

UFRRJ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO

**SÍNTESE DO BIODIESEL: ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE
SAIS DE METAIS ALCALINOS NA CINÉTICA DA
METANÓLISE EM MEIO BÁSICO**

Daniel Ananias Reis de Campos

2017



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**SÍNTESE DO BIODIESEL: ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE
SAIS DE METAIS ALCALINOS NA CINÉTICA DA
METANÓLISE EM MEIO BÁSICO**

DANIEL ANANIAS REIS DE CAMPOS

Sob Orientação do Professor
Dr. José Geraldo Rocha Junior

e Co-orientação do Professor
Dr. Glauco Favilla Bauerfeldt

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química.

Seropédica, RJ
Novembro de 2017

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

CC198s Campos, Daniel Ananias Reis de, 1991-
Síntese do biodiesel: estudo da influência de sais de metais alcalinos na cinética da metanólise em meio básico / Daniel Ananias Reis de Campos. - 2017.
159 f.: il.

Orientador: José Geraldo Rocha Junior.
Coorientador: Glauco Favilla Bauerfeldt.
Dissertação (Mestrado). -- Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Química, 2017.

1. Transesterificação. 2. Refratometria. 3. Catálise alcalina. 4. Biocombustíveis. I. Rocha Junior, José Geraldo, 1984-, orient. II. Bauerfeldt, Glauco Favilla, -, coorient. III Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

DANIEL ANANIAS REIS DE CAMPOS

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM ____/____/____

Prof. Dr. José Geraldo Rocha Junior – Dequim – UFRRJ
(Orientador)

Prof. Dr. Flavio Adriano Bastos – IF Sul de Minas

Profa. Dra. Clarissa Oliveira da Silva – Dequim – UFRRJ

RESUMO

CAMPOS, Daniel Ananias Reis de. Síntese do biodiesel: estudo da influência de sais de metais alcalinos na cinética da metanólise em meio básico, 159p. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2017.

Para avaliar a influência dos íons sódio e potássio na cinética da metanólise do óleo de soja, com o CH_3ONa como catalisador, realizou-se um estudo empregando diferentes sais – CH_3COOK , CH_3COONa , KI , KBr , KCl e NaCl – nesta reação. As condições empregadas foram: temperaturas de 40,0, 50,0 e 60,0 °C e velocidades de agitação de 400 e 800 rpm. As constantes de velocidade observadas (k_{obs}) foram determinadas a partir dos dados obtidos pelo monitoramento *on-line* do índice de refração da mistura reacional. Os valores de k_{obs} foram comparados e conclui-se que a velocidade da agitação possui uma influência maior no valor de k_{obs} do que os efeitos provocados pelo aumento de temperatura ou dos aditivos empregados. Ambos os íons alcalinos – K^+ e Na^+ – proporcionaram um aumento dos valores de k_{obs} pelo estabilização da estrutura do estado de transição. O CH_3COOK foi o aditivo mais eficiente pois ele aumenta a k_{obs} nas três temperaturas e em ambas agitações. O aumento da k_{obs} com este aditivo variou de 21% (400 rpm e 40,0 °C) a 90% (800 rpm e 40,0 °C) e o mais substancial aumento ocorreu à 800 rpm. O CH_3COONa foi menos efetivo que o CH_3COOK de modo que o aumento da k_{obs} foi de 3,1% (800 rpm e 60,0 °C) a 60% (800 rpm e 40,0 °C). O íon K^+ forneceu melhores resultados porque forma um par iônico menos estável com o íon metóxido em relação ao Na^+ , o que proporciona menor energia de ativação para as reações com sais de potássio. Em geral, os cloretos (KCl e NaCl) foram prejudiciais à reação a 400 rpm, mas o KCl aumentou a constante de velocidade a 400 rpm e 40,0 °C. O KI trouxe aperfeiçoamentos nos valores das constantes cinéticas similares àqueles do CH_3COOK a 400 rpm, mas eles foram indiferentes a 800 rpm. O uso do KBr proporcionou um aumento na constante de velocidade em 34% a 800 rpm e 40,0 °C, sendo estatisticamente indiferente nas outras condições reacionais estudadas.

PALAVRAS-CHAVES: refratometria, transesterificação, catálise alcalina, biocombustíveis.

ABSTRACT

CAMPOS, Daniel Ananias Reis de. Biodiesel Synthesis: A study of the influence of alkali metals salts on the kinetics of methanolysis in basic medium. 159p. Dissertation (Master of Science in Chemistry) Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2017.

To evaluate the influence of sodium and potassium ions on the kinetics of soybean oil methanolysis with CH_3ONa , a study was carried out using different salts (CH_3COOK , CH_3COONa , KI, KBr, KCl and NaCl) in this reaction. The conditions employed were: 40.0, 50.0 and 60.0 ° C temperatures and speed agitation of 400 and 800 rpm. The observed velocity constants (k_{obs}) were determined from the data obtained by the on-line monitoring of the refractive index of the reaction mixture. The k_{obs} were compared and it was concluded that the stirring speed has a greater influence on the k_{obs} than the effects caused by the temperature increase or the additives employed. Both alkaline ions (K^+ and Na^+) provided an increase in the values of the k_{obs} by the stabilization of the transition state structure. CH_3COOK was the most efficient additive because it increases the k_{obs} values at all three temperatures and in both speed agitation. The increase in k_{obs} ranged from 21% (400 rpm and 40.0 °C) to 90% (800 rpm and 40.0 °C) and the most substantial increase occurred at 800 rpm. CH_3COONa was less effective than CH_3COOK so the increase of k_{obs} was from 3.1% (800 rpm and 60.0 °C) to 60% (800 rpm and 40.0 °C). The K^+ ion gave better results because it forms a less stable ionic pair with the methoxide in relation to Na^+ , which provides less activation energy for reactions with potassium salts. In general, chlorides (KCl and NaCl) negatively affected methanolysis at 400 rpm, but KCl increased k_{obs} at 400 rpm and 40.0 °C. The KI brought improvements in k_{obs} values similar to those of the CH_3COOK at 400 rpm, but they were indifferent at 800 rpm. The use of KBr provided an increase in the k_{obs} value in 34% at 800 rpm and 40.0 °C and statistically null effect in the other reactional conditions studied.

KEYWORDS: refractometry, transesterification, alkaline catalysis, biofuels.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema da reação de transesterificação para a síntese de biodiesel	3
Figura 2. Efeito da temperatura na conversão de óleo de soja em biodiesel.....	6
Figura 3. Atividade catalítica de diferentes catalisadores básicos para a transesterificação de óleo de soja.	8
Figura 4. Concentração do produto e dos reagentes em função do tempo de reação.....	15
Figura 5. Energia ao longo da reação	18
Figura 6. Distribuição de energia das moléculas reagentes em diferentes temperaturas.	19
Figura 7. Gráfico da concentração de [A] em função do tempo para uma reação de ordem zero.	22
Figura 8. Esquema representativo da sequência das três reações da transesterificação de um triglicerídeo com um álcool.....	24
Figura 9. Formação do íon metóxido na catálise alcalina.	24
Figura 10. Mecanismo da reação de transesterificação sob catálise básica	25
Figura 11. Esquema das diferenças de energia entre os reagentes na transesterificação dos triglicerídeos quando no estado fundamental e no complexo ativado.....	27
Figura 12. Influência de sais de potássio adicionados ao óxido de cálcio na transesterificação do óleo de soja.	28
Figura 13. Fenômeno da refração.	29
Figura 14. Representação do fenômeno da refração	30
Figura 15. Influência do índice de refração e do ângulo de incidência no raio refratado	30
Figura 16. Refratômetros analógicos: (a) de bancada e (b) portátil.	32
Figura 17. Componentes de um refratômetro analógico.	33
Figura 18. Escala de leitura de um refratômetro analógico.....	33
Figura 19. Modelos de refratômetros digitais: (a) de bancada e (b) e (c) portáteis.....	34
Figura 20. Esquema do funcionamento de um refratômetro digital.	34
Figura 21. Relação entre o índice de refração do produto e a conversão.....	35
Figura 22. Gráfico do índice de refração versus e a conversão.....	36
Figura 23. Evolução da velocidade de propagação do som (u_s) com a conversão em reações de transesterificação.	37
Figura 24. Sistema empregado no monitoramento da síntese de biodiesel.....	39
Figura 25. Gráfico da conversão versus índice de refração médio para diferentes tempos de repouso.	45
Figura 26. Gráfico da conversão versus índice de refração a 22 °C.	46
Figura 27. Monitoramento dos índices de refração no decorrer da mistura dos reagentes utilizados para a síntese do biodiesel (sem catalisador).	47
Figura 28. Monitoramento dos índices de refração no decorrer da mistura dos produtos utilizados para a síntese do biodiesel (sem catalisador).	48
Figura 29. Etapas do monitoramento da síntese do biodiesel.	49
Figura 30. Monitoramentos sem aditivo e com acetato de potássio, acetato de sódio e iodeto de potássio como aditivos, a 400 rpm e 40,0 °C.	50
Figura 31. Monitoramentos com brometo de potássio, cloreto de potássio, cloreto de sódio como aditivos, a 400 rpm e 40,0 °C.	51

Figura 32. Monitoramentos sem aditivo e com acetato de potássio, acetato de sódio e iodeto de potássio como aditivos, a 400 rpm e 50,0 °C.	52
Figura 33. Monitoramentos com brometo de potássio, cloreto de potássio, cloreto de sódio como aditivos, a 400 rpm e 50,0 °C.	53
Figura 34. Monitoramentos sem aditivo e com acetato de potássio, acetato de sódio e iodeto de potássio como aditivos, a 400 rpm e 60,0 °C.	54
Figura 35. Monitoramentos com brometo de potássio, cloreto de potássio, cloreto de sódio como aditivos, a 400 rpm e 60,0 °C.	55
Figura 36. Monitoramentos sem aditivo e com acetato de potássio, acetato de sódio e iodeto de potássio como aditivos, a 800 rpm e 40,0 °C.	56
Figura 37. Monitoramentos com brometo de potássio, cloreto de potássio, cloreto de sódio como aditivos, a 800 rpm e 40,0 °C.	57
Figura 38. Monitoramentos sem aditivo e com acetato de potássio, acetato de sódio e iodeto de potássio como aditivos, a 800 rpm e 50,0 °C.	58
Figura 39. Monitoramentos com brometo de potássio, cloreto de potássio, cloreto de sódio como aditivos, a 800 rpm e 50,0 °C.	59
Figura 40. Monitoramentos sem aditivo e com acetato de potássio, acetato de sódio e iodeto de potássio como aditivos, a 800 rpm e 60,0 °C.	60
Figura 41. Monitoramentos com brometo de potássio, cloreto de potássio, cloreto de sódio como aditivos, a 800 rpm e 60,0 °C.	61
Figura 42. Valores das constantes de velocidade observadas da metanólise nas temperaturas de 40,0, 50,0 e 60,0 °C sob agitação de 400 rpm frente aos aditivos avaliados.	64
Figura 43. Valores das constantes de velocidade observadas da metanólise nas temperaturas de 40,0, 50,0 e 60,0 °C sob agitação de 800 rpm frente aos aditivos avaliados.	64
Figura 44. Porcentagem dos sais dissolvidos na solução metanólica empregada no monitoramento nas temperaturas de 40,0 e 60,0 °C.	67
Figura 45. Concentrações, em mol L ⁻¹ , de íons Na ⁺ e K ⁺ livres nas soluções metanólicas de seus respectivos sais nas temperaturas de (a) 40,0 e (b) 60,0 °C.	70
Figura 46. Esquema de dissoluções/dissociações de sais solúveis (exemplificado pelo KI) e parcialmente solúveis (exemplificado pelo KCl).	71
Figura 47. Constantes de velocidade, em ms ⁻¹ , da metanólise sem aditivo e com o acetato de sódio e o acetato de potássio em 400 rpm (a) e 800 rpm (b).	72
Figura 48. Gráficos de Arrhenius para as sínteses de biodiesel metílico na agitação de 400 rpm com os aditivos: sem aditivo (a), CH ₃ COOK (b), CH ₃ COONa (c) e KI (d).	74
Figura 49. Gráficos de Arrhenius para as sínteses de biodiesel metílico na agitação de 800 rpm com os aditivos: sem aditivo (a), CH ₃ COOK (b), CH ₃ COONa (c) e KI (d).	75
Figura 50. Gráficos das energias de ativação obtidas pela Equação de Arrhenius para as sínteses nas agitações de 400 rpm (a) e 800 rpm (b).	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Conversões finais, em % m/m, para diferentes catalisadores empregados com razão metanol/óleo 6:1 e concentração do catalisador de 1% m/m.....	5
Tabela 2. Catalisadores utilizados na síntese de biodiesel e suas respectivas conversões.	9
Tabela 3. Vantagens e desvantagens de catalisadores homogêneos e heterogêneos.	10
Tabela 4. Composição dos óleo de soja, girassol, palma e canola, em termos de %m/m de ésteres graxos.....	12
Tabela 5. Rendimento da transesterificação com metanol de diferentes óleos empregando $\text{Na}_5\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}$ como catalisador a 65 °C.	13
Tabela 6. Dados das substâncias empregadas nos padrão preparados.....	41
Tabela 7. Massa, em grama, dos reagentes empregados no preparo dos padrões e as conversões relacionadas à estes padrões.	41
Tabela 8. Massa, em gramas, dos reagentes empregados na determinação dos índices de refração no início e no término da reação.....	42
Tabela 9. Índices de refração médios (n) e desvios-padrões ($\pm s$) para os padrões das misturas reacionais após agitação e diferentes tempos de repouso.....	44
Tabela 10. Coeficientes de determinação (R^2) dos modelos cinéticos das sínteses a 400 rpm.	63
Tabela 11. Coeficientes de determinação (R^2) dos modelos cinéticos das sínteses a 800 rpm.	63
Tabela 12. Valores das constantes de velocidade observadas da metanólise \pm desvio-padrão, em ms^{-1} , sem e com os aditivos.	65
Tabela 13. Coeficiente de variação das constantes cinéticas da metanólise dos triglicerídeos.	66
Tabela 14. Solubilidade em metanol (mol L^{-1}) dos sais empregados no monitoramento da síntese do biodiesel.....	67

