



FEUP Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia

**TESTE DE PROTÓTIPOS DE TRABALHOS
LABORATORIAIS DE ENGENHARIA
QUÍMICA**

Autor: Maria Inês Neto Machado Pantaleão

66(047.3)
LEQ 2001/PANm

Maio 2002



UNIÃO EUROPEIA
Fundo Social Europeu



Mais Educação



FEUP Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia

**TESTE DE PROTÓTIPOS DE TRABALHOS
LABORATORIAIS DE ENGENHARIA
QUÍMICA**

Autor: Maria Inês Neto Machado Pantaleão

Maio 2002



UNIÃO EUROPEIA
Fundo Social Europeu



Mais Educação

66(047.3)/L19 2001/PA1m

Universidade do Porto	
Faculdade de Engenharia	
Biblioteca	
Nº	90175 4
CDU	66(047.3)
Data	11/02/2007

Índice

1. Estudo da cinética duma reacção de primeira ordem num reactor agitado	1
1.1 Objectivo.....	1
1.2 Procedimento	1
1.3 Resultados experimentais	2
1.3.1 Primeiro conjunto de experiências	2
1.3.2 Segundo conjunto de experiências	3
1.3.3 Terceiro conjunto de experiências.....	4
1.4 Cálculos finais.....	5
2. Estudo do escoamento num reactor agitado	7
2.1 Objectivo.....	7
2.2 Procedimento	7
2.3 Resultados experimentais	7
3. Determinação da conversão de estado estacionário num reactor agitado	11
3.1 Objectivo.....	11
3.2 Procedimento	11
3.3 Resultados experimentais	12
3.3.1 Primeira experiência	12
3.3.2 Segunda experiência	12
3.3.3 Terceira experiência.....	13
4. Bibliografia	15
Anexo 1.	16
Anexo 2.	19

1. Estudo da cinética duma reacção de primeira ordem num reactor agitado

1.1 Objectivo

Medição da constante cinética e energia de activação da reacção de pseudo primeira ordem entre o hidróxido de sódio (NaHO), em grande excesso, e o violeta cristal (VC, $C_{25}H_{30}ClN_3$), pelo método integral.

1.2 Procedimento

O procedimento necessário à realização deste trabalho encontra-se descrito no manual de LEQIII. Há, no entanto, alguns cuidados especiais que é importante salientar.

A célula do espectrofotómetro e os tubos de ligação de todo o circuito devem ser cuidadosamente limpos com ácido clorídrico 1M, por forma a retirar todos os vestígios de VC. Após limpeza com ácido, deve passar-se uma grande quantidade de água pelos tubos e célula antes de fazer a calibração do espectrofotómetro.

Usou-se um banho termostático com aquecimento e arrefecimento, tendo sido as experiências realizadas às temperaturas de 15°C, 20°C e 25°C em vez de 10°C, 15°C e 20°C como sugerido no manual, uma vez que a experiência a 10°C é demasiado lenta. Verificou-se que a temperatura do banho é diferente da temperatura no interior do reactor, pelo que se ajustou o banho por forma a garantir a temperatura pretendida no reactor. Por forma a diminuir a transferência de calor entre os tubos que conduzem a corrente de solução reaccional (reactor – célula – reactor) e o ar, colocou-se sobre os tubos um revestimento isolante.

A velocidade do agitador deve ser regulada de modo a garantir uma boa mistura mas não deve ser demasiado elevada para não se formarem bolhas de ar que, entrando nos tubos, produzem picos indesejáveis na curva de absorvância em função do tempo.

1.3 Resultados experimentais

Foram feitos três conjuntos de experiências a 15°C, 20°C e 25°C, tendo sido, para cada temperatura, determinadas as constantes cinéticas aparentes (k') e verdadeiras (k). Dispondo dos valores de k às três temperaturas determinou-se, por ajuste à *Lei de Arrhenius*, para cada conjunto de experiências, uma energia de activação (E_a) e um factor de frequência (k_0).

1.3.1 Primeiro conjunto de experiências

Na *Figura 1* são apresentados os resultados experimentais da concentração adimensional do VC em função do tempo, para as três temperaturas de operação.

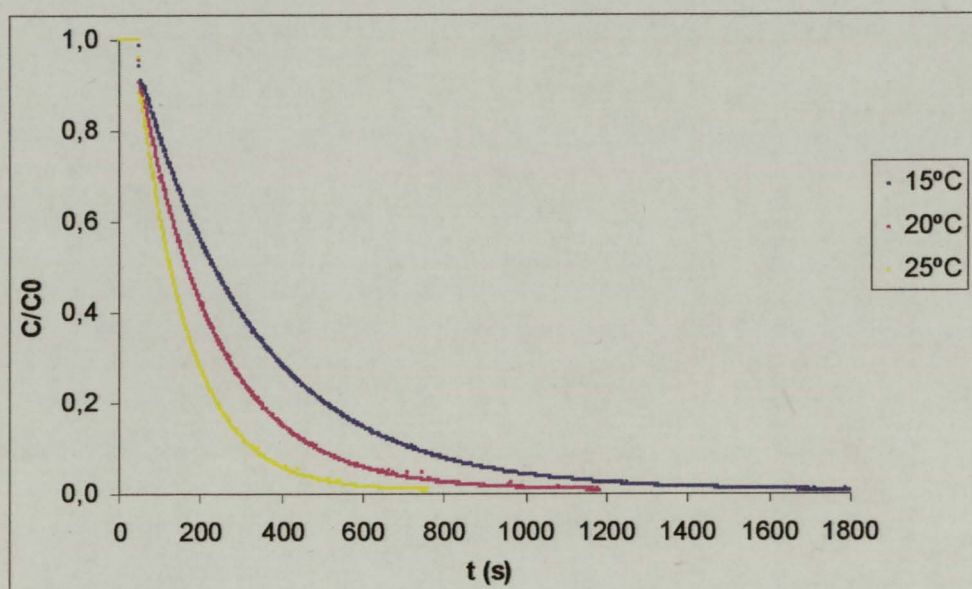


Figura 1 – Concentração adimensional de VC em função do tempo.

