



## Avaliação das reações de hidrólise do acetato de etila, Villermaux-Dushman e oxidação de álcoois e aldeídos em microdispositivos

Lara Campos Magalhães e Souza\*, Harrson S. Santana, e Osvaldir P. Taranto

### Resumo

O trabalho em questão visa identificar o desempenho de três reações em microrreatores, buscando identificar as melhores condições de reação e os parâmetros que afetam diretamente a conversão. As reações são: hidrólise do acetato de etila, reação de Villermaux-Dushman e oxidação de álcoois e aldeídos. Realizou-se um estudo das reações para identificar previamente as condições nas quais os experimentos devem ser realizados.

### Palavras-chave:

*Reações, Hidrólise, Villermaux-Dushman, Oxidação, Impressão 3D, Microfluídica.*

### Introdução

A microfluídica é definida como a ciência e tecnologia que envolve o estudo do comportamento dos fluidos, manipulação controlada de fluidos e o design de dispositivos ou sistemas que possam executar de forma confiável tarefas em microcanais com dimensões típicas de dezenas a centenas de micrômetros (LO, 2013). As principais características dos sistemas microfluídicos são: menor quantidade de reagentes e amostras; tempo de reações menores; baixo custo de fabricação; área superficial elevada em relação ao volume e elevada transferência de massa e calor (FOGLE, 2006; WHITESIDES, 2006). A obtenção de altas conversões e seletividade aliada a curtos tempos de residência nesses microsistemas estão possibilitando tornar os processos mais eficientes, resultando na criação de novos produtos e métodos de produção de forma mais rápida para a indústria.

Os microrreatores ou reatores de microcanais são dispositivos que possuem microcanais interconectados, nos quais pequenas quantidades de reagentes são manipuladas e reagem por um determinado período de tempo (ZHANG et al., 2006). Eles podem ser fabricados utilizando-se diversos materiais, inclusive através de impressoras 3D que vem sendo o método utilizado para tentar otimizar a produção de microdispositivos, uma vez que a impressão 3D oferece a vantagem de ser um processo simplificado e a possibilidade de fabricar sistemas complexos de vários níveis (LEE et al., 2016; WHITESIDES, 2006). As características supracitadas de sistemas microfluídicos aplicam-se também aos microrreatores (ZHANG et al., 2006).

O uso de microrreatores para a síntese química pode não ser mais considerado incomum, porém poucos estudos focam no desenvolvimento de microplantas químicas para se alcançar uma produção comercial do composto produzido a partir de microrreatores. Microplantas químicas podem ser entendidas como plantas químicas que utilizam estruturas micrométricas principalmente microrreatores, micromisturadores e microtrocaadores de calor, sendo seu desenvolvimento dividido nas etapas de design dos microrreatores, design e implementação de distribuidores, suporte dos microrreatores e instrumentação e controle da planta (HASEBE, 2004). O grupo de pesquisa estudou, anteriormente a esse projeto, o desenvolvimento de uma microplanta química ou módulos para a produção em nível comercial de biodiesel utilizando a impressão 3D.

Assim, o presente projeto de pesquisa visava expandir o uso da microplanta desenvolvida para outras reações químicas com o objetivo de contribuir para o avanço da área de aumento de produção de microdispositivo. Fazia-se necessário o estudo de novas reações nos dispositivos desenvolvidos pelo grupo de pesquisa nos últimos anos (SANTANA et al., 2019; SANTANA et al. 2017; SANTANA et al., 2016). Desse modo, o projeto pretendia avaliar experimentalmente as



reações de hidrólise do acetato de etila, reação de Villermaux-Dushman e oxidação de álcoois e aldeídos em microdispositivos impressos em 3D.

## Materiais e Métodos

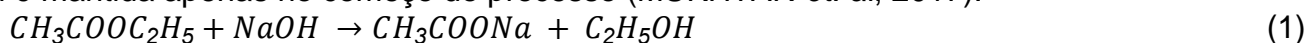
A etapa inicial deste trabalho consiste de um estudo aprofundado sobre as três reações de trabalho. Assim, baseou-se em estudos da literatura para levantar os dados necessários para a parte experimental. Os experimentos seriam realizados em microrreatores desenhados previamente em outros trabalhos do grupo de pesquisa. Os reagentes foram adquiridos para que pudessem ser realizados os experimentos.