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Síntese do Biodiesel e Fatores que a Influenciam	5
2.1.1 Temperatura	6
2.1.2 Razão molar álcool/óleo	7
2.1.3 Tempo de reação	7
2.1.4 Catalisador	9
2.1.5 Concentração de catalisador	10
2.1.6 Agitação	11
2.1.7 Matéria-prima	12
2.2 Cinética Química	13
2.2.1 Introdução	13
2.2.2 Velocidade de reação	14
2.2.3 Constante de velocidade e Equação de Arrhenius	15
2.2.4 Equação de Arrhenius	16
2.2.5 Leis de velocidade e reações de ordem zero	20
2.2.6 Cinética da reação de transesterificação	22
2.3 Catálise Alcalina Homogênea	23
2.3.1 Mecanismo da reação de transesterificação de triglicerídeos	23
2.3.2 Aditivos em reações de transesterificação de triglicerídeos	25
2.4 Refratometria	29
2.4.1 Introdução	29
2.4.2 Lei de Snell-Descartes	31
2.4.3 Refratômetros Digitais	34
2.4.4 Medidas do Índice de Refração para o Monitoramento da Síntese do Biodiesel	35
3 OBJETIVOS	38
3.1 Objetivo Geral	38
3.2 Objetivos Específicos	38
4 MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1 Materiais e Reagentes	39
4.2 Síntese do Biodiesel	40
4.3 Construção da Curva de Índice de Refração versus Conversão	40
4.4 Determinação dos Pontos de Início e Término da Reação	42
4.5 Monitoramento <i>on-line</i> da Síntese de Biodiesel	42
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1 Construção da Curva de Índice de Refração versus Conversão	44
5.2 Determinação dos Pontos Inicial e Final da Reação	46
5.3 Monitoramento <i>on-line</i> da Síntese de Biodiesel	48
5.4 Estudo Cinético	62
5.5 Análise do Efeito da Agitação	65
5.6 Análise do Efeito dos Sais na Metanólise	66
5.7 Determinação da Energia de Ativação	73
CONCLUSÕES	77
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA	78
ANEXOS	85

Anexo I – Índices de refração da curva de índice de refração <i>versus</i> conversão.....	88
Anexo II – Índices de refração da determinação dos pontos de início e fim da reação.	89
Anexo III – Índices de refração a 40,0 °C e 400 rpm da síntese sem aditivo.	90
Anexo IV – Índices de refração a 40,0 °C e 400 c da síntese com acetato de potássio.	91
Anexo V – Índices de refração a 40,0 °C e 400 RPM da síntese com iodeto de potássio.	92
Anexo VI – Índices de refração a 40,0 °C e 400 rpm da síntese com brometo de potássio.	93
Anexo VII – Índices de refração a 40,0 °C e 400 rpm da síntese com cloreto de potássio.	94
Anexo VIII – Índices de refração a 40,0 °C e 400 rpm da síntese com cloreto de sódio.	95
Anexo IX - Índices de refração a 40,0 °C e 400 RPM da síntese com acetato de sódio.	96
Anexo X - Índices de refração a 50,0 °C e 400 RPM da síntese sem aditivo.	98
Anexo XI - Índices de refração a 50,0 °C e 400 RPM da síntese com acetato de potássio.	99
Anexo XII - Índices de refração a 50,0 °C e 400 RPM da síntese com iodeto de potássio.	100
Anexo XIII - Índices de refração a 50,0 °C e 400 RPM da síntese com brometo de potássio.	101
Anexo XIV - Índices de refração a 50,0 °C e 400 RPM da síntese com cloreto de potássio.	102
Anexo XV - Índices de refração a 50,0 °C e 400 RPM da síntese com cloreto de sódio.	103
Anexo XVI - Índices de refração a 50,0 °C e 400 RPM da síntese com acetato de sódio.	104
Anexo XVII - Índices de refração a 60,0 °C e 400 RPM da síntese sem aditivo.	105
Anexo XVIII – Índices de refração a 60,0 °C e 400 rpm da síntese com acetato de potássio.	106
Anexo XIX – Índices de refração a 60,0 °C e 400 rpm da síntese com iodeto de potássio.	107
Anexo XX – Índices de refração a 60,0 °C e 400 rpm da síntese com brometo de potássio.	108
Anexo XXI – Índices de refração a 60,0 °C e 400 rpm da síntese com cloreto de potássio.	109
Anexo XXII – Índices de refração a 60,0 °C e 400 rpm da síntese com cloreto de sódio.	110
Anexo XXIII - Índices de refração a 60,0 °C e 400 RPM da síntese com acetato de sódio.	111
Anexo XXIV – Índices de refração a 40,0 °C e 800 rpm da síntese sem aditivo.	112
Anexo XXV – Índices de refração a 40,0 °C e 800 rpm da síntese com acetato de potássio.	113
Anexo XXVI – Índices de refração a 40,0 °C e 800 rpm da síntese com iodeto de potássio.	114

Anexo XXVII – Índices de refração a 40,0 °C e 800 rpm da síntese com brometo de potássio.	115
Anexo XXVIII – Índices de refração a 40,0 °C e 800 rpm da síntese com cloreto de potássio.	116
Anexo XXIX – Índices de refração a 40,0 °C e 800 rpm da síntese com cloreto de sódio.	117
Anexo XXX – Índices de refração a 40,0 °C e 800 rpm da síntese com acetato de sódio.	118
Anexo XXXI – Índices de refração a 50,0 °C e 800 rpm da síntese sem aditivo.	119
Anexo XXXII – Índices de refração a 50,0 °C e 800 rpm da síntese com acetato de potássio.	120
Anexo XXXIII – Índices de refração a 50,0 °C e 800 rpm da síntese com iodeto de potássio.	121
Anexo XXXIV – Índices de refração a 50,0 °C e 800 rpm da síntese com brometo de potássio.	122
Anexo XXXV – Índices de refração a 50,0 °C e 800 rpm da síntese com cloreto de potássio.	123
Anexo XXXVI – Índices de refração a 50,0 °C e 800 rpm da síntese com cloreto de sódio.	124
Anexo XXXVII – Índices de refração a 50,0 °C e 800 rpm da síntese com acetato de sódio.	125
Anexo XXXVIII – Índices de refração a 60,0 °C e 800 rpm da síntese sem aditivo.	126
Anexo XXXIX – Índices de refração a 60,0 °C e 800 rpm da síntese com acetato de potássio.	127
Anexo XL – Índices de refração a 60,0 °C e 800 rpm da síntese com iodeto de potássio.	128
Anexo XLI – Índices de refração a 60,0 °C e 800 rpm da síntese com brometo de potássio.	129
Anexo XLII – Índices de refração a 60,0 °C e 800 rpm da síntese com cloreto de potássio.	130
Anexo XLIII – Índices de refração a 60,0 °C e 800 rpm da síntese com cloreto de sódio.	131
Anexo XLIV – Índices de refração a 60,0 °C e 800 rpm da síntese com acetato de sódio.	132
Anexo XLV – Gráficos de $\Delta n_t/\Delta n_{total}$ versus t' no monitoramento sem aditivo e empregando acetato de potássio, acetato de sódio e iodeto de potássio como aditivos a 400 rpm e 40,0 °C.	133
Anexo XLVI – Gráficos de $\Delta n_t/\Delta n_{total}$ versus t' no monitoramento empregando brometo de potássio, cloreto de potássio e cloreto de sódio como aditivos a 400 rpm e 40,0 °C.	134
Anexo XLVII – Gráficos de $\Delta n_t/\Delta n_{total}$ versus t' no monitoramento sem aditivo e empregando acetato de potássio, acetato de sódio e iodeto de potássio como aditivos a 400 rpm e 50,0 °C.	135
Anexo XLVIII – Gráficos de $\Delta n_t/\Delta n_{total}$ versus t' no monitoramento empregando brometo de potássio, cloreto de potássio e cloreto de sódio como aditivos a 400 rpm e 50,0 °C.	136

Anexo XLIX – Gráficos de $\Delta n_t/\Delta n_{total}$ versus t' no monitoramento sem aditivo e empregando acetato de potássio, acetato de sódio e iodeto de potássio como aditivos a 400 rpm e 60,0 °C.	137
Anexo L – Gráficos de $\Delta n_t/\Delta n_{total}$ versus t' no monitoramento empregando brometo de potássio, cloreto de potássio e cloreto de sódio como aditivos a 400 rpm e 60,0 °C.	138
Anexo LI – Gráficos de $\Delta n_t/\Delta n_{total}$ versus t' no monitoramento sem aditivo e empregando acetato de potássio, acetato de sódio e iodeto de potássio como aditivos a 800 rpm e 40,0 °C.	139
Anexo LII – Gráficos de $\Delta n_t/\Delta n_{total}$ versus t' no monitoramento empregando brometo de potássio, cloreto de potássio e cloreto de sódio como aditivos a 800 rpm e 40,0 °C.....	140
Anexo LIII – Gráficos de $\Delta n_t/\Delta n_{total}$ versus t' no monitoramento sem aditivo e empregando acetato de potássio, acetato de sódio e iodeto de potássio como aditivos a 800 rpm e 50,0 °C.	141
Anexo LIV – Gráficos $\Delta n_t/\Delta n_{total}$ versus t' no monitoramento empregando brometo de potássio, cloreto de potássio e cloreto de sódio como aditivos a 800 rpm e 50,0 °C.	142
Anexo LV - Gráficos de $\Delta n_t/\Delta n_{total}$ versus t' no monitoramento sem aditivo e empregando acetato de potássio, acetato de sódio e iodeto de potássio como aditivos a 800 rpm e 60,0 °C.	143
Anexo LVI – Gráficos de $\Delta n_t/\Delta n_{total}$ versus t' no monitoramento empregando brometo de potássio, cloreto de potássio e cloreto de sódio como aditivos a 800 rpm e 60,0 °C.....	144
Anexo LVII – Contantes de velocidade observadas (ms^{-1})	145
Anexo LVIII – Energias de ativação ($KJ mol^{-1}$)	146

1 INTRODUÇÃO

No Brasil, a Lei 11.097/2005 define o biodiesel como sendo um “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”. Do ponto de vista químico, o biodiesel é uma mistura de monoalquil ésteres de ácidos graxos obtidos, principalmente, de óleos ou gorduras. Estes ésteres podem ser obtidos de fontes renováveis, sendo a soja, a canola, o girassol, a palma e gordura animal as principais (www.eubia.org).

Com o aumento da preocupação com o meio ambiente nos últimos anos, o biodiesel é uma das principais alternativas aos combustíveis fósseis, principalmente ao diesel, que é um dos mais poluentes combustíveis e o mais empregado em transporte de cargas.

O biodiesel diminui as emissões de hidrocarbonetos, CO, SO_x e matéria particulada em uma média de 20, 30 e 50%, respectivamente, em comparação ao diesel. Mas as vantagens não são apenas ambientais, ele é mais seguro por apresentar um ponto de fulgor mais elevado que o diesel, auxilia na lubrificação das peças do motor e queima de forma mais eficiente, reduzindo a deposição de resíduos nas partes internas do motor. Essa última vantagem ajuda a minimizar a desvantagem do óleo renovável de ser menos energético, o que pode ou não interferir na transferência de potência e torque, mas aumenta o consumo. Outra desvantagem são as emissões mais elevadas de NO_x (HAJJARI *et al.*, 2017).

O consumo anual de biodiesel saiu de praticamente zero no ano de 2000 para 33,5 bilhões de litros em todo o mundo no ano de 2016. Mesmo com esse montante somado aos outros 100 bilhões de litros de etanol, a produção de biocombustíveis ainda está distante do consumo diário de 14,5 bilhões de litros de petróleo e de 21 milhões de toneladas de carvão no ano de 2015 (www.platts.com; ethanolrfa.org; www.bp.com).

O consumo de biodiesel na Europa corresponde a 54% do consumo mundial. O maior produtor e consumidor de biodiesel são os Estados Unidos, com uma produção de aproximadamente 6 bilhões de litros e um consumo de mais de 7 bilhões de litros no ano de 2016. A soja é a principal matéria-prima empregada pelos americanos (mcgroup.co.uk; www.eia.gov).

O Brasil é o segundo maior consumidor e produtor de biodiesel do mundo. Foram produzidos e consumidos 3,8 bilhões de litros. Assim como nos Estados Unidos, o biodiesel de óleo de soja é responsável pela maioria da produção, com 69% do biocombustível brasileiro sendo produzido a partir desse grão. O biodiesel corresponde a 2,8% do combustível vendido no país e essa porcentagem aumentará devido à Lei nº 13.263/2016, que aumenta gradualmente a obrigatoriedade de 7% de biodiesel no diesel vendido no ano de 2016 para 10% no ano de 2019 (www.anp.gov.br).