Os valores das constantes cinéticas apresentados na *Tabela 1* foram obtidos a partir da inclinação das funções de ajuste da representação gráfica da concentração normalizada de VC em função do tempo (*Figura a* do **Anexo 1**).

Tabela 1 – Constantes cinéticas aparentes e verdadeiras para as três temperaturas (primeiro conjunto de experiências).

t (°C)	k' (s ⁻¹)	k (m ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)
15	$3.351 \times 10^{-3} \pm 2.039 \times 10^{-6}$	$7.037 \times 10^{-5} \pm 2.039 \times 10^{-6}$
20	$5.151 \times 10^{-3} \pm 4.846 \times 10^{-6}$	$1.082 \times 10^{-4} \pm 4.846 \times 10^{-6}$
25	$7.948 \times 10^{-3} \pm 1.300 \times 10^{-5}$	$1.669 \times 10^{-4} \pm 1.300 \times 10^{-5}$

Dispondo dos valores das constantes cinéticas, obteve-se, por ajuste à *Lei de Arrhenius*, um factor de frequência $k_0 = 1.066 \times 10^{-6} \pm 3.970 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e uma energia de activação $E_a = 6.168 \times 10^4 \pm 1.163 \times 10^3 \text{ J/mol}$ (*Figura b Anexo 1*).

1.3.2 Segundo conjunto de experiências

Na *Figura 2* são apresentados os resultados experimentais da concentração adimensional do VC em função do tempo, para as três temperaturas de operação.

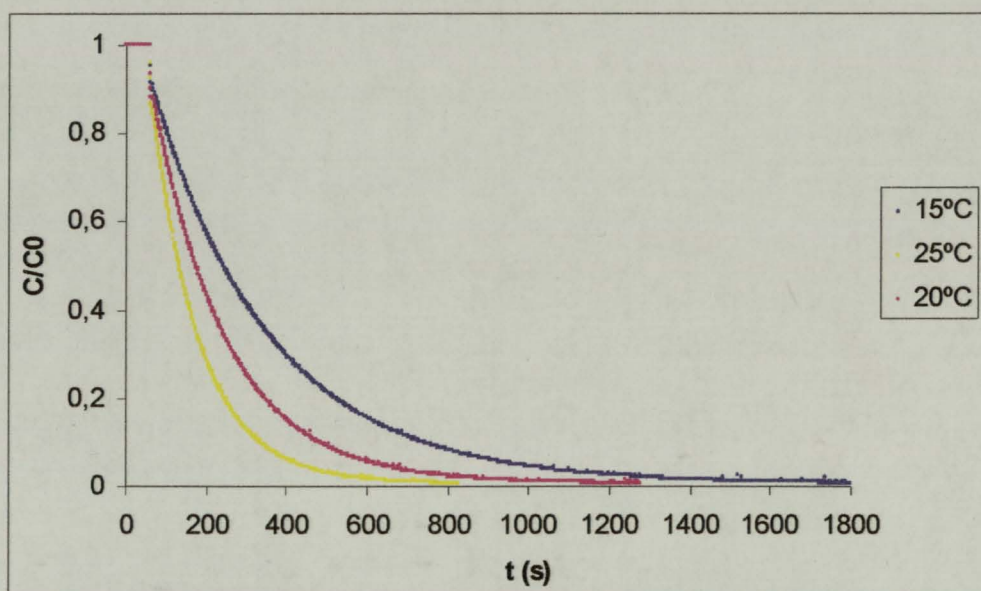


Figura 2 – Representação gráfica da concentração adimensional de VC em função do tempo.

Os valores das constantes cinéticas apresentados na *Tabela 2* foram obtidos a partir da inclinação das funções de ajuste da representação gráfica da concentração normalizada de VC em função do tempo (*Figura c do Anexo 1*).

Tabela 2 – Constantes cinéticas aparentes e verdadeiras para as três temperaturas (segundo conjunto de experiências).

t (°C)	k' (s ⁻¹)	k (m ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)
15	$3.298 \times 10^{-3} \pm 2.266 \times 10^{-6}$	$6.925 \times 10^{-5} \pm 2.266 \times 10^{-6}$
20	$5.325 \times 10^{-3} \pm 4.297 \times 10^{-6}$	$1.118 \times 10^{-4} \pm 4.297 \times 10^{-6}$
25	$7.955 \times 10^{-3} \pm 1.686 \times 10^{-5}$	$1.671 \times 10^{-4} \pm 1.686 \times 10^{-5}$

Dispondo dos valores das constantes cinéticas, obteve-se, por ajuste à *Lei de Arrhenius*, um factor de frequência $k_0 = 1.782 \times 10^7 \pm 1.350 \times 10^1$ m³mol⁻¹s⁻¹ e uma energia de activação $E_a = 6.292 \times 10^4 \pm 3.958 \times 10^3$ J/mol (*Figura d Anexo 1*).

1.3.3 Terceiro conjunto de experiências

Na *Figura 3* são apresentados os resultados experimentais da concentração adimensional do VC em função do tempo, para as três temperaturas de operação.

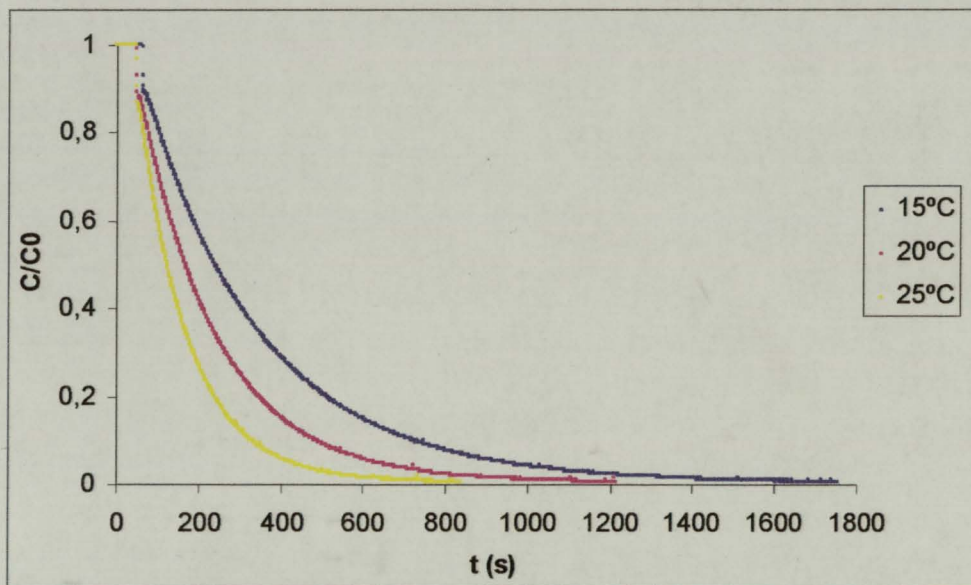


Figura 3 – Representação gráfica da concentração adimensional de VC em função do tempo.

