

ESTUDO CINÉTICO DA HIDRÓLISE DO ACETATO DE ETILA EM MEIO ALCALINO EM REATOR BATELADA DE TANQUE AGITADO

M. S. de SOUZA¹, V. M. V. CRUZ¹, G. L. PENA¹, A. B. de CARVALHO¹, D. N. DANTAS¹

¹ Centro Universitário do Leste de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: mellyssa95@gmail.com

RESUMO – A hidrólise é uma reação química em que ocorre a quebra de uma molécula por água, e inclui, na química orgânica, a reação em que utiliza-se um álcali ou um ácido no lugar da água. A hidrólise do acetato de etila foi realizada em meio alcalino, utilizando NaOH, à temperatura de 22, 35 e 45°C, e para determinação da concentração do acetato de etila efetuou-se a titulação de uma alíquota da mistura reacional adicionando-a a HCl e titulando o excesso com NaOH. Os dados experimentais foram ajustados às leis de velocidade de ordem zero, um e dois, utilizando o método integral. O melhor ajuste encontrado foi para a lei de velocidade de segunda ordem, a partir da qual determinou-se as constantes de velocidade (k), e a dependência da mesma com a temperatura, através da equação de Arrhenius. Os valores de k variaram de 20,6 a 33,2 L/mol.min. Determinou-se ainda a energia de ativação (E_A) e o fator de frequência (k_0), sendo os valores encontrados de $1,7855 \times 10^4$ J/mol para E_A , e $1,5313 \times 10^6$ L/mol.min para k_0 , estando ambos valores na faixa reportada na literatura.

1. INTRODUÇÃO

A hidrólise é um termo aplicado a reações orgânicas e inorgânicas que ocorrem em meio aquoso, em que a água presente efetua uma dupla troca com outro composto: um hidrogênio da molécula de água é transferido para um dos produtos, e o grupo OH^- é transferido para o outro produto. Por conveniência, têm sido consideradas como hidrólise, a reação onde um álcali é utilizado no lugar da água, obtendo um sal alcalino de um ácido no final (HIJAZIN et al., 2010).

A cinética química representa o estudo da velocidade das reações, de como a velocidade varia em função das diferentes condições e quais os mecanismos de desenvolvimento de uma reação (LAVORENTI, 2002).

Ésteres são compostos orgânicos que possuem a fórmula geral RCOOR' , onde um grupo carbonila está ligado a um grupo alcóxila ($-\text{OR}$). Os ésteres podem sofrer hidrólise ácida ou alcalina, sendo a hidrólise alcalina comumente chamada de saponificação. Refluxando um éster com hidróxido de sódio (NaOH) aquoso, por exemplo, produz-se um álcool e um sal de sódio (SOLOMONS e FRYHLE, 2002). A reação de hidrólise do acetato de etila em meio básico (Equação 1) é aparentemente simples, porém somente um estudo aprofundado do comportamento reacional poderá confirmar a cinética da reação.



A hidrólise alcalina de um éster é uma reação não elementar, pois reações elementares envolvem apenas uma etapa. O conjunto de todas as etapas de reação é denominado mecanismo

de reação. Em geral, uma das etapas é lenta e as demais são rápidas. A etapa lenta determina a lei de velocidade e a ordem da reação (FOGLER, 2012; SOUZA e FARIAS, 2008).

Utilizou-se um reator batelada de tanque agitado, operando isotermicamente, a volume constante, para obtenção dos dados experimentais relativos a reação de hidrólise do acetato de etila em meio alcalino. Este trabalho avaliou a progressão da reação de hidrólise ao longo do tempo e, a partir dos dados experimentais obtidos, determinou-se os parâmetros cinéticos como a velocidade específica, ordem de reação, bem como as respectivas equações de taxa a três temperaturas distintas: 22, 35 e 45°C. Além disso, determinou-se a energia de ativação e o fator de frequência bem como demonstrou-se as discussões inerentes aos resultados experimentais.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Adicionou-se a béqueres de 250 mL, 250 mL de solução de acetato de etila 0,02 M, e 250 mL de solução de hidróxido de sódio 0,02 M. Efetuou-se o procedimento a três temperaturas, de 22, 35 e 45°C, monitoradas com o auxílio de termômetros. O aquecimento foi realizado com a utilização de banho termostático. Quando as soluções atingiram as temperaturas desejadas, foram misturadas rapidamente em reatores (béqueres de 1000 mL) e mantidas a agitação e temperatura constantes, através da utilização de manta aquecedora com agitação.