O primeiro incômodo na produção de biodiesel surge com o subproduto produzido: o glicerol. A cada dez quilos de biodiesel produzidos, um quilo de glicerol é gerado. No Brasil, esse glicerol excedente é exportado, apesar de o mesmo estar sendo empregado na fabricação de ração para frangos e de haver projetos voltados para a produção de polipropileno (biomercado.com.br).

Existem diversos impactos ambientais que podem ocorrer devido ao aumento da produção de biodiesel, que vão desde a poluição do meio ambiente com pesticidas até o desmatamento de florestas nativas para novas áreas agrícolas. A contaminação da água, a diminuição da biodiversidade devido ao desmatamento e o aumento da emissão de gases NO_x são outros exemplos mais comuns (HASAN e RAHMAN, 2017). Cenários hipotéticos foram estudados por Yui e Yeh (2013) para avaliar os impactos da produção de óleo de palma no estado brasileiro do Pará. Nestes cenários, a sustentabilidade aplicada é alta, média ou nenhuma. Os autores concluíram que o uso do biodiesel pode ser tão ou mais prejudicial do que o uso do diesel fóssil quando a sustentabilidade é nula, ou seja, quando florestas nativas são derrubadas para o plantio de oleaginosas. Mas o plantio em áreas já devastadas é muito mais saudável ao planeta do que o uso do combustível derivado do petróleo.

O biodiesel é sintetizado principalmente por meio da reação de transesterificação, na qual o triglicerídeo reage com álcoois na presença de um catalisador. Geralmente, o metanol é o álcool empregado devido ao seu baixo custo e da facilidade de remoção do glicerol. Um esquema simplificado da reação é mostrado na Figura 1 (LEUNG *et al.*, 2014).

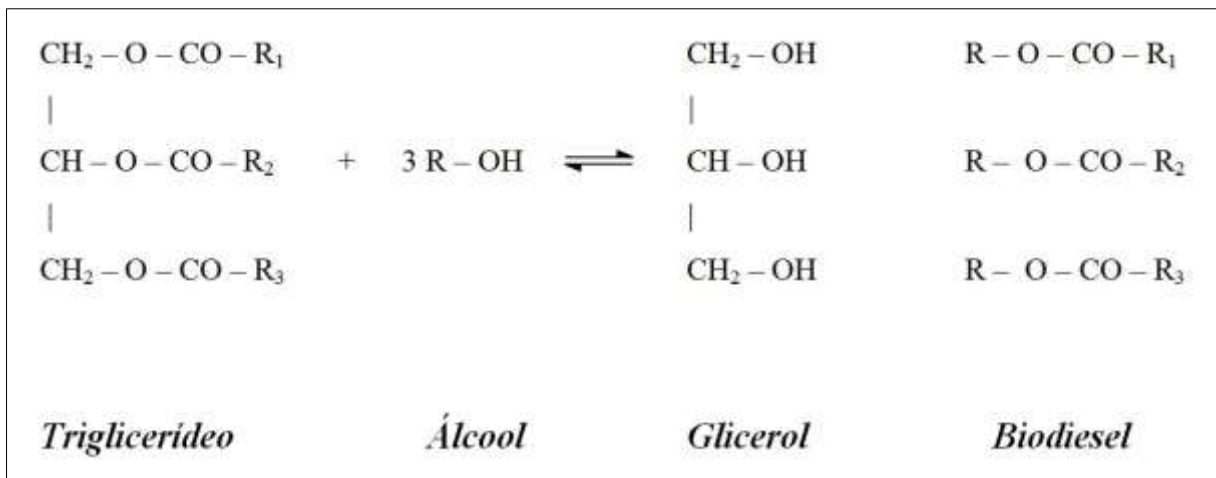


Figura 1. Esquema da reação de transesterificação para a síntese de biodiesel, onde R_1 , R_2 e R_3 são cadeias graxas sendo, geralmente: palmítica, esteárica, oleica, linoleica e linolênica (Fonte: LEUNG *et al.*, 2014).

A catálise é comumente realizada por bases fortes – NaOH, KOH, KOCH_3 e NaOCH_3 – devido à alta velocidade de reação proporcionadas por estes compostos e, no caso dos hidróxidos especialmente, ao baixo custo (ATADASHI *et al.*, 2013), embora o uso e pesquisa de catalisadores heterogêneos – em especial o CaO – estejam crescendo em importância recentemente (ESIPOVICH *et al.*, 2014).

Existem muitos estudos sobre os fatores que influenciam na síntese de biodiesel, como: temperatura, tempo de reação, tipo de catalisador, proporção dos reagentes, etc. Contudo, ainda há outros fatores que precisam avaliados e melhor compreendidos, como a influência de sais orgânicos e inorgânicos na produção do biodiesel.

Para o estudo cinético, vários modelos são empregados para descrever a transesterificação de triglicerídeos de óleos vegetais ou gorduras. Já foram utilizados para o cálculo da constante de velocidade, por exemplo, modelos diferentes para cada etapa da reação, modelos de ordem zero, terceira ordem e pseudo-ordens (TUBINO *et al.*, 2014; RICHARD *et al.*, 2013; RICHARD *et al.*, 2011; DARNOKO *et al.*, 2000).

Em relação ao monitoramento da reação, os métodos mais utilizados são os cromatográficos. Porém, a maioria desses métodos requer o tratamento da amostra, ou seja, a análise fornece dados de uma reação química que sofreu algum tipo de perturbação, o que poderia influenciar o estudo cinético. Assim, o que é medido posteriormente não reflete o sistema estudado. Um método recente baseado na refratometria permite que os valores do

índice de refração da mistura reacional sejam determinados em tempo quase real sem a necessidade de qualquer tipo de tratamento da amostra (TUBINO *et al.*, 2014), podendo ser utilizado em uma planta de produção. Este método permitiu comparar a ação dos principais catalisadores alcalinos – NaOH, KOH, KOCH₃ e NaOCH₃ – na metanólise ocorrida na síntese do biodiesel com sucesso. Nessa comparação, foi observado que os catalisadores contendo potássio forneciam constantes de velocidades maiores que seus análogos sódicos em praticamente todas as temperaturas empregadas – 30 a 60 °C (TUBINO *et al.*, 2016).

Tal efeito do íon potássio (em relação ao sódio) sobre a reação, aliado ao fato de não existirem estudos sobre a influência de sais alcalinos na síntese de biodiesel promovida na presença de catalisadores alcalinos, abrem perspectivas para novos estudos sobre a reação de transesterificação de óleos e gorduras para a produção deste biocombustível.

Nesse estudo, os sais CH₃COOK, CH₃COONa, KI, KBr, KCl, NaCl foram testados como aditivos e comparados a fim de avaliar o efeito do sódio e do potássio, provenientes destes sais, na constante de velocidade da reação. Diferentes velocidades de agitação também foram testadas por se tratar de uma reação que melhor se adequa a um modelo cinético de ordem zero.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Síntese do Biodiesel e Fatores que a Influenciam

Os principais fatores que influenciam na síntese do biodiesel são a temperatura, a razão molar álcool/óleo, o tempo de reação, o tipo e a concentração do catalisador, a velocidade de agitação e a pureza dos reagentes, em especial, o teor de ácidos graxos livres na matéria-prima e o teor de água. Alguns fatores já foram muito estudados e outros carecem de informações (PULLEN e SAEED, 2014).

Em geral, qualquer alteração, por menor que seja, nas condições reacionais causa algum efeito na conversão ou na velocidade da reação. Em vários casos, pesquisadores diferentes usam as mesmas condições de reação, mas obtêm valores de rendimento diferentes. Ou seja, para cada sistema de síntese empregado vão existir condições ótimas. Dessa forma, é muito difícil estabelecer que um valor ótimo para determinada variável do processo (como temperatura, por exemplo) resultará em uma otimização de outro sistema diferente do que foi empregado inicialmente. Essas alterações podem ser, por exemplo, na agitação da mistura reacional ou na safra de uma matéria prima.

Vicente *et al.* (2004) e Rashid *et al.* (2008) investigaram os catalisadores NaOH, KOH, NaOCH₃ e KOCH₃ na síntese dos biodieseis de girassol e de canola e obtiveram resultados diferentes em relação a qual catalisador fornece uma conversão maior, apesar de empregarem a mesma razão molar metanol/óleo e concentração mássica do catalisador (Tabela 1).

Tabela 1. Conversões finais, em % m/m, para diferentes catalisadores empregados com razão metanol/óleo 6:1 e concentração do catalisador de 1% m/m (Fonte: Autor).

Trabalhos	NaOH	KOH	NaOCH ₃	KOCH ₃
Vicente <i>et al.</i> (2004) ^a	86,7	91,7	99,3	98,5
Rashid <i>et al.</i> (2008) ^b	97,1	86,7	82,7	90,0

^a Transesterificação do óleo de girassol: metanol/óleo 6:1, catalisador 1%*m/m*, 4h, T = 65 °C, reator de 0,1 L;

^b Transesterificação do óleo de canola: metanol/óleo 6:1, catalisador 1%*m/m*, 2h, T = 60 °C, reator de 1 L.

Dentre os fatores mais estudados, encontram-se a temperatura e a razão molar álcool/óleo. Contudo, outros aspectos também despertam interesse para diminuir as desvantagens dos processos já empregados, como o uso de catalisadores sólidos impregnados com metais alcalinos (ATADASHI *et al.*, 2013).

2.1.1 Temperatura

Assim como em qualquer reação, a temperatura é um dos principais fatores na síntese do biodiesel. Neste caso, o ponto de ebulição do álcool é um fator limitante da temperatura, que não pode assumir valores muito altos (LEUNG *et al.*, 2009).

O metanol é mais frequentemente utilizado por seu baixo custo (YAN, 2010). Porém, seu ponto de ebulição é de 65 °C. Dessa forma, temperaturas acima deste valor irão diminuir a conversão do óleo em biodiesel devido à evaporação do metanol (RAHIMI *et al.*, 2014). Wu *et al.* (2012) realizaram um estudo com uma temperatura superior a essa e comprovaram esse fato (Figura 2). À medida que a temperatura aumenta, a conversão final também aumenta, mas a conversão começa a atingir um valor máximo ao atingir valores de temperaturas próximas a 65 °C e diminui com valores superiores a este.

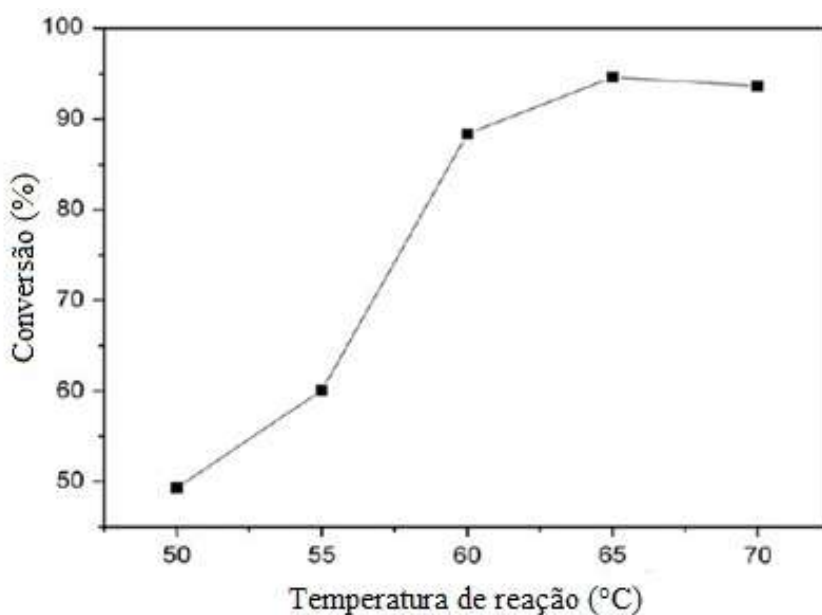


Figura 2. Efeito da temperatura na conversão de óleo de soja em biodiesel. Condições de reação: razão molar metanol/óleo 9:1; concentração mássica de CaO 3% m/m; tempo de reação 3 h (Fonte: WU *et al.*, 2012).

Outro ponto importante a se considerar é que o aumento de temperatura até o valor de 65 °C favorece tanto as reações de saponificações dos triglicerídeos (LEUNG *et al.*, 2009) quanto o aumento da constante de reação de transesterificação (TUBINO *et al.*, 2014).

Apesar da maioria dos trabalhos concordarem que temperaturas acima de 65 °C prejudicam a conversão, há diferentes temperaturas ótimas para a conversão, que pode variar de acordo com outros fatores, tais como: tipo de óleo, razão do álcool, tempo, etc. (AVHAD E MARCHETTI, 2015).

2.1.2 Razão molar álcool/óleo

O valor da razão molar álcool/óleo empregada na síntese do biodiesel geralmente é múltiplo de três devido ao número de cadeias graxas presentes na molécula nos triglicerídeos, porém existe raras exceções. Nas catálises homogêneas, a razão molar álcool/óleo empregada é comumente baixa, 6:1 ou 9:1 (ATADASHI *et al.*, 2013), tendo o ótimo valor em 6:1, geralmente (PULLEN e SAEED, 2014). Rashid *et al.* (2008) estudou seis razões molares distintas na metanólise do óleo de canola a 65 °C catalisada por KOH: 3:1, 6:1, 9:1, 12:1, 15:1 e 18:1 e observaram que a razão álcool/óleo de 6:1 deu melhores resultados.