Os valores das constantes cinéticas apresentados na *Tabela 3* foram obtidos a partir da inclinação das funções de ajuste da representação gráfica da concentração normalizada de VC em função do tempo (*Figura e do Anexo 1*).

Tabela 3 – Constantes cinéticas aparentes e verdadeiras para as três temperaturas (terceiro conjunto de experiências).

t (°C)	k' (s ⁻¹)	k (m ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)
15	$3.387 \times 10^{-3} \pm 2.616 \times 10^{-6}$	$7.112 \times 10^{-5} \pm 2.616 \times 10^{-6}$
20	$5.102 \times 10^{-3} \pm 4.601 \times 10^{-6}$	$1.071 \times 10^{-5} \pm 4.601 \times 10^{-6}$
25	$7.986 \times 10^{-3} \pm 1.453 \times 10^{-5}$	$1.677 \times 10^{-5} \pm 1.453 \times 10^{-5}$

Dispondo dos valores das constantes cinéticas, obteve-se, por ajuste à *Lei de Arrhenius*, um factor de frequência $k_0 = 8.980 \times 10^6 \pm 1.136 \times 10^1$ m³mol⁻¹s⁻¹ e uma energia de activação $E_a = 6.126 \times 10^4 \pm 3.329 \times 10^3$ J/mol (*Figura f* do **Anexo 1**).

1.4 Cálculos finais

De modo a obter “valores globais” da energia de activação e do factor de frequência, calcularam-se as médias das constantes cinéticas para cada temperatura.

Tabela 4 – Médias das constantes cinéticas para cada temperatura.

	15°C	20°C	25°C
	k (m ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)	k (m ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)	k (m ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)
1º conj. de exp.	$7.037 \times 10^{-5} \pm 2.039 \times 10^{-6}$	$1.082 \times 10^{-4} \pm 4.846 \times 10^{-6}$	$1.669 \times 10^{-4} \pm 1.300 \times 10^{-5}$
2º conj. de exp.	$6.925 \times 10^{-5} \pm 2.266 \times 10^{-6}$	$1.118 \times 10^{-4} \pm 4.297 \times 10^{-6}$	$1.671 \times 10^{-4} \pm 1.686 \times 10^{-5}$
3º conj. de exp.	$7.112 \times 10^{-5} \pm 2.616 \times 10^{-6}$	$1.071 \times 10^{-4} \pm 4.601 \times 10^{-6}$	$1.677 \times 10^{-4} \pm 1.453 \times 10^{-5}$
Média	$7.025 \times 10^{-5} \pm 2.330 \times 10^{-6}$	$1.091 \times 10^{-4} \pm 6.107 \times 10^{-6}$	$1.672 \times 10^{-4} \pm 1.062 \times 10^{-6}$

Com estes valores fez-se um ajuste à *Lei de Arrhenius*, o que se representa na *Figura 4*.

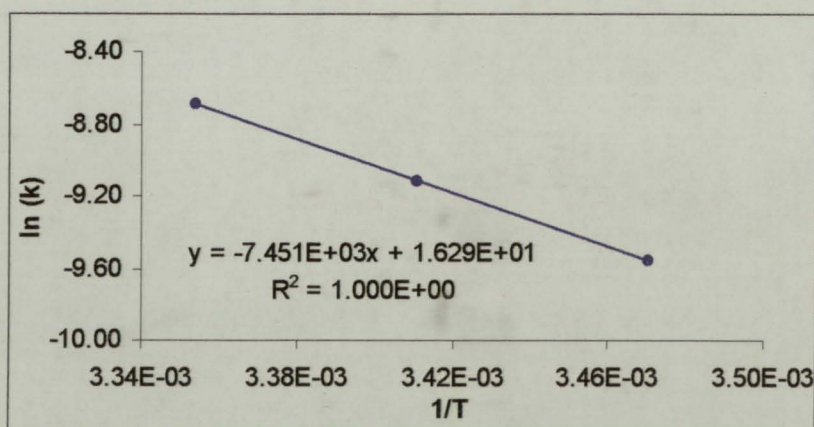


Figura 4 – Ajuste à *Lei de Arrhenius* das médias das constantes cinéticas para cada temperatura.

Assim, os “valores globais” obtidos do factor de frequência e da energia de activação foram, respectivamente, $k_0 = 1.193 \times 10^7 \pm 5.484 \times 10^{-1}$ e $E_a = 6.195 \times 10^4 \pm 1.265 \times 10^1$.

2. Estudo do escoamento num reactor agitado

2.1 Objectivo

Caracterização do escoamento num reactor agitado. Esta caracterização vai ser feita recorrendo a um modelo, considerando um reactor perfeitamente agitado (ideal).

2.2 Procedimento

O procedimento necessário à realização deste trabalho encontra-se descrito no manual de LEQIII. Há, no entanto, alguns cuidados especiais que é importante salientar.

A célula do espectrofotómetro e os tubos de ligação de todo o circuito devem ser cuidadosamente limpos com ácido clorídrico 1M, por forma a retirar todos os vestígios de VC (usado numa experiência anterior). Após limpeza com ácido, deve passar-se uma grande quantidade de água pelos tubos e célula antes de fazer a calibração do espectrofotómetro.

A velocidade do agitador deve ser regulada de modo a garantir uma boa mistura mas não deve ser demasiado elevada para não se formarem bolhas de ar que, entrando nos tubos, produzem picos indesejáveis na curva de absorvância em função do tempo.