Imediatamente após efetuar a mistura das soluções nos reatores, acionou-se o cronômetro, retirando-se alíquotas de 10 mL da mistura, nos tempos 0, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos. As alíquotas foram adicionadas a erlenmeyers de 250 mL, aos quais foi previamente adicionado 30 mL de solução de ácido clorídrico 0,01 M e 4 gotas de fenolftaleína. Em seguida a adição das alíquotas aos erlenmeyers, efetuou-se rapidamente a titulação das mesmas com hidróxido de sódio 0,01 M, até que as mesmas atingissem o ponto de equivalência, indicado pela fenolftaleína adicionada. O volume de hidróxido de sódio consumido foi anotado.

Após a obtenção dos dados experimentais, calculou-se a concentração de acetato de etila em cada tempo, utilizando a Equação 2, de modo que a variação da concentração permitiu determinar a ordem da reação, através do método integral de ajuste às leis de velocidade.

$$[\text{Acetato de etila}] = \frac{([\text{HCl}]_{\text{adc}} \times V_{\text{HCl adc}} \times F_{\text{cHCl}}) - ([\text{NaOH}]_{\text{tit}} \times V_{\text{NaOH tit}} \times F_{\text{cNaOH tit}})}{V_{\text{alíquota}}} \quad (2)$$

Para estudar corretamente a velocidade da reação e demais parâmetros cinéticos, é necessário determinar primeiramente a ordem da reação, sendo a ordem da reação dada pela soma dos expoentes das concentrações (ordens parciais), na lei de velocidade. A ordem da reação não pode ser deduzida da estequiometria da reação global, mas sim dos dados experimentais de velocidade de reação, bem como do mecanismo da reação (SOUZA e FARIAS, 2008). A equação da taxa genérica de consumo do reagente A, em uma reação em fase líquida, com volume constante, $A + B \rightarrow \text{Produtos}$, pode ser escrita conforme Equação 3:

$$(-r_A) = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta \quad (3)$$

Para determinar a ordem de reação pelo método integral, supõe-se uma ordem de reação e integra-se a equação diferencial utilizada para modelar o sistema em batelada. Se a suposta ordem de reação for correta, o gráfico dos dados de concentração-tempo deve ser linear (FOGLER, 2012). A reação é de ordem zero quando a velocidade da reação química é

independente da concentração do reagente (Equação 4), obedecendo a lei de velocidade resultante da integração de ambos os termos (Equação 5), dada na Equação 6:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^0 = k \quad (4)$$

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = k \int_0^t dt \quad (5)$$

$$-[A] + [A]_0 = k \cdot t \quad (6)$$

Reações de primeira ordem são aquelas nas quais a velocidade da reação química é proporcional à concentração de um reagente (Equação 7). A lei da velocidade de primeira ordem é uma das formas mais comuns da lei da velocidade (LAVORENTI, 2002), e é dada pela integração de ambos os termos (Equação 8), resultando na Equação 9:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^1 = k \cdot [A] \quad (7)$$

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = k \int_0^t dt \quad (8)$$

$$-\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = k \cdot t \quad (9)$$

Reações de segunda ordem são aquelas nas quais a velocidade da reação é proporcional ao produto das concentrações de dois reagentes. Leis da velocidade de segunda ordem envolvem dois reagentes, e para ambos a concentração depende do tempo (LAVORENTI, 2002). Para esta lei de velocidade, assumiu-se que a concentração do acetato de etila (A) e do hidróxido de sódio (B) variam igualmente com o tempo, sendo estes componentes adicionados em quantidades equimolares e sendo a estequiometria dos mesmos proporcional. Assim, utilizou-se $[A] = [B]$. A Equação 10 descreve a lei da velocidade de segunda ordem, na qual a integração de ambos os termos (Equação 11) resulta na Equação 12:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta = k \cdot [A]^2 \quad (10)$$