Já nas catálises heterogêneas, a razão molar geralmente assume valores superiores às catálises homogêneas, como 15:1 (ZABETI *et al.*, 2009), mas pode chegar a valores bem mais altos, como 53:1 (BHARATHIRAJA *et al.*, 2014).

A razão molar não pode ser analisada separadamente da concentração do catalisador. A razão molar alta serve para diminuir as dificuldades com a homogeneização da mistura. Porém ela pode ter efeito oposto se for muito alta, fazendo com que o catalisador fique mais diluído diminuindo, assim, a conversão. Um aumento na razão molar alcoólica também pode favorecer a formação de emulsão e, dessa forma, dificultar o processo de separação e purificação do biodiesel (WU *et al.*, 2012).

2.1.3 Tempo de reação

O tempo é a principal variável em qualquer reação. Por isso ele está presente em praticamente todos os estudos sobre síntese de biodiesel e existe muita informação na

literatura a respeito dele. E, como as sínteses de biodiesel são feitas com o emprego de catalisadores em quase todos os casos (com exceção daquelas que empregam condições supercríticas), o estudo do tempo está ligado intrinsecamente com o catalisador empregado.

As reações onde são empregados catalisadores alcalinos (NaOH, KOH, NaOCH₃ e KOCH₃) possuem uma taxa de conversão mais alta que aquelas reações conduzidas com catalisadores ácidos e heterogêneos (ATADASHI *et al.*, 2013).

Esipovich *et al.* (2014) fez um estudo que mostra a diferença entre os tempos de síntese do biodiesel com o uso de alguns catalisadores alcalinos.

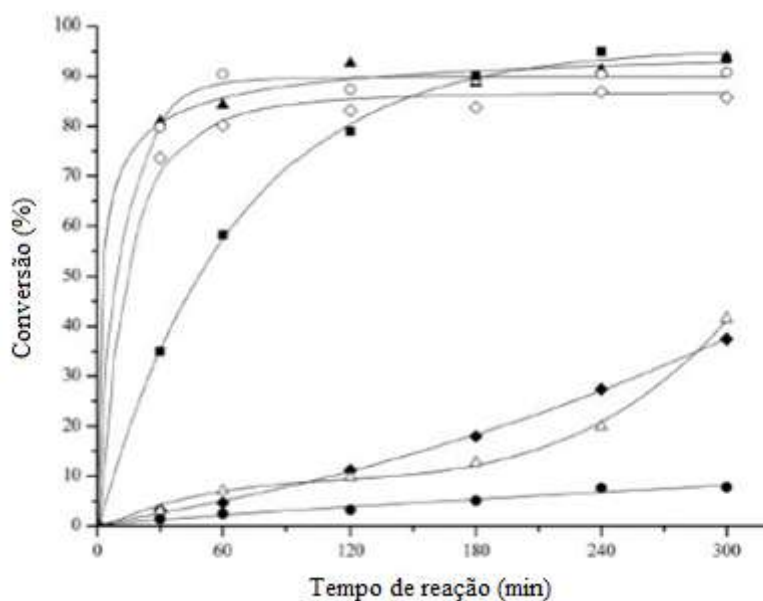


Figura 3. Atividade catalítica de diferentes catalisadores básicos para a transesterificação de óleo de soja. Condições: razão molar metanol/óleo 9:1; concentração de catalisador 1,3% m/m; temperatura de reação: 60 °C. (■) Na₂SiO₃; (○) NaOH; (▲) BaO; (●) Ca(OH)₂; (◆) MgO; (△) CaO; (◇) K₂CO₃ (Fonte: ESIPOVICH *et al.*, 2014).

Para a transesterificação do óleo de palma e do óleo de jojoba, Lee *et al.* (2014) comparou seis catalisadores heterogêneos: NaOH/Al₂O₃, MgO, CaO, SrO, Ca_xMg_yO e Ca_xZn_yO. Neste trabalho, os autores observaram que o tempo ótimo para a síntese de biodiesel a partir do óleo de palma é de 3h à 65 °C com 3% m/m de catalisador, onde foi alcançado mais de 90% de conversão. Para a síntese empregando o óleo de jojoba, o tempo ótimo é de 4h nas mesmas condições reacionais, alcançando conversões em torno de 80% para os catalisadores CaO, SrO, Ca_xMg_yO e Ca_xZn_yO. Nos dois casos, o MgO foi o catalisador que apresentou conversão inferior, 10% para o óleo de jojoba e 50% para o óleo de palma.

2.1.4 Catalisador

Basicamente, existem três grupos de catalisadores usados na produção de biodiesel: básicos, ácidos e enzimáticos. Catalisadores básicos e ácidos podem ser tanto catalisadores homogêneos (hidróxidos e metóxidos alcalinos, ácidos minerais, etc) como heterogêneos (óxidos alcalinos). Devido às taxas de reação mais rápidas, os hidróxidos de sódio e potássio e o metóxido de sódio são os catalisadores mais empregados (LEUNG *et al.*, 2009). Alguns catalisadores que podem ser empregados na síntese de biodiesel são mostrados na Tabela 2, assim como as conversões ótimas alcançadas em cada estudo. Vale ressaltar que as condições reacionais empregadas em cada caso listado na Tabela 2 foram diferentes. Na Tabela 3, são mostradas as desvantagens e vantagens dos tipos de catalisadores com os principais exemplos.

Tabela 2. Catalisadores utilizados na síntese de biodiesel e suas respectivas conversões.

Catalisador	Conversão (%)	Referência
SnO₂/CaO	89	Xie e Zhao, 2013
Sr_xTi_yO	98	Rashtizadeh e Farzaneh, 2013
CaO/Al₂O₃	93	Zabeti <i>et al.</i> , 2009
KF/ZnO	89	Hameed <i>et al.</i> , 2008
KOH/ZrO₂	91	Takase <i>et al.</i> , 2014
K₂O/CaO-ZnO	81	Istadi <i>et al.</i> , 2014
Li/CaO	93	Puna <i>et al.</i> , 2013
Ca(OCH₃)₂	98	Liu <i>et al.</i> , 2008
Na₅CoW₁₂O₄₀	96	Sree e Kuriakose, 2014
NaOH	90	Esipovich <i>et al.</i> , 2014
<i>Pseudomonas cepacia lipase</i>	92	Atadashi <i>et al.</i> , 2013
H₂SO₄	99	Atadashi <i>et al.</i> , 2013
<i>Candida lipase</i>	93	Atadashi <i>et al.</i> , 2013

Fonte: Autor

Tabela 3. Vantagens e desvantagens de catalisadores homogêneos e heterogêneos.

Tipo de catalisador	Exemplo	Vantagens	Desvantagens
<i>Catalisadores Homogêneos</i>			
Alcalinos	NaOH, KOH, NaOCH ₃ , KOCH ₃	Pouco corrosivos, altas taxas de reação	Formação de sabão; alto consumo de água e energia; não reciclável; alto custo de purificação;
Ácidos	HCl, H ₂ SO ₄	Não há formação de sabão; pode ser usado para esterificação e transesterificação simultaneamente	Mais resíduos formados; alto custo de purificação; consumo de energia; baixas taxas de reação; difícil reciclagem; corrosivos.
<i>Catalisadores Heterogêneos</i>			
Sólidos Alcalinos e Ácidos	MgO, CaO, ZnO, CaO/MgO, SrO ₂ , Al ₂ O ₃ ,	Separação mais fácil do glicerol; glicerol de alta pureza; fácil reciclagem; ecologicamente correto;	Lixiviação; preparação dos catalisadores complicada e cara; taxa de reação lenta.
Enzimas	<i>Candida antarctica B lipase, Rhizomucor meihei lipase, candida rugosa Pseudonas cepacia, M. meihei, Aspergillus niger.</i>	Não há saponificação; separação fácil e barata do glicerol; glicerol e biodiesel de alta pureza; ecologicamente correto.	Atividade catalítica inibida por água; longo tempo de reação.

Fonte: ATADASHI *et al.*, 2013

2.1.5 Concentração de catalisador

A concentração empregada de catalisadores alcalinos normalmente varia de 0,5 a 1,0% m/m, em relação à massa do óleo ou gordura. Valores superiores podem diminuir o rendimento da reação devido à formação de sabão no caso de catalisadores básicos (ATADASHI *et al.*, 2013).

Enquanto os catalisadores alcalinos possuem concentrações bem definidas, os valores empregados nas sínteses com catalisadores heterogêneos podem variar muito, já que existem muitas opções de sólidos. Os valores de concentração podem ser baixos como os alcalinos, mas também podem atingir valores próximos a 10% m/m (ZABETI *et al.*, 2009).

2.1.6 Agitação

Embora a agitação seja um fator decisivo para a reação ocorrer, não existem muitos estudos sobre sua influência nos valores de conversão final e na velocidade da reação. Um desses estudos foi realizado por Chen *et al.* (2010), que analisou algumas das variáveis da produção de biodiesel metílico a partir de óleo de soja em um reator rotativo. Em sua análise, os autores concluíram que rotações maiores aumentam a conversão final, mas que existe uma rotação ótima, sendo que valores superiores a esta diminuem a eficiência da reação.

Ao realizar o monitoramento da síntese do biodiesel por medidas de índice de refração, Tubino *et al.* (2014) concluíram que um modelo cinético de ordem zero para a metanólise seria mais apropriado que o de pseudo primeira ordem, considerando a formação de um sistema bifásico heterogêneo composto de uma emulsão de pequenas gotas de metanol dispersas na fase oleosa. Dessa forma, a agitação poderia estar ligada diretamente ao valor da constante de velocidade da reação, pois uma agitação maior aumentaria a área superficial com a diminuição do tamanho das gotas. Além disso, nesse mesmo estudo, mostrou-se uma baixa reprodutibilidade no monitoramento da etapa de mistura dos reagentes. Em rotações maiores, essa reprodutibilidade poderia ser melhorada e, possivelmente, influenciar tanto o tempo de mistura dos reagentes como o tempo de reação.

Tubino *et al.* (2017) realizaram um estudo sobre o tamanho das gotas de metanol no óleo de soja. Os autores concluíram que a quantidade de metanol dispersa no óleo não é influenciada pela agitação quando a mesma variou de 320 à 620 rpm. Apenas o tempo necessário para a dispersão ocorrer variou conforme a intensidade da agitação. A maioria das gotículas de metanol apresentaram um diâmetro de aproximadamente 2 μm sob agitação de 620 rpm. Porém, como as medições não foram realizadas nas gotículas formadas sob outras agitações, não é possível afirmar, com base neste trabalho, se os seus diâmetros serão maiores ou menores quando a velocidade de agitação variar, apesar de ser esperado que agitações maiores promovam a diminuição do tamanho das gotículas, conforme descrito por Ma *et al.* (1999).

2.1.7 Matéria-prima

Existem dezenas de matérias-primas que podem ser empregadas na produção de biodiesel. Os óleos não comestíveis podem ser vistos como potenciais fontes de produção de biodiesel em comparação com os óleos comestíveis, uma vez que os primeiros podem competir diretamente pela demanda de alimento. O apropriado seria o cultivo de fontes de óleos não comestíveis em áreas já degradadas (VERMA e SHARMA, 2016). Entre os óleos e gorduras empregados na produção de biodiesel, os principais são os óleos de soja, algodão, palma, canola, girassol, jojoba, óleo de fritura, gordura de galinha, banha e sebo bovino (YAN *et al.*, 2010).

Os óleos mais utilizados, que correspondem por mais de 95% da produção mundial de biodiesel, são o de soja, canola, palma e girassol (www.eubia.org). Na Tabela 4, estão representados a composição de cada um desses óleos. Cada matéria-prima apresentará diferentes proporções de ácidos graxos e cada um destes apresentarão números e posições de suas insaturações diferentes, pH e outros fatores que afetarão diretamente a conversão final da transesterificação.

Tabela 4. Composição dos óleo de soja, girassol, palma e canola, em termos de %m/m de ésteres graxos.

Ácidos Graxos	Soja	Girassol	Palma	Canola
Ácido Palmítico	11	7	44	4
Ácido Esteárico	4	4	4	2
Ácido Oleico	22	33	40	56
Ácido Linoleico	53	55	10	26
Ácido Alfa-linolênico	8	Traços	Traços	10
Outros	2	1	2	2

Fonte: AVHAD e MARCHETTI, 2015

Sree e Kuriakose (2014) estudaram quatro tipos de óleo vegetais e demonstraram como a matéria-prima pode exercer um efeito significativo no rendimento do biodiesel produzido (Tabela 5).

Tabela 5. Rendimento da transesterificação com metanol de diferentes óleos empregando $\text{Na}_5\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}$ como catalisador a 65 °C.

Matéria-prima	Rendimento (%)
Girassol	96
Soja	75
Farelo de Arroz	52
Mamona	50

Fonte: SREE e KURIAKOSE, 2014

A presença de ácidos graxos livres influencia significativamente tanto na reação (conversão final e número de etapas) como na qualidade do biodiesel. Quando o teor de ácidos ultrapassa 1% m/m, reações diretas de transesterificação não podem ser empregadas devido à saponificação. Nestes casos, a matéria-prima passa primeiramente por uma esterificação ácida para, então, ser convertida a biodiesel por uma catálise básica.