2.3 Resultados experimentais

Foram feitas três experiências, tendo sido, para cada uma delas, determinados o tempo de passagem (τ) e o tempo de residência médio (\bar{t}_r).

O volume do reactor não foi determinado pelo produto do caudal pelo tempo de passagem no reactor. Em vez disso, “pesou-se” a quantidade de água que preenche todo o volume do reactor e, sabendo o valor da densidade da água à temperatura ambiente no

laboratório, determinou-se o volume do reactor. Este valor foi ainda corrigido com a impulsão do ar, através da seguinte fórmula [1]:

$$d = 0.46468 \times \frac{B - 0.3783 \times V}{T}$$

V – pressão de vapor da água (torr) no ar

T – temperatura ambiente em Kelvin

d – densidade do ar em g/l (impulsão)

A pressão de vapor da água à temperatura em questão calculou-se por [2]:

$$\log_{10} P^v = 8.27731 - \frac{1838.675}{241.413 + T}$$

Pv – pressão de vapor da água (torr)

Assim, o valor real do volume da reactor é dado por: Este valor de “volume real” (V) foi usado em todos os cálculos, sempre que aplicável. O valor encontrado foi $V = 968.216 \pm 0.940 \text{ cm}^3$.

2.3.1 Primeira experiência

Na *Figura 1* são apresentados os resultados experimentais da concentração adimensional do Índigo de Carmim(IC) em função do tempo correspondentes à primeira experiência.

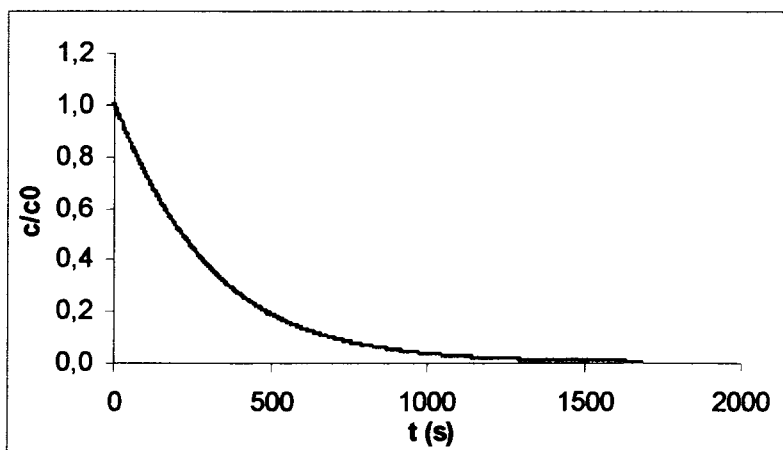


Figura 1 – Concentração adimensional de IC em função do tempo.

2.3.2 Segunda experiência

Na *Figura 2* são apresentados os resultados experimentais da concentração adimensional do Índigo de Carmim(IC) em função do tempo correspondentes à segunda experiência.

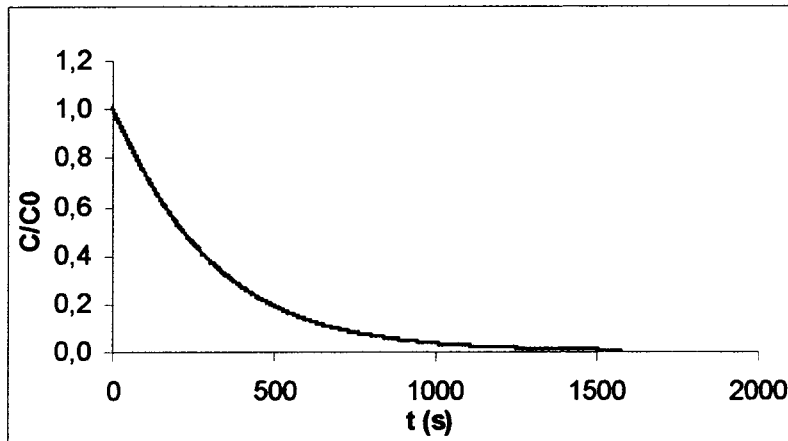


Figura 2 – Concentração adimensional de IC em função do tempo.

2.3.3 Terceira experiência

Na *Figura 3* são apresentados os resultados experimentais da concentração adimensional do Índigo de Carmim(IC) em função do tempo correspondentes à terceira experiência.

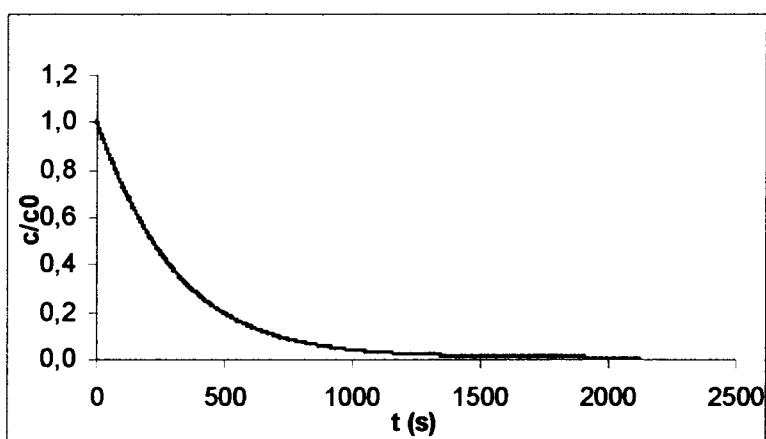


Figura 2 – Concentração adimensional de IC em função do tempo.

Na *Tabela 1* representam-se τ e \bar{t}_r , para as três experiências, bem como os caudais de saída (Q). Os valores de τ obtiveram-se pelo quociente entre o volume do reactor e o

caudal de saída em cada caso. Os valores de \bar{t}_r foram obtidos a partir das inclinações das funções de ajuste das representações gráficas da concentração normalizada de (IC) em função do tempo (*Figura a, Figura b e Figura c do Anexo 2*).

Tabela 1 – Tempos de passagem, tempos de residência médios e caudais para as três experiências.