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = k \int_0^t dt \quad (11)$$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k \cdot t \quad (12)$$

Determinou-se a constante de velocidade das reações, através do coeficiente angular do ajuste linear, e a dependência da mesma com a temperatura, através da equação de Arrhenius linearizada (Equação 13). Conhecendo a constante de velocidade a diferentes temperaturas, foi possível determinar a energia de ativação (E_A) e o fator de frequência (k_0) da reação.

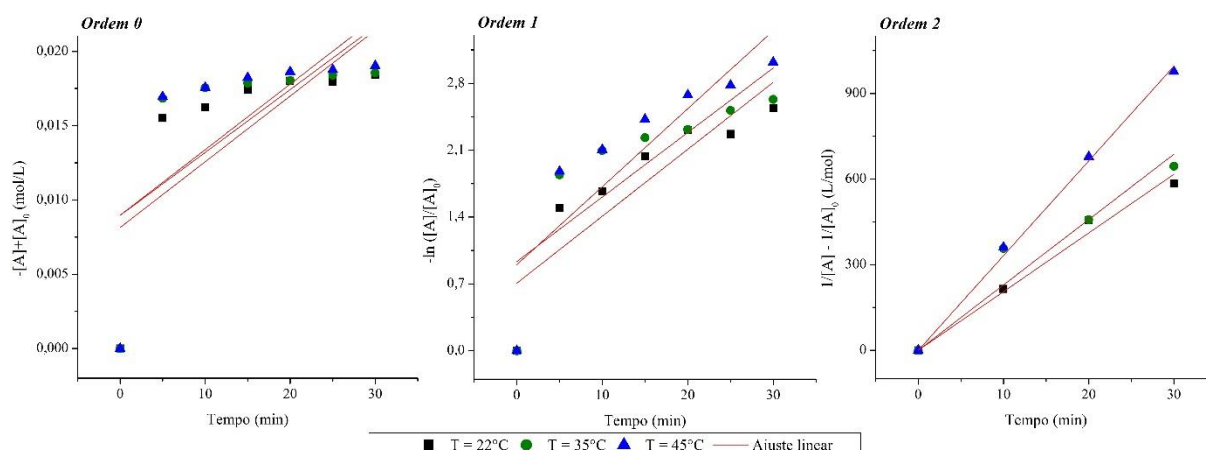
$$\ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E_A}{R} \frac{1}{T} \quad (13)$$

Os cálculos e ajustes lineares foram efetuados utilizando o software Origin® 8.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir das leis de velocidade presentes nas Equações 6, 9 e 12 e conhecendo a concentração de acetato de etila em cada instante, calculada através da Equação 2, realizou-se os cálculos necessários e o ajuste linear dos dados, cujos gráficos estão presentes na Figura 1.

Figura 1 - Ajuste linear dos dados experimentais a lei de velocidade de primeira ordem



As equações encontradas para cada ajuste, bem como as médias do coeficiente de determinação nas variadas temperaturas, estão presentes na Tabela 1:

Tabela 1 - Ajuste linear dos dados experimentais

Ordem	Temperatura (°C)	Ajuste linear	Coefficiente de determinação (R ²)	Média do R ²
0	22	$y = 4,4232 \times 10^{-4}x + 0,00815$	0,42833	0,38171
	35	$y = 4,2340 \times 10^{-4}x + 0,00896$	0,34647	
	45	$y = 4,4128 \times 10^{-4}x + 0,00897$	0,37033	
1	22	$y = 0,07014x + 0,70729$	0,73349	0,67730
	35	$y = 0,06760x + 0,93386$	0,59395	
	45	$y = 0,08175x + 0,90043$	0,70446	
2	22	$y = 20,55669x$	0,99320	0,98667
	35	$y = 25,90646x$	0,96799	
	45	$y = 33,18541x$	0,99881	