## Estudos das Reações

### Reação de hidrólise de acetato de etila

A hidrólise é uma reação química, orgânica ou não, na qual ocorre a quebra de uma molécula por água. O meio também pode ser alcalino e a reação passa a ser chamar hidrólise alcalina ou saponificação (IKHAZUANGBE & ONI, 2015). A hidrólise de acetato de etila pode dar-se em meio alcalino ou em meio ácido (água). Em cada um dos casos tem-se uma cinética de reação diferente e por isso foi necessário escolher qual seria o meio de objeto de estudo deste trabalho. Optou-se pela hidrólise alcalina.

A reação de hidrólise alcalina do acetato de etila, utilizando-se hidróxido de sódio para aumentar o pH do meio, é dada pela Equação 1. É uma reação exotérmica de segunda ordem global e de primeira ordem em relação aos reagentes. Constatou-se que ao usar quantidades equimolares dos reagentes, a ordem da reação diminui à medida que a reação avança. A segunda ordem é mantida apenas no começo do processo (MUKHTAR *et. al*, 2017).



Os principais pontos que afetam a conversão dessa reação referem-se à temperatura do meio e concentração molar dos reagentes. Como dito anteriormente, a equimolaridade dos reagentes afeta a ordem de reação, mas também proporciona uma maior conversão uma vez que nesse cenário o desvio da ordem de reação é mais notável. Ademais, o aumento de temperatura favorece a conversão instantânea consideravelmente, mas atinge um ápice perto de 30°C (MUKHTAR *et. al*, 2017).

Desse modo, o experimento a ser realizado partiria de temperaturas mais baixas (21°C) até as mais altas (35°C) para poder entender como essa variação dá-se em microrreatores e se *gaps* que permitem otimização da reação nesse novo meio de produção. Além disso, outro ponto analisado visava formalizar o comportamento cinético dentro do microreator é como dá-se a reação na presença de catalisadores.

### Reação de Villermaux-Dushman

A reação de Villermaux-Dushman é uma reação utilizada como método de caracterização da mistura a nível molecular de outras reações, atuando como indicador. A qualidade dessa mistura é mensurada pela seletividade dessa reação. Tal uso é possibilitado por um bom conhecimento da cinética dessa reação para ser possível entender os momentos de mudança que indicam a mistura da reação analisada pelo método de Dushman (GUICHARDON & IBASETA, 20??).

A reação de Villermaux-Dushman é dada por duas reações paralelas que competem entre si e estão presentes nas equações 2 e 3.





A primeira é uma reação de neutralização e a segunda uma reação de redução-oxidação. A Equação 2 representa uma reação quase instantânea e a Equação 3 uma reação rápida. Para ocorrer a reação instantânea, as condições de mistura precisam estar perfeitas e assim a segunda reação não consegue se desenvolver e utilizando espectroscopia é possível analisar os componentes em maior concentração e entender como está sendo a mistura da reação analisada (COMMENGE & FALK, 2011). O equilíbrio dessa reação é afetado pela temperatura, de modo que a constante de equilíbrio é dada pela Equação 4. Sendo então a temperatura uma das variáveis que devem ser controladas (KOLBL *et. al*, 2008).

$$\log_{10}K_B = \frac{555}{T} + 7,355 - 2,575\log_{10}T \quad (4)$$

Para essa reação atuar de modo satisfatório é preciso entender sua cinética e o foco deste trabalho é o estudo dessa reação e não da caracterização da mistura de reação base. Como trata-se de uma reação em equilíbrio e competitiva, o fator de maior impacto na conversão dessa reação (olhando pela Equação 2) é a concentração dos reagentes e produtos, além da relação entre essas. Portanto, para o experimento seriam usadas diferentes concentrações para achar uma composição ótima que aumenta a seletividade da reação em microrreatores e avaliando sempre o pH final da reação para poder analisar a força do ácido utilizado e o desempenho da reação (KOLBL *et. al*, 2008).

### Oxidação de álcoois e aldeídos

A reação de oxidação de álcoois é uma das principais reações da química orgânica. Assim, seu mecanismo e os fatores que afetam a conversão são bem conhecidos. A parte mais importante desse estudo é entender os diversos processos de acordo com classificação do álcool em primário ou secundário.

