de L.mol⁻¹.min⁻¹.

Estes valores, quando aplicados na equação de Arrhenius linearizada (Eq. 5) forneceu o gráfico apresentado na Figura 2, tendo como coeficiente linear o valor de $-5985,7$. Calcula-se assim o valor da E_a como sendo 49765,11 J.mol⁻¹.

Pela regressão linear da Figura 2, observamos que $\ln A = 22,339$. Logo, o termo pré-exponencial A para a reação estudada possui o valor de $5,0316 \times 10^9$.

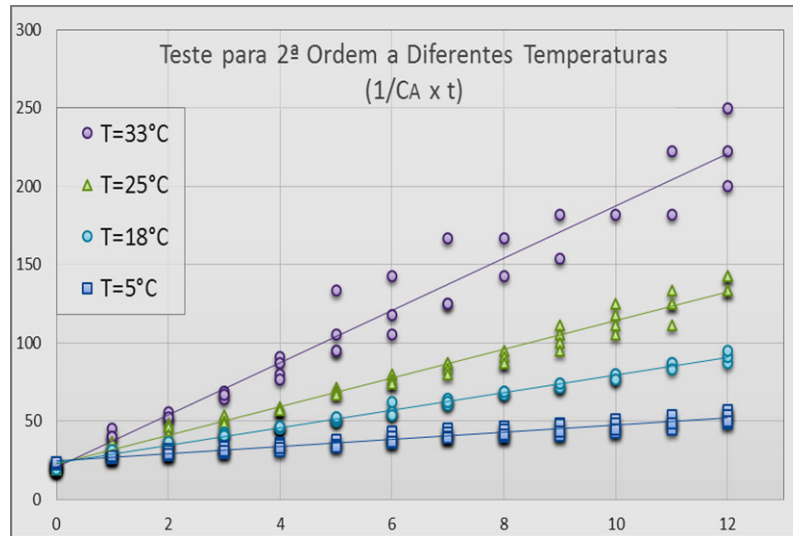


Figura 1 – Modelagem Como Reação de 2ª Ordem

Tabela 1 – Dados das Regressões Lineares da Figura 1

Temp.	Regressão Linear	R ²
33 °C	$y = 16,659 x + 20,80$	0,9581
25 °C	$y = 9,095 x + 23,08$	0,9772
18 °C	$y = 5,575 x + 23,68$	0,9899
05 °C	$y = 2,278 x + 24,61$	0,9227

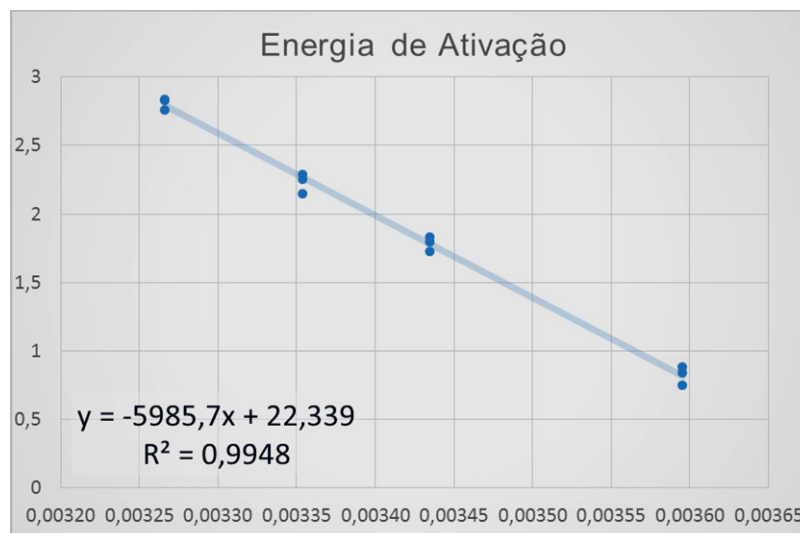


Figura 2 – Estimativa da Energia de Ativação e Fator Pré-exponencial

4. CONCLUSÕES

Concluimos que a modelagem da reação entre o hidróxido de sódio e o acetato de etila, para as concentrações utilizadas e nas condições estequiométricas de alimentação, podem ser modeladas como uma reação elementar de segunda ordem com um ótimo nível de precisão e reprodutibilidade, bem como a determinação dos parâmetros de Arrhenius, permitindo a predição da taxa de reação para quaisquer temperaturas de operação.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, M.; UMAR, S.; KHAN, A. F.; QADIR, H. A.; QIZILBASH, M. Estimation of Parameters of Arrhenius Equation for Ethyl Acetate Saponification Reaction. **Research Journal of Chemical Sciences**, Bangalore, Vol. 5, n.11, p. 46-50, 2015.

CHEMICAL BOOK – **CAS Database List 2017**. www.chemicalbook.com. Acessado em 29 de agosto de 2018. Online. Disponível em: http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB1230044.htm

FOGLER, H.S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. Rio de Janeiro, RJ: LTC – Livros Técnicos e Científicos S.A., 2002. 3ª Ed.

IKHAZUANGBE; ONI, P. M. O.; BABALOLA, A. Estimation of Reaction rate and rate constant of the hydrolysis of ethyl acetate with sodium hydroxide. **American Journal Of Scientific And Industrial Research**, Enugu , Vol. 6, n.1, p. 1-4, 2015.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**. São Paulo, SP: Editora Blucher, 2000, 3ª Ed.

QADIR, H.A.; AIJAZ, A.; SAQIB, S.; TALHA U; EAZZAZ, A.; ABDUSSAMAD, H. Estimation Shifting Order Kinetic Study for Alkaline Hydrolysis of Ethyl Acetate. **Austin Chemical Engineering**, Faisalabad , Vol. 4, n.1, p. 1-3, 2017.

ULLAH, I.; AHMAD, M. I.; YOUNAS, M. Optimization of Saponification Reaction in a Continuous Stirred Tank Reactor (CSTR) Using Design of Experiments. **Research Journal of Chemical Sciences**. Peshawar ,Vol. 16, n.1, p.84–92, 2015.