A partir da Figura 1 observa-se que o ajuste dos dados experimentais às leis de velocidade de ordem 0 e 1 não possuem comportamento linear. Já para o ajuste de segunda ordem, observa-se comportamento linear satisfatório, com coeficiente de determinação (R²) médio de 0,98667, possibilitando afirmar que a hidrólise do acetato de etila em meio alcalino é uma reação de 2ª ordem. Para afirmar que a reação é de determinada ordem através do método integral, sabe-se que é desejável um R² mais próximo da unidade, contudo, o desvio se justifica principalmente por erros devido ao aparato experimental ter se dado de forma completamente manual.

A partir da Equação 12 sabe-se que a constante de velocidade (k) é o coeficiente angular das equações determinadas para cada reta. Conhecendo k, as equações de taxa da reação em cada temperatura puderam então ser determinadas, e estão presentes na Tabela 2:

Tabela 2 - Constante de velocidade e equações de taxa da reação

Ordem	Temperatura (°C)	k (L/mol.min)	Equação da taxa
2	22	20,55669	$(-r_A) = 20,55669 [A]^2$
	35	25,90646	$(-r_A) = 25,90646 [A]^2$
	45	33,18541	$(-r_A) = 33,18541 [A]^2$

Analisando os dados da Tabela 2, nota-se que houve um aumento da constante de velocidade com o aumento da temperatura do meio reacional. A dependência da constante de velocidade com a temperatura é dada pela equação de Arrhenius (Equação 13), uma equação empírica, mas com suporte teórico (SOUZA e FARIAS, 2008). Realizou-se o ajuste gráfico de $\ln(k)$ versus $1/T$, presente na Figura 2, a partir da Equação 13 e dos dados da Tabela 3, sendo possível assim determinar o fator de frequência (k_0) e a energia de ativação (E_A):

Tabela 3 - Cálculos para o ajuste linear dos dados experimentais a Lei de Arrhenius

Temperatura (°C)	Temperatura (K)	k (L/mol.min)	1/T (K ⁻¹)	ln (K)
22	295,15	20,55669	0,003388	3,02319
35	308,15	25,90646	0,003245	3,25449
45	318,15	33,18541	0,003143	3,50211

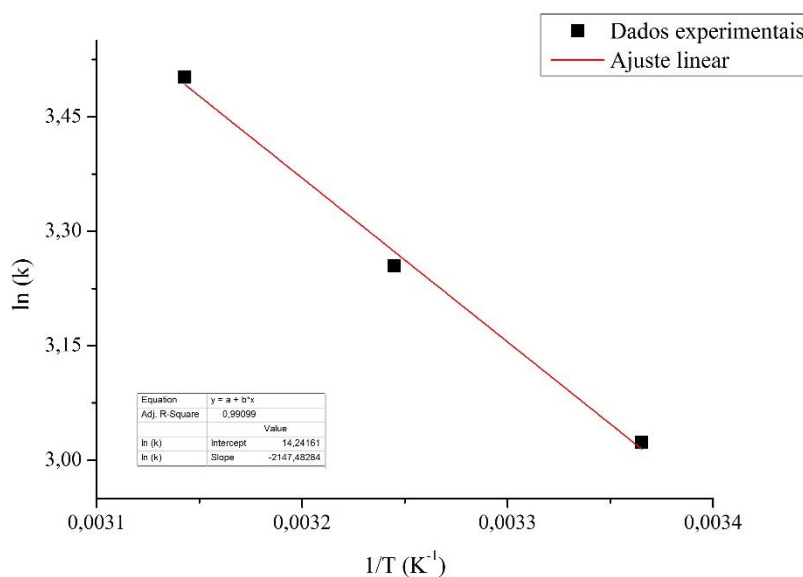
Sendo a equação da reta a expressa na Equação 14, e sendo a constante universal dos gases (R) igual a 8,314462 J/mol.K, determinou-se k_0 e E_A , conforme Equações 15 e 16:

$$y = -2.147,48284 + 14,24161 \quad (14)$$

$$-\frac{E_A}{R} = -2.147,48284 \rightarrow E_A = 1,7855 \times 10^4 \text{ J/mol} \quad (15)$$

$$\ln(k_0) = 14,24161 \rightarrow k_0 = 1,5313 \times 10^6 \text{ L/mol.min} \quad (16)$$