A oxidação do álcool resulta em um aldeído que ao ser oxidado produz um ácido carboxílico. Portanto, ao analisar cada uma das reações em estudo é preciso tomar cuidado com a oxidação do álcool, uma vez que o agente oxidante necessário para tal reação também é capaz de oxidar o aldeído em ácido. Esses agentes oxidantes são eletrófilos fortes que reagem com substratos orgânicos através de um ataque eletrofílico. Desse modo, o tempo de reação deve ser bastante controlado para que o produto de interesse não se converta em um subproduto não desejado (DULLIUS, 2002).

### Conclusão

Pode-se concluir que o estudo destas reações pode vir a ser desenvolvido em momento mais oportuno por outros estudantes, utilizando-se o presente trabalho como base e as variáveis que afetam o desempenho de cada uma das reações para iniciar a parte prática. Além disso, percebe-se a importância comercial das reações e de continuar estudando novas aplicações dos microrreatores para a indústria química.

### Agradecimentos

Este projeto deve-se ao apoio da CNPq que viabilizou a execução desse.

### Referências bibliográficas

LO, R. C. Application of Microfluidics in Chemical Engineering. Chemical Engineering & Process Techniques, v. 1: 1002, 2013.



FOGLE, H. S. Elements of chemical reaction engineering. Upper Saddle River, NJ, Prentice Hall PTR, 2006.

HASEBE, S. Design and operation of micro-chemical plants – bridging the gap between nano, micro and macro Technologies. Computers and Chemical Engineering, v. 29, p. 57-64, 2004.

LEE, J. M.; ZHANG, M.; YEONG, W. Y.; Characterization and evaluation of 3D printed microfluidic chip for cell processing. Microfluidic and Nanofluidic, v. 20, 2016.

SANTANA, H. S.; SILVA JR, J. L.; TARANTO, O. P. Optimization of micromixer with triangular baffles for chemical process in millidevices. Sensors and Actuators B: Chemical, v. 281, p. 191-203, 2019.

SANTANA, H. S.; TORTOLA, D. S.; SILVA Jr, J. L.; TARANTO, O. P. Biodiesel synthesis in micromixer with static elements. Energy Conversion and Management, v. 141, p. 28-39, 2017.

SANTANA, H. S.; TORTOLA, D. S.; REIS, E. M.; SILVA, J. L.; TARANTO, O. P. Transesterification Reaction of Sunflower Oil and Etanol for Biodiesel Synthesis in Microchannel Reactor: Experimental and Simulation Studies. Chemical Engineering Journal, v. 302, p. 752–62, 2016.

WHITESIDES, G. M. The origins and the future of microfluidics. Nature, v. 442, p. 368- 373, 2006.

ZHANG, X.; WILES, C.; PAINTER, S.; WATTS, P.; HASWELL, S. J. Microreactors as tools for chemical research. Chemistry Today, v. 24, p. 43-45, 2006.

DULLIUS, J. E. D. L. Reações de oxidação de álcoois e oleofinas promovidas por complexos de metais de transição imobilizados em líquidos iônicos fluorados. Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 95f. 2002.

KOLBL, A; KRAUT, M.; SCHUBERT, K. The Iodide Iodate Method to Characterize Microstructured mixing devices. Eggenstein-Leopoldhafen, Alemanha: AIChE, 2008.

GUICHARDON, P; IBASETA, N. Revision of the Dushman reaction kinetics for an improved micromixing characterization. Marseille, França: Aix Marseille Université, 20??.

COMMENGE, J.M.; FALK, L. Chemical engineering and processing: process intensification. Nancy, France: Elsevier, 2011.

MUKHTAR, A. *et. al.* Kinetics of alkaline hydrolysis of ethyl acetate by conductometric measurement approach over temperature ranges. Faisalabad, Pakistan: Austin Chem. Eng., 2017.

IKHAZUANGBE, P. M. O.; ONI, A. B. Reaction rate and rate constant of the hydrolysis of ethyl acetate with sodium hydroxide. Enugu, Nigeria: American Journal of Scientific and Industrial Research, 2015.