Outro fator a ser considerado sobre a matéria-prima é o grau de insaturação. A literatura revela que a soja, o óleo de fritura, o girassol e o óleo de canola, entre outros, têm um teor maior de ésteres graxos insaturados, enquanto que o óleo de palma e as algas de *S. platensis* possuem ésteres graxos mais saturados. A presença de ésteres altamente insaturados diminui a estabilidade do biodiesel frente a oxidação, enquanto que a presença de ésteres graxos extremamente saturados no biodiesel aumenta a viscosidade do mesmo, dificultando assim o uso em condições climáticas mais frias (VERMA e SHARMA, 2016).

2.2 Cinética Química

2.2.1 Introdução

A Cinética Química tem como objetivos estudar a velocidade das reações químicas, os fatores que a influenciam e, a partir dos dados cinéticos, estabelecer o mecanismo da reação, ou seja, as etapas intermediárias entre reagentes e produtos. A velocidade de uma reação química varia devido à variação de pressão, da temperatura e da concentração das espécies químicas envolvidas (BASTOS, 2011).

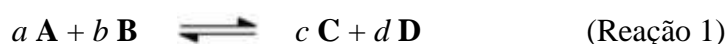
Fogler (2006) define alguns termos empregados no estudo da cinética de uma reação: uma reação **homogênea** é aquela que envolve apenas uma fase; uma **heterogênea** envolve mais de uma fase e, geralmente, a reação ocorre na interface entre elas; uma reação **irreversível** é aquela que ocorre em apenas uma direção e prossegue até os reagentes serem totalmente consumidos e uma reação **reversível** é aquela que ocorre em ambas as direções e existe uma condição de equilíbrio para as concentrações de reagentes e produtos.

2.2.2 Velocidade de reação

Velocidade de reação é a taxa de variação da concentração de um dos reagentes ou de um dos produtos (BASTOS, 2011).

O termo de uso mais comum é *velocidade*, apesar de não ser o melhor a ser empregado, e sim *taxa* (*rate*, em inglês), já que não se refere a um corpo se deslocando mas à *rapidez* da reação química. Essa *rapidez*, dentre outras finalidades, também fornece informações que ajudam a propor mecanismos para explicar como a reação se realiza. A forma mais usual de se obter informações sobre a cinética das reações é por meio de experimentos (BALL, 2006).

Para a reação química



se a velocidade de reação de uma espécie for determinada, a velocidade para qualquer outra espécie nesta reação poderá ser obtida, pois elas se relacionam devido à estequiometria da reação (BALL, 2006). Dessa forma a sua velocidade pode ser expressa como:

$$\text{velocidade} = - \frac{1}{a} \cdot \frac{d[\mathbf{A}]}{dt} = - \frac{1}{b} \cdot \frac{d[\mathbf{B}]}{dt} \quad (\text{Equação 1})$$

$$\text{velocidade} = + \frac{1}{c} \cdot \frac{d[\mathbf{C}]}{dt} = + \frac{1}{d} \cdot \frac{d[\mathbf{D}]}{dt} \quad (\text{Equação 2})$$

As velocidades em termos dos reagentes são negativas (Equação 1), enquanto que as expressas em termos dos produtos apresentam valores positivos (Equação 2). Os coeficientes

a , b , c ou d são chamados fatores de conversão. Isso faz com que a velocidade da reação tenha o mesmo valor absoluto, independentemente da espécie química que é usada para expressá-la (BALL, 2006).

Como a concentração dos reagentes diminui e a concentração dos produtos aumenta com o decorrer do tempo (Figura 4), a velocidade da reação sofrerá variação com o tempo.

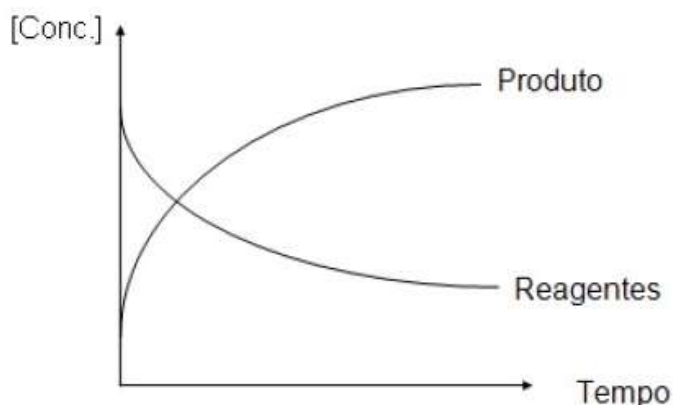


Figura 4. Concentração do produto e dos reagentes em função do tempo de reação (Fonte: BASTOS, 2011).

O acompanhamento da evolução da reação deve ser feito determinando alguma propriedade física ou físico-química do sistema reacional que está relacionada linearmente à concentração de alguma espécie química (átomo, íon, molécula, etc.) presente na reação. Essas propriedades devem ser relativamente fáceis de medir e devem variar significativamente dentro de um intervalo de tempo não muito longo. Como, por exemplo, índice de refração, absorvância, condutividade (térmica ou elétrica), pH, volume, etc. (BASTOS, 2011).

2.2.3 Constante de velocidade e Equação de Arrhenius

Experimentalmente, observa-se que a velocidade da reação é proporcional às concentrações dos reagentes e, às vezes, produtos elevados a algum expoente. Assim, para a Reação 1, a velocidade poderia ser expressa matematicamente como:

$$\text{Velocidade} \propto [A]^m [B]^n \quad (\text{Equação 3})$$

Essa proporcionalidade pode ser transformada em uma igualdade com a adição da constante k :

$$\text{Velocidade} = k [A]^m [B]^n \quad (\text{Equação 4})$$

O parâmetro k é referido como o **coeficiente de velocidade** ou a **constante de velocidade** da reação. Essa constante de velocidade não é propriamente constante, ela simplesmente não é dependente das concentrações dos reagentes e produtos da reação, sendo fortemente dependente da temperatura em quase todos os casos. Ela varia com a presença de um catalisador e, nas reações em fase gasosa, pode ser uma função da pressão total. Em sistemas líquidos, também pode ser função de outros parâmetros, tais como a força iônica e o solvente empregado. Estas últimas produzem, normalmente, menos efeito na constante de velocidade do que a temperatura, com a exceção de solventes supercríticos. Por isso, é estabelecido na maioria das reações laboratoriais e industriais que k depende apenas da temperatura, o que está de acordo com as observações experimentais (BALL, 2006; FOGLER, 2006). A dependência de k com a temperatura é dada pela Equação de Arrhenius.

2.2.4 Equação de Arrhenius

Um dos principais fatores que afetam a velocidade das reações químicas é a temperatura. O químico sueco Svante Arrhenius sugeriu em 1889 uma analogia termodinâmica empregando a Equação de van't Hoff (Equação 5), com a constante de velocidade da reação se relacionando com a temperatura da mesma forma que a constante de equilíbrio.

$$\frac{\partial(\ln K)}{\partial(1/T)} = - \frac{\Delta H_{\text{reação}}}{R} \quad (\text{Equação 5})$$

Onde $\Delta H_{\text{reação}}$ é a entalpia da reação; R a constante dos gases; T é a temperatura absoluta da reação e K a constante de equilíbrio.

Em sua analogia, Arrhenius sugeriu que também haveria um equilíbrio entre as moléculas dos reagentes e uma espécie química de transição com uma energia maior. Dessa forma, integrando e rearranjando a Equação 5, chega-se a chamada Equação de Arrhenius:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{Equação 6})$$

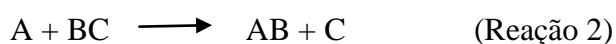
Onde k é a constante de velocidade da reação na temperatura absoluta T e R a constante dos gases. O parâmetro E_a é a **energia de ativação** e representa a diferença energética entre o estado de transição e as espécies reagentes. O parâmetro A provém da constante de integração e é chamado de **constante de Arrhenius** ou **fator pré-exponencial** (BALL, 2006).

Energia de ativação

Se os reagentes são radicais livres, eles reagem imediatamente após colidirem. Geralmente, não há uma energia de ativação nesses casos. Entretanto, para a maioria dos átomos e moléculas em reação, há uma energia de ativação. Isso porque:

1. As moléculas precisam de energia para distorcer ou esticar as suas ligações de modo que elas quebrem e, assim, formar novas ligações.
2. As forças de repulsão estéricas e eletrônicas devem ser superadas à medida que as moléculas reagentes se aproximam uma da outra.

A energia de ativação também pode ser interpretada como uma barreira à transferência de energia cinética para a energia potencial entre as molécula reagentes. Uma maneira de ver essa barreira para uma reação é através do uso das coordenadas de reação. Estas coordenadas denotam a energia potencial do sistema como uma função do progresso da reação à medida que os reagentes passam para um intermediário e, finalmente, para os produtos. Para a Reação 2, o gráfico de coordenadas de reação é mostrado na Figura 5.



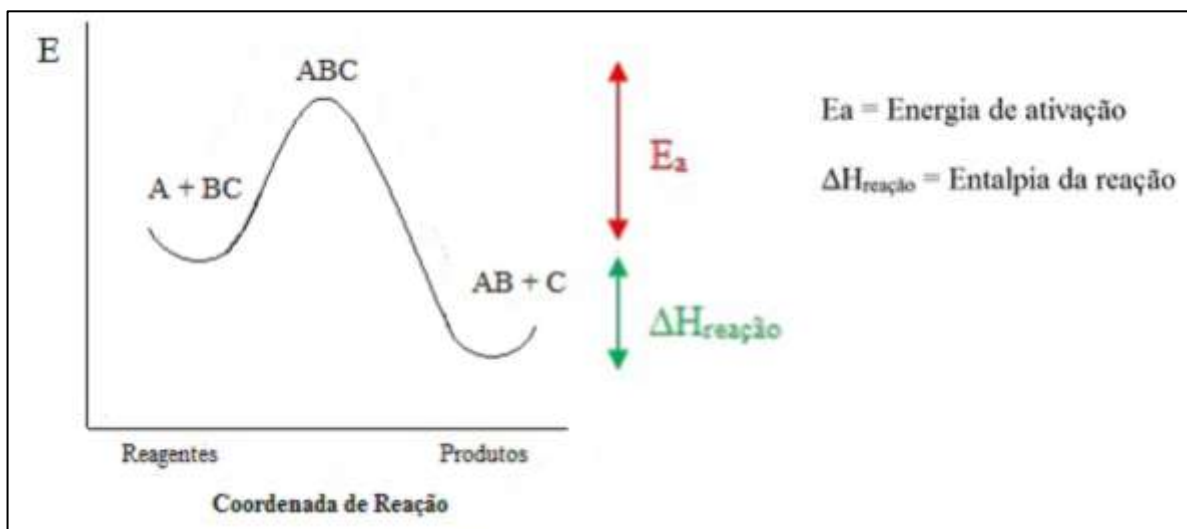


Figura 5. Energia ao longo da reação (Fonte: FOGLER, 2006).

A Figura 5 mostra a energia potencial de três espécies químicas do sistema (A, B e C), bem como o progresso da reação à medida que os reagentes A e BC passam para os produtos AB e C. Inicialmente, A e BC estão distantes e a energia do sistema é apenas a energia da ligação BC. À medida que a reação avança (deslocamento para a direita do eixo x), os reagentes A e BC se aproximam e a ligação BC começa a se enfraquecer. A energia dos reagentes aumenta até o topo da barreira ser atingido. Nesse pico de energia, o estado de transição é atingido e a distância intermolecular entre AB é a mesma que entre BC (isto é, ABC). Com isso, a energia potencial das espécies químicas iniciais é alta. Com a reação prosseguindo, a distância entre A e B diminui, a ligação AB começa a se formar e a distância entre AB e C aumenta, fazendo com que a energia do sistema diminua. Ao final da reação, os produtos AB e C estão distantes e a energia do sistema é a energia da ligação AB.

A energia das moléculas individuais cai dentro de uma distribuição de energia onde algumas moléculas têm mais energia do que outras. Tal distribuição é mostrada na Figura 6, onde $f(E,T)$ é a função de distribuição de energia para as energias cinéticas das moléculas reagentes. Uma fração de moléculas tem uma energia igual ou superior à **energia de ativação** (E_a).

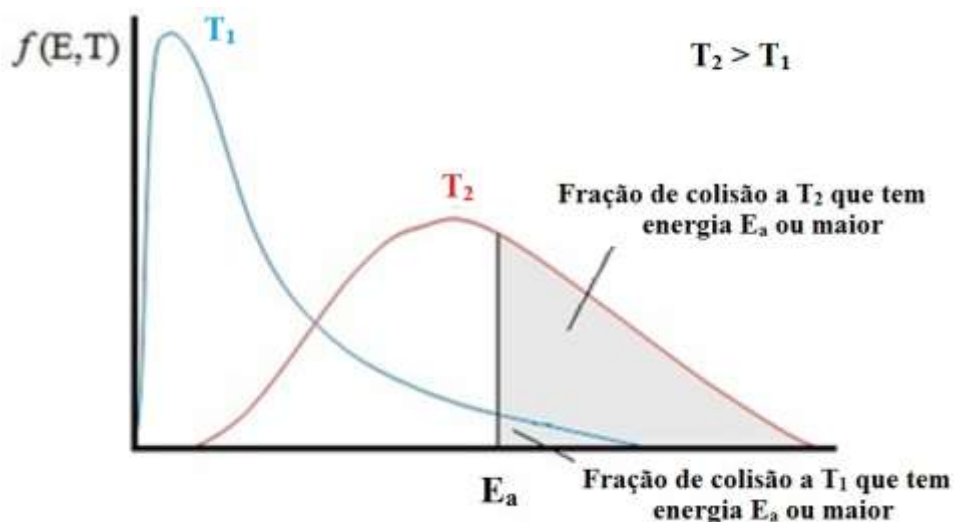


Figura 6. Distribuição de energia das moléculas reagentes em diferentes temperaturas (Adaptado de: Fogler, 2006).