	τ (s)	\bar{t}_r (s)	Q (cm ³ /s)
escoamento 1	$271.745 \pm 2.235 \times 10^{-2}$	$288.806 \pm 1.592 \times 10^{-6}$	$3.563 \pm 7.967 \times 10^{-2}$
escoamento 2	$280.249 \pm 5.287 \times 10^{-3}$	$283.922 \pm 1.909 \times 10^{-6}$	$3.455 \pm 1.796 \times 10^{-2}$
escoamento 3	$276.317 \pm 7.361 \times 10^{-3}$	$296.588 \pm 2.769 \times 10^{-6}$	$3.504 \pm 2.557 \times 10^{-2}$
media	$276.104 \pm 1.057 \times 10^1$	$289.772 \pm 1.587 \times 10^1$	$3.507 \pm 1.345 \times 10^{-1}$

3. Determinação da conversão de estado estacionário num reactor agitado

3.1 Objectivo

Determinação da conversão em estado estacionário da reacção de pseudo primeira ordem entre o hidróxido de sódio (NaHO), em grande excesso, e o violeta cristal (VC, $C_{25}H_{30}ClN_3$), num reactor agitado.

3.2 Procedimento

O procedimento necessário à realização deste trabalho encontra-se descrito no manual de LEQIII. Há, no entanto, alguns cuidados especiais que é importante salientar.

A célula do espectrofotómetro e os tubos de ligação de todo o circuito devem ser cuidadosamente limpos com ácido clorídrico 1M, por forma a retirar todos os vestígios de VC (usados numa experiência anterior). Após limpeza com ácido, deve passar-se uma grande quantidade de água pelos tubos e célula antes de fazer a calibração do espectrofotómetro.

A medição do caudal das cabeças das bombas deve ser feita sem as abrir, nem entre experiências, nem entre o final da experiência e a medição.

A medição da temperatura da corrente de saída deve ser sempre feita com o mesmo termómetro para todas as experiências realizadas.

A velocidade do agitador deve ser regulada de modo a garantir uma boa mistura mas não deve ser demasiado elevada para não se formarem bolhas de ar que, entrando nos tubos, produzem picos indesejáveis na curva de absorvância em função do tempo.

3.3 Resultados experimentais

Foram feitas três de experiências, tendo sido, para cada uma delas, determinados os valores de conversão teórica ($X_{teórica}$) e experimental (X_{exp}).

3.3.1 Primeira experiência

Na *Figura 1* são apresentados os resultados experimentais da concentração adimensional da corrente de saída do reactor em função do tempo, correspondentes à primeira experiência.

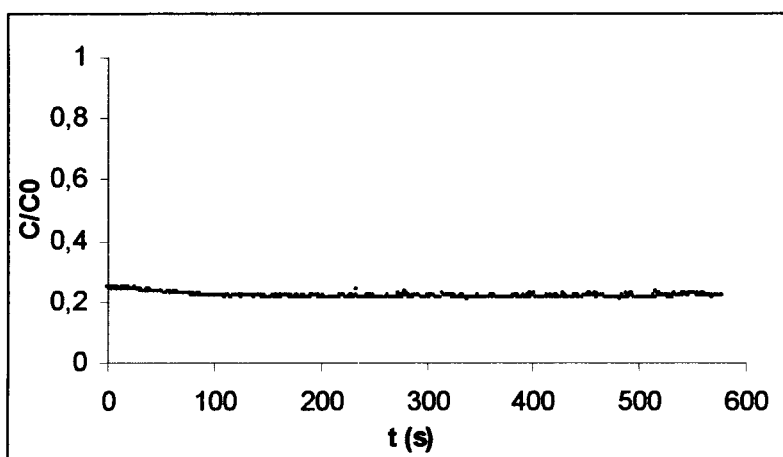


Figura 1 – Concentração adimensional da corrente de saída do reactor em função do tempo.

3.3.2 Segunda experiência

Na *Figura 2* são apresentados os resultados experimentais da concentração adimensional corrente de saída do reactor em função do tempo, correspondentes à segunda experiência.

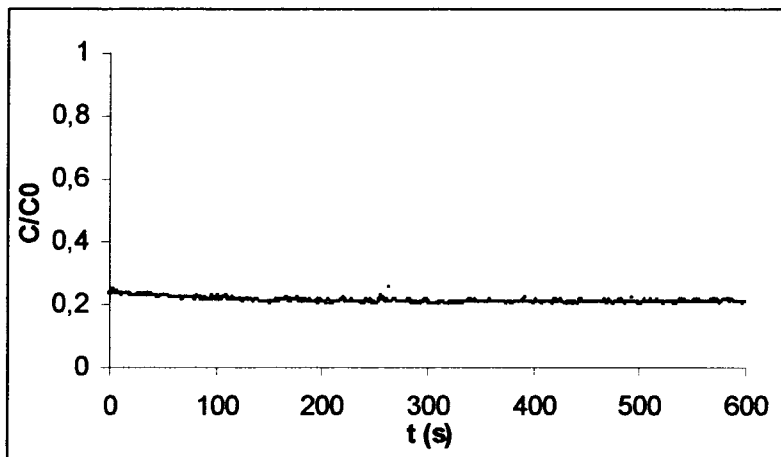


Figura 2 – Concentração adimensional da corrente de saída do reactor em função do tempo.

3.3.3 Terceira experiência

Na *Figura 3* são apresentados os resultados experimentais da concentração adimensional corrente de saída do reactor em função do tempo, correspondentes à terceira experiência.

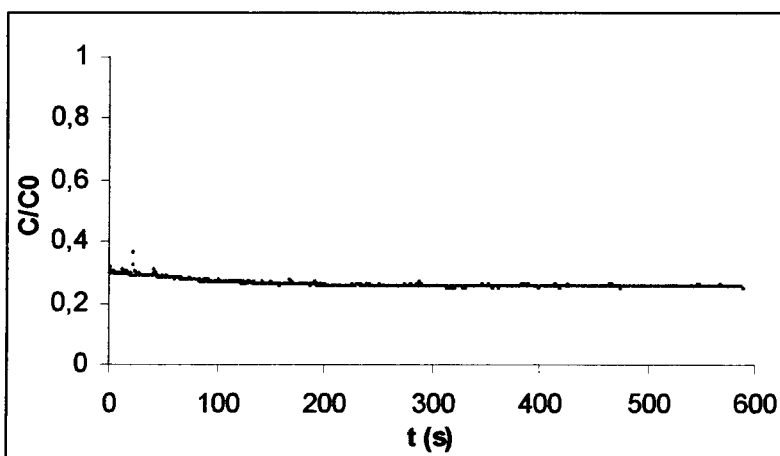


Figura 2 – Concentração adimensional da corrente de saída do reactor em função do tempo.