Figura 2 - Ajuste linear dos dados experimentais a Lei de Arrhenius



A energia de ativação (E_A) pode ser interpretada como uma barreira à transferência de energia entre as moléculas reagentes, a qual deve ser vencida. Reações com altos valores de E_A são muito dependentes da temperatura, e reações com baixos valores de E_A são relativamente

independentes da temperatura (FOGLER, 2012; LEVENSPIEL, 2000). Souza e Farias (2008) afirmam que valores de E_A para a maioria das reações químicas são encontrados na faixa de 0 a $33,0 \times 10^4$ J/mol, estando o valor encontrado, de $1,7855 \times 10^4$ J/mol, contido na faixa citada.

O fator de frequência (k_0) representa um fator proporcional ao número de colisões, e pode ser considerado aproximadamente constante, dependente apenas da probabilidade de colisão das moléculas e da temperatura (SCHMAL, 2010). De acordo com Souza e Farias (2008), valores de k_0 são encontrados na faixa de 10^6 a 10^{10} L/mol.min para reações bimoleculares, estando o valor encontrado, de $1,5313 \times 10^6$ L/mol.min, de acordo com a faixa esperada.

Sendo o R^2 do ajuste linear igual a 0,99099, o desvio justifica-se pelo fato de reações não elementares serem constituídas por várias etapas de reações elementares, sendo assim, a ocorrência de etapas intermediárias leva a uma mudança na energia de ativação, gerando um ajuste não-linear. Cada etapa do mecanismo tem uma energia de barreira diferente, sendo a energia da equação global um somatório de todas as energias envolvidas (SCHMAL, 2010).

4. CONCLUSÕES

A ordem da reação de hidrólise do acetato de etila em meio alcalino foi determinada através do método integral. Tal método baseia-se na suposição de uma ordem e análise a partir da integração e regressão linear dos dados. Através dos cálculos efetuados, pode-se concluir que a hidrólise do acetato de etila em meio alcalino é uma reação de segunda ordem, para a qual o ajuste dos dados experimentais a lei de velocidade apresentou comportamento linear, requisito para afirmar que uma reação é de determinada ordem pelo método integral.

O método integral permitiu ainda calcular a constante de velocidade da reação a diferentes temperaturas. A partir do cálculo, observou-se que a mesma apresenta dependência direta da temperatura, conforme o esperado através do conhecimento teórico. O ajuste linear dos dados a lei de Arrhenius possibilitou calcular a energia de ativação e o fator de frequência desta reação. Os valores determinados experimentalmente encontram-se dentro da faixa citada na literatura.

5. REFERÊNCIAS

- FOGLER, H. S. *Elementos de engenharia das reações químicas*. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 888 p.
- HIJAZIN, C. A. H.; SIMÕES, A. T.; SILVEIRA, D. R. Hidrólise ácida, alcalina e enzimática. 2010. *Revista Atitude*. Ano IV, v.4, n.7, p.89-83, jan-jun., 2010.
- LAVORENTI, A. *Cinética Química*. Piracicaba: Universidade Estadual de São Paulo, 2002.
- LEVENSPIEL, O. *Engenharia das reações químicas*. 3. ed. São Paulo: Editora Blucher, 2000.
- SCHMAL, M. *Cinética e reatores: Aplicação na engenharia química*. 1. ed. Rio de Janeiro: Synergia, 2010. 678 p.
- SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. *Química Orgânica*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. v.2. 474 p.
- SOUZA, A. A. de; FARIAS, R. F. de. *Cinética química: Teoria e prática*. 1. ed. Campinas: Editora Átomo, 2008. 88 p.