A energia de ativação foi equacionada como uma energia mínima que as moléculas reagentes devem possuir antes da reação ocorrer. A fração destas moléculas que têm uma energia E_a ou maior é mostrada pelas áreas sombreadas na Figura 6. As moléculas na área sombreada têm energia cinética suficiente para fazer com que as ligações se rompam e a reação ocorra. Observa-se que, à medida que a temperatura aumenta, mais moléculas têm energia suficiente para reagir, como observado por um aumento na área sombreada.

A proposta da equação de Arrhenius ainda é a maior na cinética química e mantém sua utilidade até hoje, mais de um século depois (FOGLER, 2006).

A energia de ativação pode ser calculada sem a necessidade do conhecimento do valor do fator pré-exponencial. Aplicando logaritmo na Equação 6, obtém-se a forma linearizada da equação de Arrhenius:

$$\ln k = \ln A + \left(-\frac{E_a}{R}\right) \cdot \frac{1}{T} \quad (\text{Equação 7})$$

Para duas temperaturas distintas, T_1 e T_2 , obtém-se duas versões da Equação 7. Subtraindo uma da outra, chega-se a Equação 8, onde é possível determinar o valor da energia de ativação da reação (BALL, 2006).

$$\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = \left(\frac{E_a}{R}\right) \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (\text{Equação 8})$$

Fator pré-exponencial

Porém, a equação de Arrhenius não é empregada apenas para explicar uma diferença de energia entre os reagentes e o estado de transição. O **fator pré-exponencial** é constante para uma dada reação, ou seja, ele não depende da temperatura e tem um valor que é próprio da reação em si, como a natureza dos reagentes e de suas interações no nível molecular.

A primeira contribuição para o fator pré-exponencial vem do número de moléculas que colidem, que é uma das principais características específicas de uma interação molecular na fase gasosa. O número de colisões a uma dada temperatura pode ser calculado através da teoria cinética (BALL, 2006).

Uma segunda contribuição a esse valor é dada pela orientação molecular das duas espécies reagentes uma em relação à outra e pela fração das colisões que está orientada da forma correta, promovendo o rearranjo de ligações (admitindo que as moléculas possuem energia suficiente, o que é determinado pelo termo exponencial da equação de Arrhenius). Dessa forma, pode-se considerar também o *fator estérico* como uma contribuição ao fator pré-exponencial A (BALL, 2006).

2.2.5 Leis de velocidade e reações de ordem zero

A Equação 4 é chamada de **lei de velocidade**. Os expoentes m e n são chamados de *ordem*. As ordens são, geralmente, valores positivos inteiros e pequenos, mas podem ser números inteiros negativos, nulos e frações. A soma das ordens de todos os termos é chamada de *ordem global* da reação.

Determinação da Lei de velocidade

As leis de velocidade são determinadas experimentalmente. Na maioria das vezes, elas são simples, mas também podem ser complexas. Em todos os casos, elas devem ser determinadas ajustando as condições de concentrações iniciais da reação química, medindo as velocidades iniciais por meio da variação de alguma propriedade (como já citado anteriormente) e deduzindo algebricamente as ordens individuais e o valor numérico da

constante de velocidade k . Essa constante deve ter unidades tais que a velocidade global seja expressa em uma unidade adequada (geralmente, mol s^{-1}) (BALL, 2006).

Se uma reação ocorre em diversas etapas, o caso mais geral é aquele em que todas as etapas têm velocidades com valores mais ou menos próximos. Neste caso geral, a velocidade global da reação é determinada pelas velocidades de todas as etapas. Porém, quando uma das etapas da reação for lenta em comparação às demais, a velocidade da reação será a mesma que a velocidade desta etapa lenta (BASTOS, 2011).

Em casos reais, algum nível de sofisticação matemática e a aplicação de logaritmos podem ser necessários para determinar as ordens na lei de velocidade. (BALL, 2006)

Nas reações com cinética de ordem zero, a concentração dos produtos e reagentes não influenciam a velocidade da reação. Mas existe um outro fator que é o limitante, como, por exemplo, a superfície de contato do catalisador, e k pode ser proporcional à concentração do catalisador (BASTOS, 2011).

Empregando a Reação 1 como exemplo e a Equação 4 como sua lei de velocidade, os coeficientes m e n assumem valores nulos e chega-se a:

$$\text{Velocidade} = k \quad (\text{Equação 9})$$

Como a velocidade também pode ser escrita como:

$$\text{Velocidade} = - \frac{d[A]}{dt} \quad (\text{Equação 10})$$

Igualando as Equações 9 e 10:

$$\frac{d[A]}{dt} = k \quad (\text{Equação 11})$$

Integrando a Equação 11 a partir do tempo inicial t_0 até o tempo t e considerando a concentração inicial $[A]_0$ e a concentração no tempo t como $[A]$, chega-se a Equação 12. Portanto, a variação da concentração de A no decorrer do tempo é linear, como representado na Figura 7.

$$[A] = [A]_0 - kt \quad (\text{Equação 12})$$

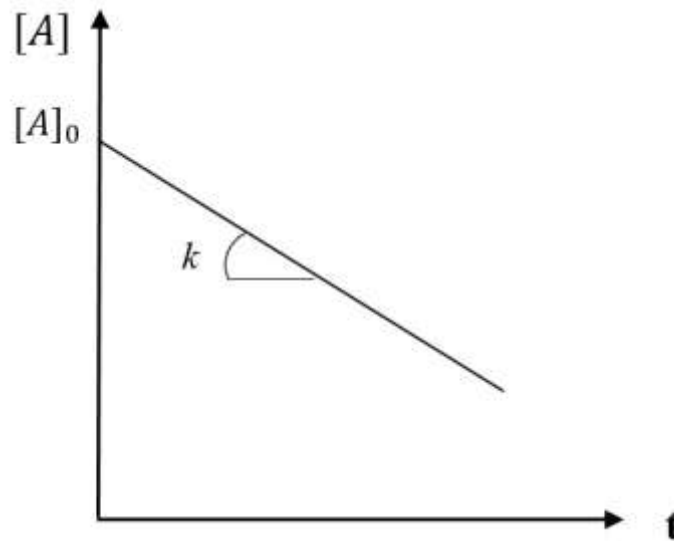


Figura 7. Gráfico da concentração de [A] em função do tempo para uma reação de ordem zero (Fonte: BASTOS, 2011).

2.2.6 Cinética da reação de transesterificação

A respeito da ordem da reação de transesterificação promovida para a síntese do biodiesel, existem muitos trabalhos com diferentes propostas. Darnoko e Cheryan (2000) trataram seus dados com uma cinética de pseudo-segunda ordem para o estágio inicial da reação e de primeira ordem ou ordem zero para o restante da reação. Já o trabalho de Shahbazi *et al.* (2012) encontrou a cinética de segunda ordem como a melhor adequação aos seus dados experimentais. Richard *et al.* (2013) considerou que, na síntese de biodiesel a partir do óleo de girassol, a reação segue uma ordem global de terceira ordem, sendo uma ordem para o óleo, uma para o etanol e uma para o catalisador.

A velocidade da reação de transesterificação seria controlada pela primeira etapa, na qual ocorre a transesterificação do triglicerídeo em diglicerídeo. As extensas cadeias protegem o carbono da carbonila do ataque nucleofílico do íon metóxido. Superado esse obstáculo, as duas etapas seguintes ocorreriam rapidamente (TUBINO *et al.*, 2014).

Tubino *et al.* (2014) comparou o uso de duas ordens de reação para a transesterificação do óleo de soja. A ordem zero seria devido ao fato da reação não ser propriamente homogênea e ocorrer apenas na interface metanol/óleo. E uma pseudo-primeira ordem seria devido ao fato da concentração de metanol ser suficientemente alta para ser considerada constante ao longo da reação. Devido ao melhor ajuste das curvas, os autores

concluíram que a reação seguiria o modelo cinético de ordem zero, descrito pela Equação 13 (que é uma variação da Equação 12):

$$\frac{[\text{TG}]_{t'}}{[\text{TG}]_0} = -k_{obs}t' + 1 \quad (\text{Equação 13})$$

onde: k_{obs} é a constante de velocidade observada e $[\text{TG}]_0$ e $[\text{TG}]_{t'}$ são as concentrações de triglicerídeo em $t' = 0$ e em um determinado tempo t' , respectivamente.

2.3 Catálise Alcalina Homogênea

Apesar de apresentarem algumas desvantagens, tais como necessidade de purificação da matéria-prima, uso de grande quantidade de água na purificação do produto e perdas no rendimento por formação de sabão, os catalisadores alcalinos homogêneos continuam sendo os mais utilizados nas reações de transesterificações por terem o menor preço e apresentarem maiores velocidades de reação (ATADASHI *et al.*, 2013).

2.3.1 Mecanismo da reação de transesterificação de triglicerídeos

A síntese do biodiesel ocorre por meio de três reações consecutivas que estão esquematizadas na Figura 8. Em cada uma das reações mostradas na Figura 8, o íon alcóxido formado pela reação do álcool com o hidróxido alcalino (Figura 9, etapas a e b) ou apenas proveniente da dissociação do alcóxido alcalino (Figura 9, etapa c) atua como nucleófilo reagindo com o carbono da carbonila do triglicerídeo, formando um intermediário tetraédrico. Então um íon glicerato é eliminado, formando um alquil éster (biodiesel). Posteriormente, o glicerato reage com uma molécula de álcool, que está em excesso, regenerando o íon alcóxido, recomeçando o ciclo. O mecanismo acima está representado na Figura 10, usando como exemplo o KOH como catalisador e o metanol como álcool. Ao final da terceira reação consecutiva, obtém-se a molécula de glicerol.

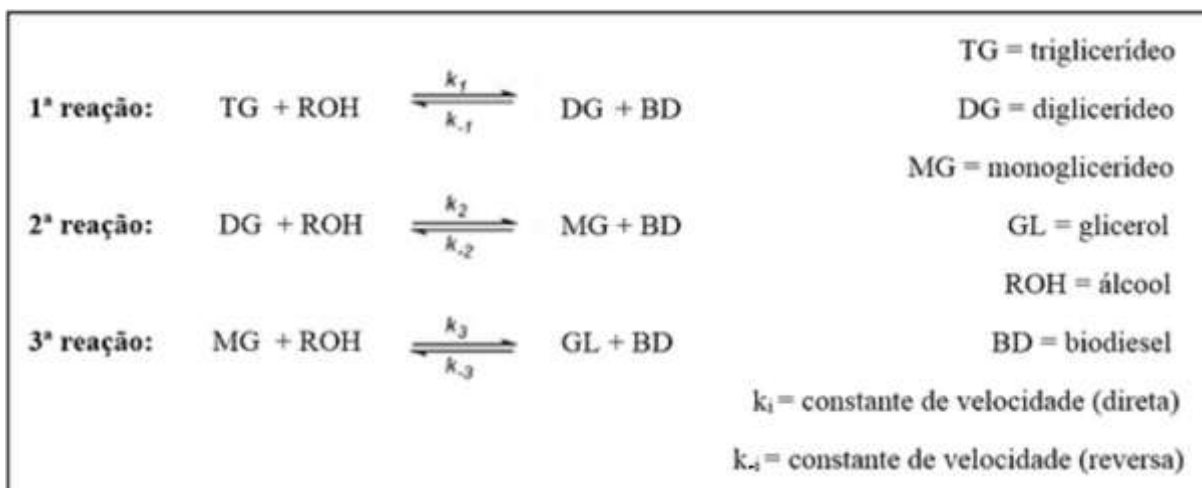


Figura 8. Esquema representativo da sequência das três reações da transesterificação de um triglicerídeo com um álcool (Adaptado de TUBINO *et al.*, 2014).

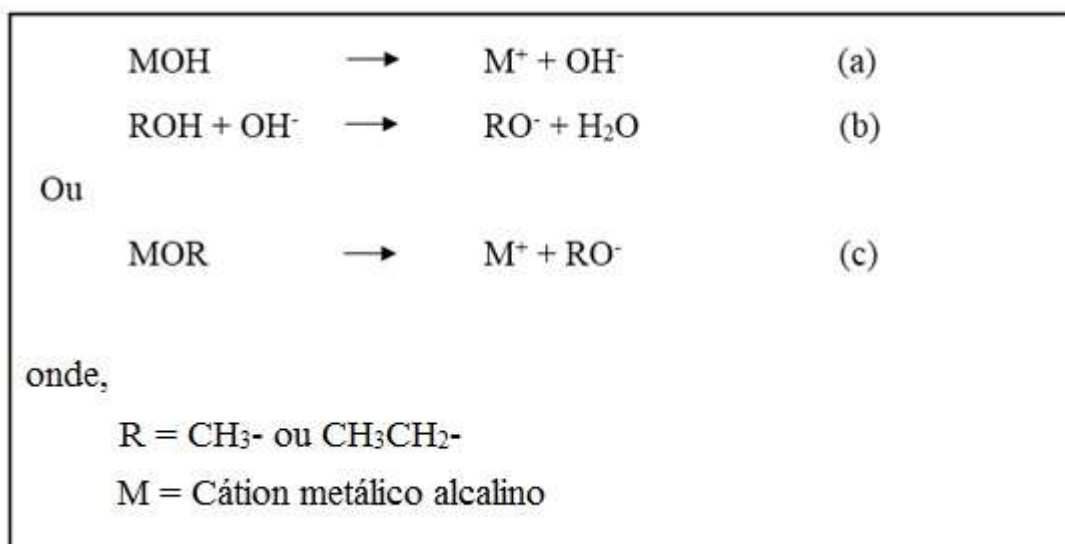


Figura 9. Formação do íon metóxido na catálise alcalina (Adaptado de TUBINO *et al.*, 2016).