Foi necessário medir os caudais das cabeças das bombas de modo a normalizar a concentração de cada um dos reagentes dentro do reactor (Q_{VC} e Q_{HO}). Mediram-se ainda o caudal ($Q_{saída}$) e a temperatura (T) da corrente de saída do reactor.

Na *Tabela 1* encontram-se os valores de Q_{VC} , Q_{HO} e T .

Tabela 1 – Caudais de entrada dos reagentes e temperatura e caudal de saída do reactor.

	$T (^{\circ}\text{C})$	$Q_{VC} (\text{cm}^3/\text{s})$	$Q_{HO} (\text{cm}^3/\text{s})$	$Q_{saída} (\text{cm}^3/\text{s})$
Conversão 1	23.17	$1.771 \pm 3.154 \times 10^{-2}$	$1.753 \pm 5.225 \times 10^{-2}$	$3.586 \pm 5.105 \times 10^{-2}$
Conversão 2	22.0	$1.741 \pm 7.076 \times 10^{-2}$	$1.738 \pm 5.989 \times 10^{-2}$	$3.670 \pm 6.529 \times 10^{-2}$
Conversão 3	21.0	$1.802 \pm 4.947 \times 10^{-2}$	$1.707 \pm 4.607 \times 10^{-2}$	$3.675 \pm 5.290 \times 10^{-2}$

O valor de $X_{teórica}$ calculou-se a partir duma expressão válida, admitindo que o escoamento no reactor real pode ser bem aproximado pelo escoamento dum reactor perfeitamente agitado (admite-se que o tempo de passagem é igual ao tempo de residência médio). O valor de X_{exp} foi obtido a partir da leitura de absorvância da corrente de saída. O tempo de passagem (τ) é dado pelo quociente entre o volume do reactor e o caudal de saída. O volume do reactor foi determinado como descrito no estudo do escoamento do mesmo reactor.

Na *Tabela 2* representam-se $X_{teórica}$ e X_{exp} para as três experiências, bem como os valores de τ .

Tabela 2 – Tempo de passagem e conversões teórica e experimental.

	τ	$X_{teórica}$	X_{exp}
conversão 1	270.028 ± 3.844	$79.338\% \pm 6.722\%$	$78.509\% \pm 2.745\%$
conversão 2	263.803 ± 4.693	$78.871\% \pm 6.915\%$	$79.287\% \pm 2.010\%$
conversão 3	263.488 ± 3.793	$74.911\% \pm 1.361\%$	$74.863\% \pm 3.542\%$

4. Bibliografia

- [1] – Harris, Daniel C., *Quantitative Chemical Analysis*, third edition
- [2] – Mendes, Adélio A., *Laboratórios de Engenharia Química III*, Edições FEUP, 2002

Anexo 1.

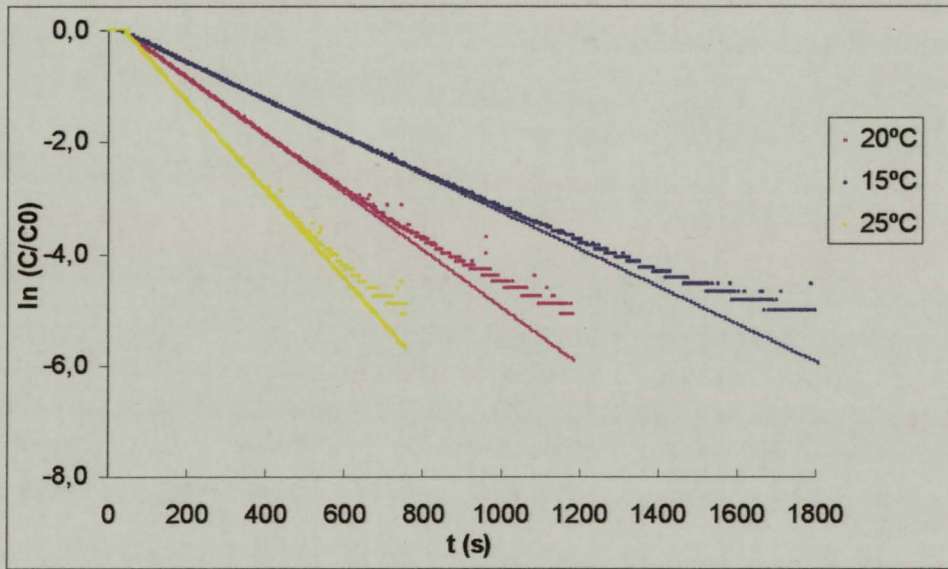


Figura a – Concentração normalizada de VC em função do tempo (ficheiro Adeliol).

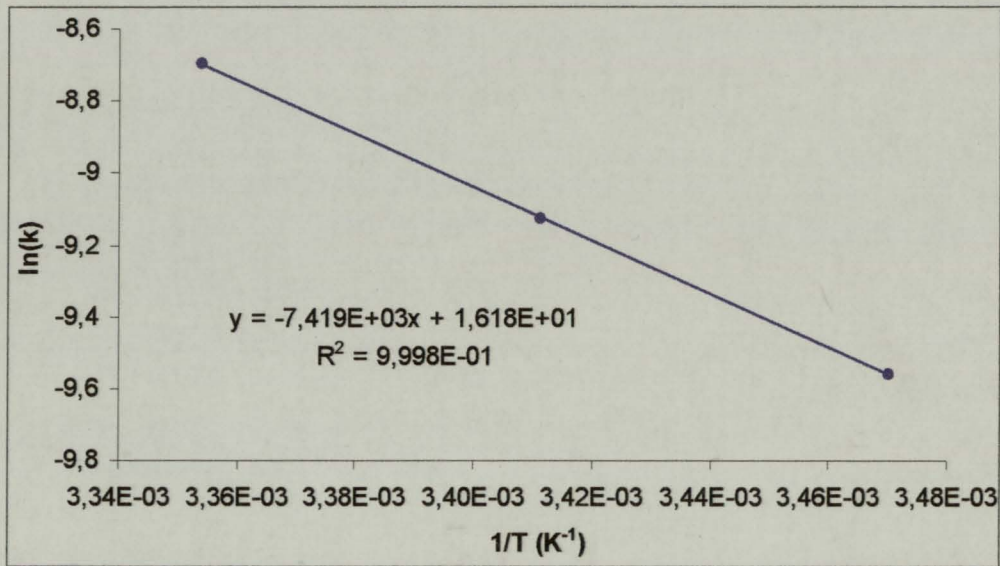


Figura b – Ajuste à Lei de Arrhenius das constantes cinéticas para cada temperatura (ficheiro Adeliol).

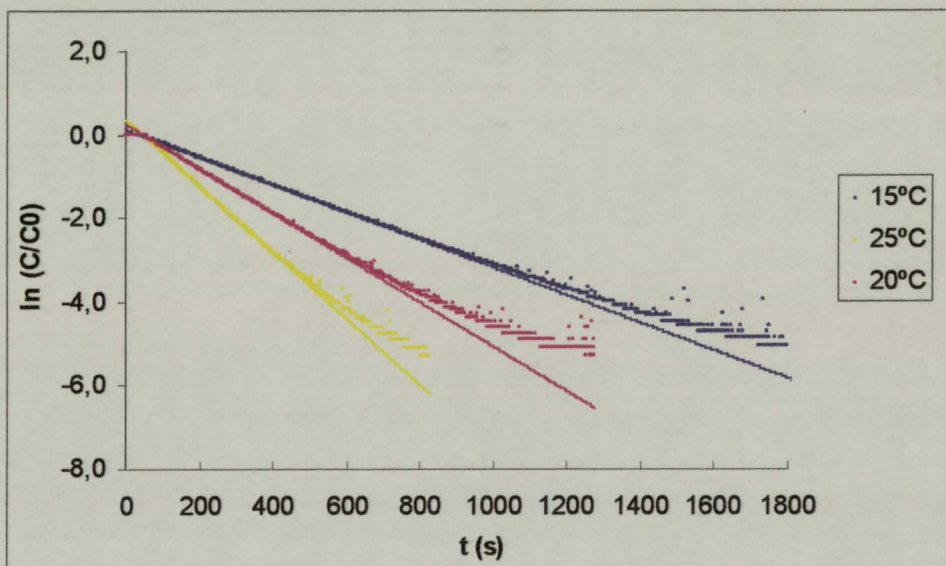


Figura c – Concentração normalizada de VC em função do tempo (ficheiro Adelio 2).

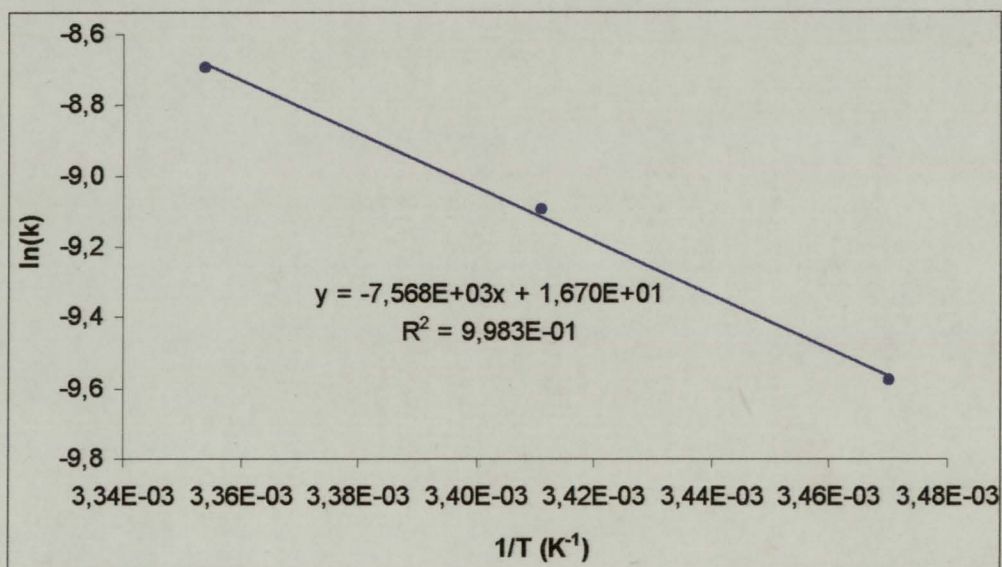


Figura d – Ajuste à Lei de Arrhenius das constantes cinéticas para cada temperatura (ficheiro Adelio 2).

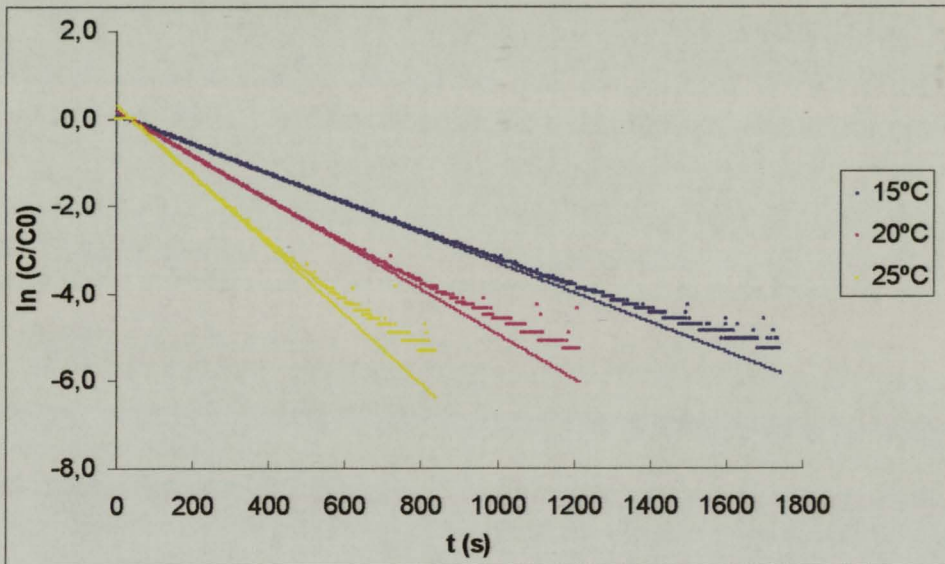


Figura e – Concentração normalizada de VC em função do tempo (ficheiro Adelio 3).