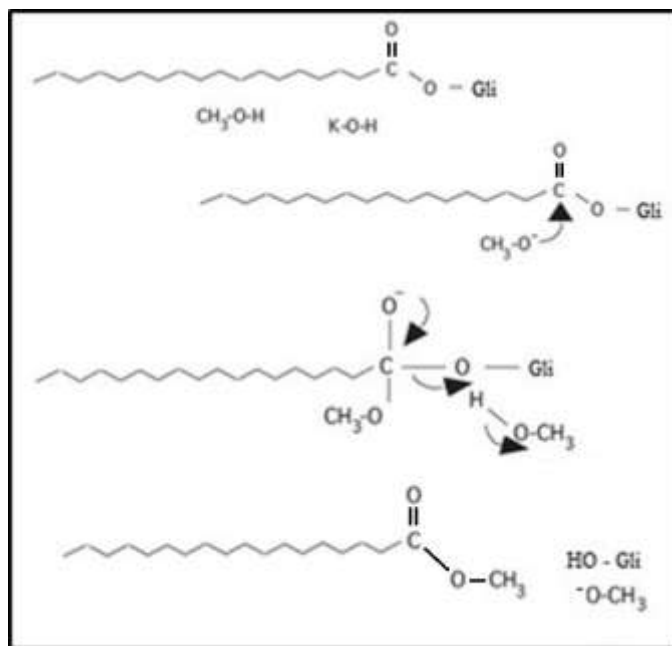


Figura 10. Mecanismo da reação de transesterificação sob catálise básica (Fonte: ATADASHI *et al.*, 2013).

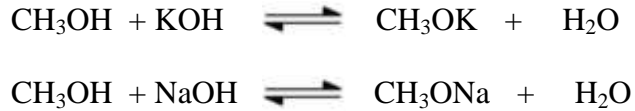
2.3.2 Aditivos em reações de transesterificação de triglicerídeos

Na literatura, não há muitos estudos sobre o efeito de aditivos, principalmente sais alcalinos, na reação de transesterificação de triglicerídeos. A forma como um determinado sal ou íon pode afetar a velocidade da reação, no rendimento final ou até mesmo no tempo de separação das fases após a reação requer mais investigações.

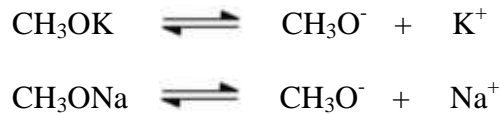
Porém, alguns trabalhos comparam a eficiência dos catalisadores utilizados com os mesmos cátions metálicos. Singh *et al.* (2006) e Vicente *et al.* (2004) compararam os rendimentos quando da utilização de quatro catalisadores: NaOH, KOH, CH₃OK e CH₃ONa. Ambos concluíram que os metóxidos atingem um rendimento maior que os hidróxidos e que o KOH foi mais eficiente do que o NaOH. Contudo, no trabalho de Singh *et al.* (2006) o metóxido de potássio obteve uma ligeira vantagem em relação ao metóxido de sódio no que diz respeito ao rendimento final, ao contrário do estudo realizado por Vicente *et al.* (2004). O trabalho realizado pelos autores empregaram condições reacionais e matérias-primas diferentes entre si, o que poderia ter afetado o resultado final, dificultando a interpretação do efeito dos íons Na⁺ e K⁺ influenciarem ou não a reação.

Tubino *et al.* (2016) estudaram os mesmos quatro catalisadores – NaOH, KOH, CH₃ONa e CH₃OK –, porém fizeram uma abordagem cinética, comparando as taxas de reação

em diferentes temperaturas para cada catalisador. Em todos os casos, os catalisadores com o íon potássio (CH₃OK e KOH) apresentaram constantes de velocidade maiores em relação aos seus semelhantes sódicos (CH₃ONa e NaOH). Segundo os autores, em solução metanólica, os hidróxidos participam dos seguintes equilíbrios:



Esses dois equilíbrios são seguidos por outros dois equilíbrios, que são os mesmos para os casos dos metóxidos alcalinos, quando usados como catalisadores:



Os autores explicaram os melhores resultados dos catalisadores com o íon K⁺ pela teoria formulada por Eisenman e pelos pares iônicos formados em solução de metanol. A teoria de Eisenman descreve a diferença de energia livre de Gibbs envolvida na interação entre dois cátions diferentes com o mesmo ânion em solução. Tubino *et al.* (2016) descrevem que “a diferença de energia livre para a interação de um ânion em solução com um cátion, comparado com a interação entre o mesmo ânion e um cátion diferente sob as mesmas condições, produz um efeito de rede quando os efeitos de solvatação e eletrostático são considerados”. As diferenças de energia livre entre as interações dos cátions Na⁺ e K⁺ (provenientes da dissociação dos pares iônicos) com o íon metóxido e com o estado de transição são dadas pelas Eq. 14 e 15, respectivamente, e mostradas na Figura 11:

$$\Delta G_{\text{Na}^+/\text{K}^+} = \frac{e^2}{(r_{\text{CH}_3\text{O}^-} + r_{\text{K}^+})} - \frac{e^2}{(r_{\text{CH}_3\text{O}^-} + r_{\text{Na}^+})} - (\Delta G_{\text{K}^+}^S - \Delta G_{\text{Na}^+}^S) \quad (\text{Equação 14})$$

$$\Delta G_{\text{Na}^+/\text{K}^+}^\ddagger = \frac{e^2}{(r_{\text{TS}^-} + r_{\text{K}^+})} - \frac{e^2}{(r_{\text{TS}^-} + r_{\text{Na}^+})} - (\Delta G_{\text{K}^+}^S - \Delta G_{\text{Na}^+}^S) \quad (\text{Equação 15})$$

onde,

e – carga do elétron;

$r_{CH_3O^-}$ – raio aniônico do íon metóxido;

r_{K^+} – raio do íon potássio;

r_{Na^+} – raio do íon sódio;

r_{TS^-} – raio aniônico do estado de transição;

$\Delta G_{K^+}^S$ – energia livre de solvatação do íon potássio;

$\Delta G_{Na^+}^S$ – energia livre de solvatação do íon sódio.

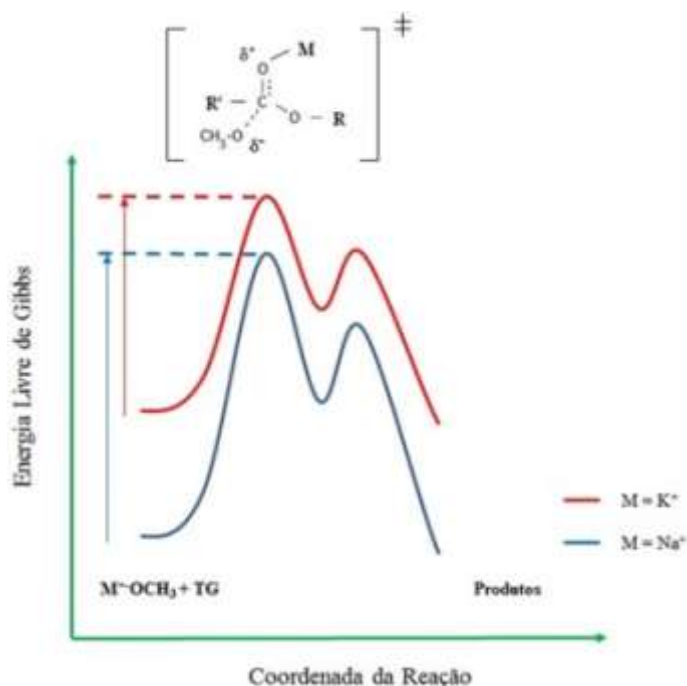


Figura 11. Esquema das diferenças de energia entre os reagentes na transesterificação dos triglicerídeos quando no estado fundamental e no complexo ativado (Adaptado de Rocha Jr., 2013).

Em resumo, o melhor resultado do íon K^+ é devido à maior energia livre de Gibbs do par iônico CH_3OK e o menor aumento de energia para alcançar o estado de transição do que a reação com o íon Na^+ presente. No início, o par iônico CH_3OK tem energia livre maior que o par iônico CH_3ONa , devido ao íon sódio ser menor. Esta diferença tem grande dependência do tamanho do raio catiônico, pois a carga no íon metóxido está localizada no oxigênio. Na

estrutura do estado de transição, contudo, esses cátions metálicos (K^+ e Na^+) ficam rodeados por três átomos de oxigênios parcialmente carregados (ou seja, a carga está distribuída) de modo que o raio aniônico é grande o suficiente para começar a suprimir a contribuição do raio catiônico nos termos no denominador da equação 15. Com isso, a diferença de energia entre as estruturas do estado de transição formado com o íon K^+ e Na^+ são menores, o que aumenta a energia de ativação para os catalisadores com o sódio.

Esipovich *et al.* (2014) realizaram um extenso estudo sobre a transesterificação de óleo de soja e analisaram a influência de sais de potássio – KCl, KF, KI, KBr e KNO_3 – no rendimento quando CaO é empregado como catalisador (Figura 12). Em todos os casos as taxas de conversão foram melhores em comparação ao uso do CaO sem aditivo. É importante acrescentar que os sais foram adicionados na mistura reacional e não em uma impregnação no catalisador (CaO) como realizado em outros estudos. Porém, os autores não explicaram o porquê desse comportamento nem sugeriram uma hipótese para o efeito observado.

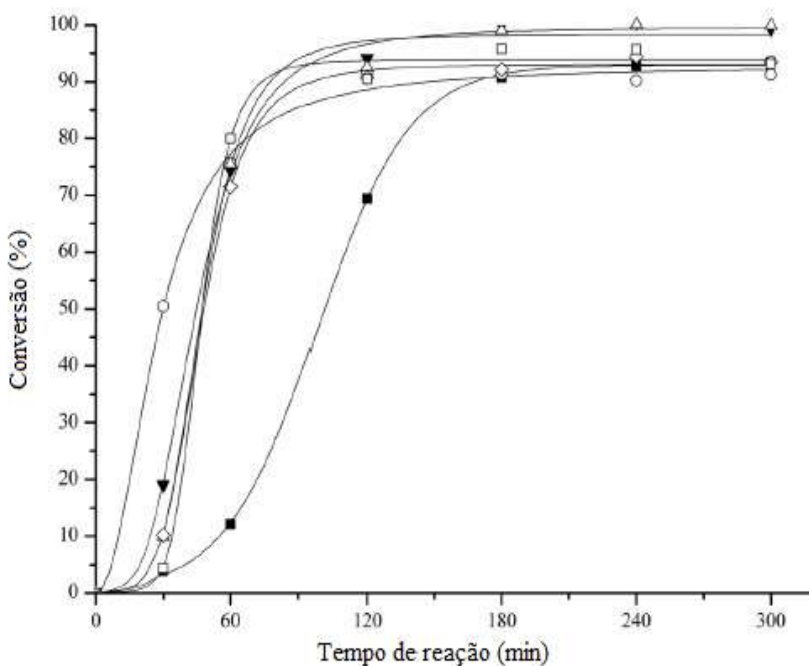


Figura 12. Influência de sais de potássio adicionados ao óxido de cálcio na transesterificação do óleo de soja. Condições: razão molar metanol/óleo 9:1; temperatura de reação: 60 °C. (■) CaO; (□) CaO com KNO_3 ; (○) CaO com KF; (▼) CaO com KCl; (△) CaO com KBr; (◇) CaO com KI (Fonte: ESIPOVICH *et al.*, 2014).

2.4 Refratometria

2.4.1 Introdução

A refratometria se baseia na medida do índice de refração. Refração é a mudança na direção de uma onda eletromagnética ao atravessar a fronteira entre dois meios com diferentes índices de refração. Quando esse fenômeno ocorre, a velocidade de propagação e o comprimento de onda são modificados, mantendo uma proporção direta: a frequência.

Quando um feixe de radiação eletromagnética atravessa um meio transparente (Figura 13), ocorre a interação entre o vetor elétrico da radiação e os elétrons do meio material. Por isso a velocidade do feixe de luz em um meio material é sempre menor do que no vácuo.

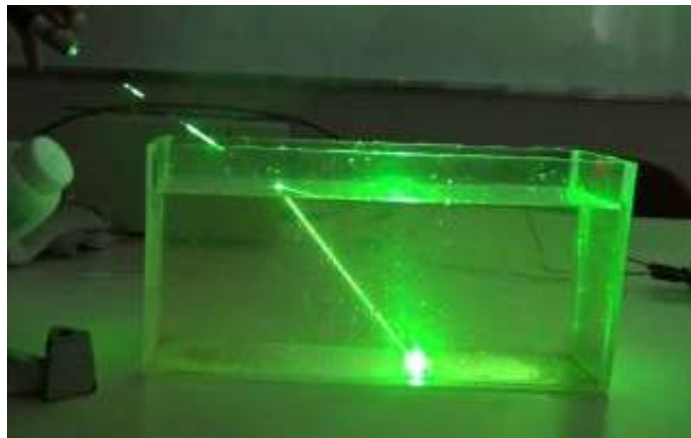


Figura 13. Fenômeno da refração (Fonte: www.youtube.com).