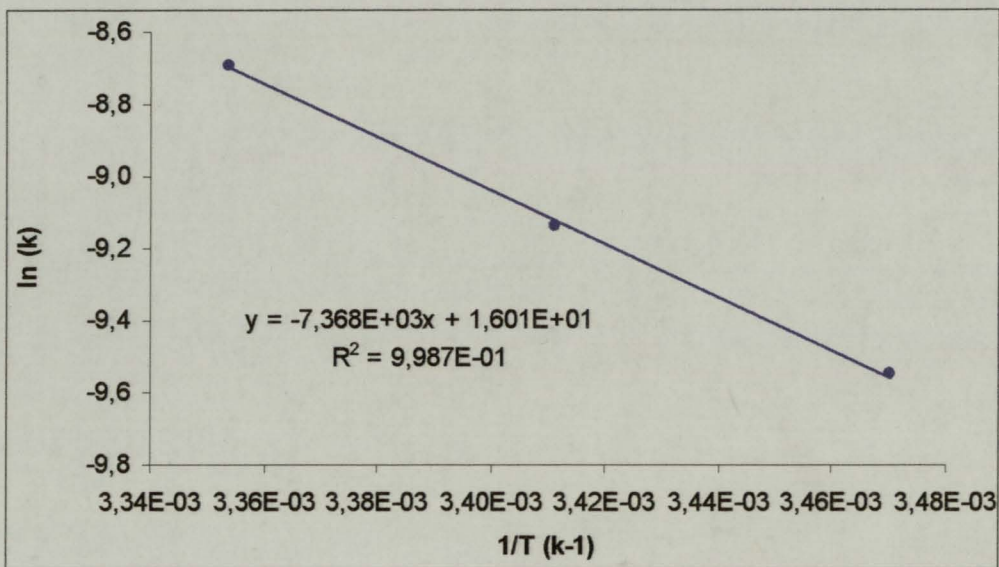


Figura f – Ajuste à Lei de Arrhenius das constantes cinéticas para cada temperatura (ficheiro Adelio 3).

Anexo 2.

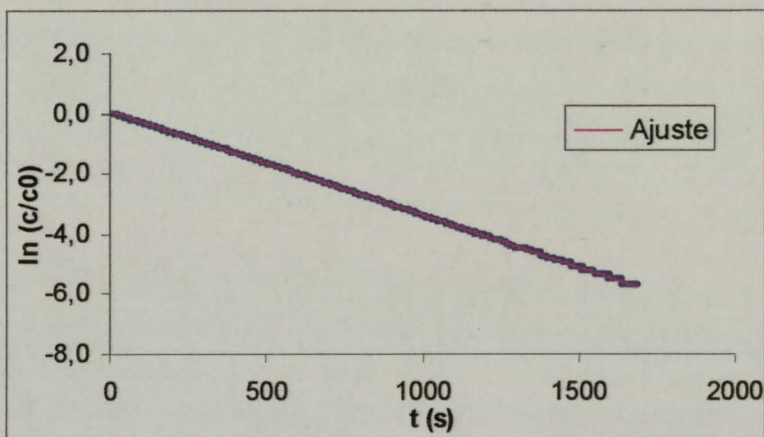


Figura a – Concentração normalizada de IC em função do tempo (ficheiro escoamento1).

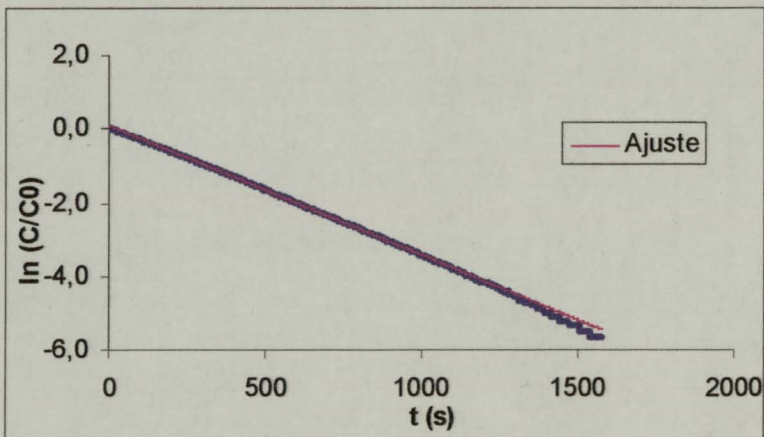


Figura b – Concentração normalizada de IC em função do tempo (ficheiro escoamento2).

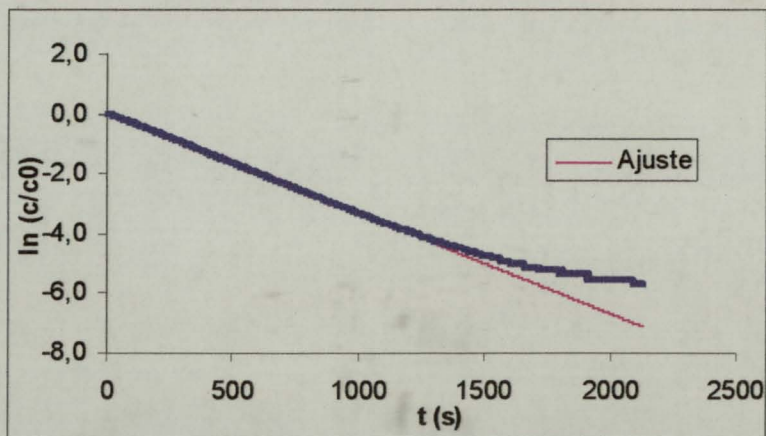


Figura c – Concentração normalizada de IC em função do tempo (ficheiro escoamento2).



FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

BIBLIOTECA



0000090175