O índice de refração n de um meio é dado por:

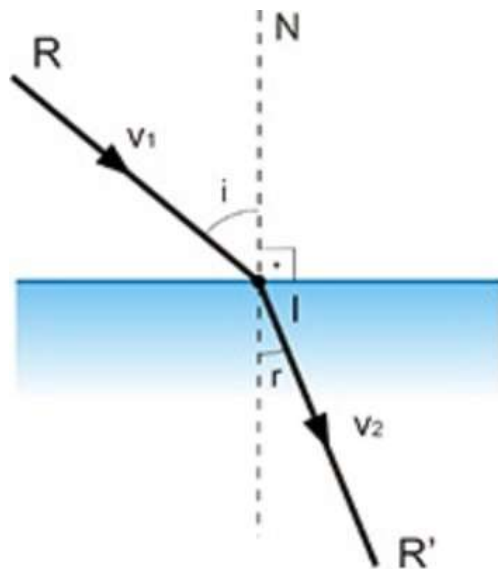
$$n = \frac{c}{v} \quad (\text{Equação 16})$$

Onde,

c = velocidade da luz no vácuo: $299.792.458 \text{ m s}^{-1}$;

v = velocidade da luz no meio.

Na refração, um raio incidente **R** atravessa a interface de dois meios com índices de refração distintos, o raio refratado **R'** e a reta normal **N** (perpendicular à interface dos meios) pertencem a um mesmo plano (Figura 14) (SERWAY, 2012).



- R** = raio incidente
- R'** = raio refratado
- N** = reta normal
- i** = ângulo de incidência
- r** = ângulo de refração

Figura 14. Representação do fenômeno da refração (Fonte: osfundamentosdafisica.blogspot.com.br).

A refração ocorre simultaneamente com a reflexão. Na Figura 15, são representados o raio incidente (1), o raio refletido (2) e o raio refratado (3).

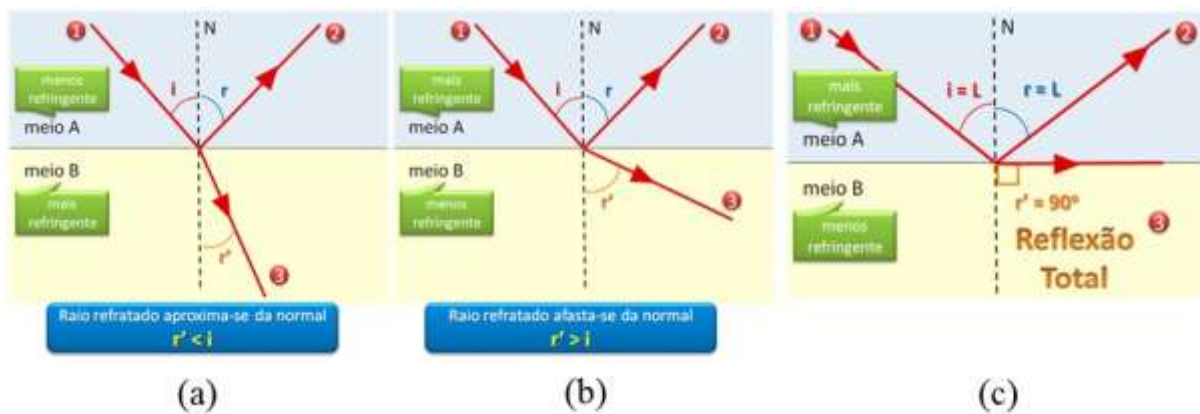


Figura 15. Influência do índice de refração e do ângulo de incidência no raio refratado (Fonte: fisicanaveia.blogosfera.uol.com.br).

A refração pode ocorrer de duas maneiras em relação ao raio refratado: ele se aproxima ou se afasta da reta normal. Isto está relacionado diretamente com os índices de refração dos diferentes meios. Se o primeiro meio tiver o índice de refração menor que o segundo, o raio refratado se aproxima da reta normal (Figura 15a). Se o índice de refração do primeiro meio for maior, o raio refratado se aproxima da interface entre os meios (Figura 15b). Nesse segundo caso, pode ocorrer o fenômeno da reflexão total (Figura 15c), onde o raio incidente atinge um valor limite chamado de ângulo crítico ou ângulo limite. Após esse ângulo, toda a luz será refletida e o ângulo de refração assume o valor de 90° . Os refratômetros digitais utilizam a reflexão total para a medição do índice de refração.

2.4.2 Lei de Snell-Descartes

A Lei de Snell-Descartes diz que, em uma refração, o produto do índice de refração do meio no qual ele se propaga pelo seno do ângulo que o raio luminoso faz com a reta normal é uma constante. Ou seja, os senos dos ângulos de incidência e refração são diretamente proporcionais às velocidades da onda nos respectivos meios (SERWAY, 2012).

Se um raio de luz parte do meio 1 e, depois, atravessa para o meio 2, pela definição do índice de refração:

$$n_1 = \frac{c}{v_1} \quad (\text{Equação 17})$$

$$n_2 = \frac{c}{v_2} \quad (\text{Equação 18})$$

Igualando as Equações 17 e 18:

$$n_1 v_1 = n_2 v_2 \quad (\text{Equação 19})$$

Substituindo as velocidades pelos senos, seguindo a Lei de Snell-Descartes:

$$n_1 \text{sen}(i) = n_2 \text{sen}(r) \quad (\text{Equação 20})$$

Onde,

i é o ângulo de incidência;

r é o ângulo de refração;

n_1 e n_2 são os índices de refração dos meios 1 e 2, respectivamente;

v_1 e v_2 são as velocidades da luz nos meios 1 e 2, respectivamente.

2.4.3 Refratômetros Analógicos

Na maioria das vezes, o valor do índice de refração não é importante para o analista, mas sim o que ele representa. A água pura a 25 °C possui um índice de refração de 1,3330, mas com a adição de açúcares, sais, proteínas, entre outros solutos, esse índice varia linearmente de acordo com a concentração destas substâncias. Essa concentração, geralmente, é o valor de interesse.

Os refratômetros podem ser de bancada ou portáteis (Figura 16). Os refratômetros de bancada fornecem um maior número de escalas (índice de refração, grau BRIX, salinidade etc.), uma maior amplitude dessas escalas e uma precisão maior. Os portáteis, geralmente, possuem apenas uma escala de medição, por exemplo: salinidade/densidade, grau BRIX (concentração de sacarose) de 0-30% ou de 30-70% e etc.



Figura 16. Refratômetros analógicos: (a) de bancada e (b) portátil (Fonte: www.medicaexpo.com).

Os componentes de um refratômetro analógico portátil é mostrado na Figura 17, o seu funcionamento é análogo ao do refratômetro analógico de bancada. A amostra de fluido é colocada na superfície de um prisma e a luz natural, que passa através dele, sofre um desvio.

O refratômetro focaliza essa luz desviada em uma pequena escala interna. A escala é ampliada pelas lentes oculares para que seja facilmente visível.

Toda a parte óptica é suportada por uma tira de metal, que move as lentes em resposta às mudanças de temperatura, garantindo que as leituras sejam precisas independentemente da temperatura.

A linha divisória entre a parte iluminada e a escura é a região para ler a escala (Figura 18). A calibração é realizada girando o parafuso de calibração, que eleva ou abaixa o retículo (a escala) em relação ao caminho da luz. (Fonte: www.refractometersales.com)

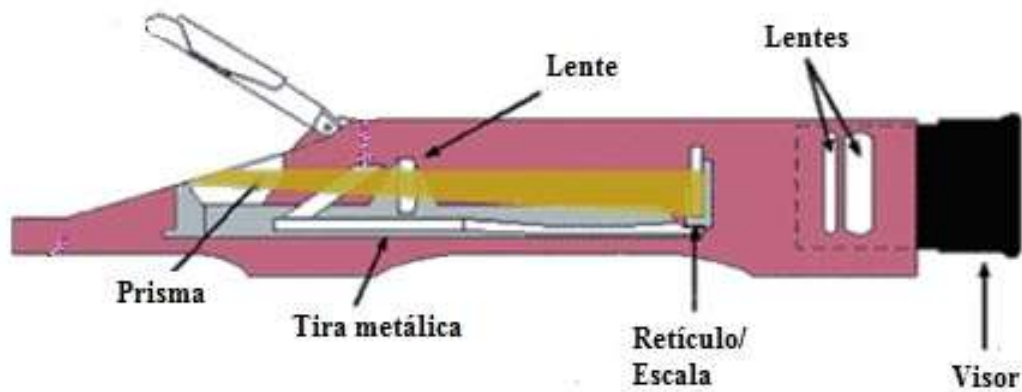


Figura 17. Componentes de um refratômetro analógico (Fonte: www.refractometersales.com).

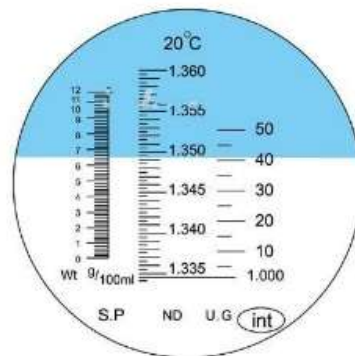


Figura 18. Escala de leitura de um refratômetro analógico (Fonte: www.finewinegiftstore.com).

2.4.3 Refratômetros Digitais

Os refratômetros digitais também podem ser de bancada (Figura 19a) ou portáteis (Figura 19b e 19c). Os portáteis podem ser mais simples e possuírem apenas uma escala (19b) ou serem mais modernos e terem várias funções (19c).



Figura 19. Modelos de refratômetros digitais: (a) de bancada e (b) e (c) portáteis (Fonte: www.directindustry.com).

Na Figura 20, o esquema dos componentes dos refratômetros digitais é mostrado. A luz de um LED (1) atravessa um prisma (2) com um índice de refração elevado (normalmente vidro ou safira artificial) até a amostra (3).

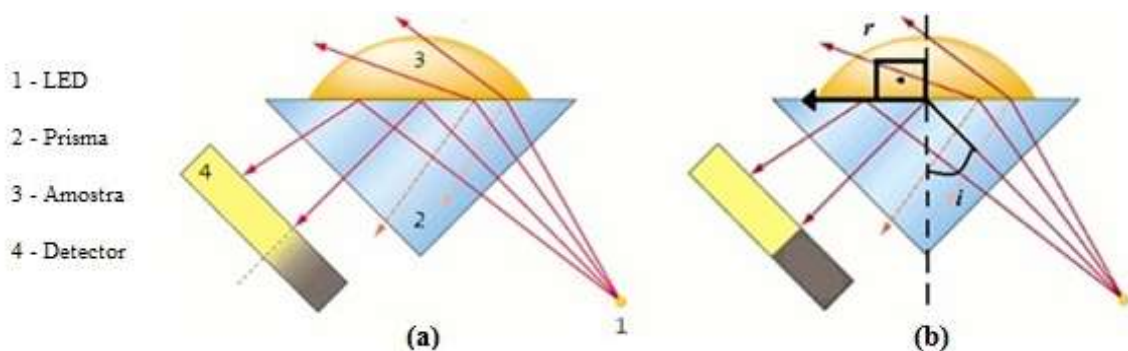


Figura 20. Esquema do funcionamento de um refratômetro digital (Fonte: www.gpsil.com).

Quando o ângulo de incidência i excede um certo valor (ângulo crítico), a luz é totalmente refletida na interface prisma/amostra e o raio refratado tem ângulo de refração r de 90° (Figura 20b). A luz refletida é detectada por um sensor (4). Quanto menor o ângulo crítico maior a superfície iluminada do sensor. Assim, o ângulo crítico é calculado utilizando a relação do comprimento da região iluminada e da região escura no detector (www.gpsil.com).

Empregando a Lei de Snell-Descartes e conhecendo o índice de refração do prisma, calcula-se o índice de refração da amostra.

Pela Lei de Snell-Descartes:

$$\begin{aligned}n_{prisma} \operatorname{sen}(i) &= n_{amostra} \operatorname{sen}(r) \\n_{prisma} \operatorname{sen}(\theta_c) &= n_{amostra} \operatorname{sen}(90^\circ) \\n_{amostra} &= n_{prisma} \operatorname{sen}(\theta_c)\end{aligned}\quad (\text{Equação 21})$$

onde θ_c é o ângulo crítico.

2.4.4 Medidas do Índice de Refração para o Monitoramento da Síntese do Biodiesel

A correlação linear entre o índice de refração e o teor de metil ésteres tem sido observada por diferentes autores e surgido como proposta para o monitoramento da síntese do biodiesel pelas medidas de índice de refração *on-line* (TUBINO *et al.*, 2014).

Xie e Li (2006) estudaram o índice de refração na transesterificação do óleo de soja. Eles usaram amostras coletadas em diferentes tempos de reação e determinaram as conversões por RMN ^1H . Depois de lavadas com solução saturada de NaCl para garantir a completa remoção de glicerol, essas amostras tiveram os índices de refração aferidos e correlacionados com as conversões (Figura 21).

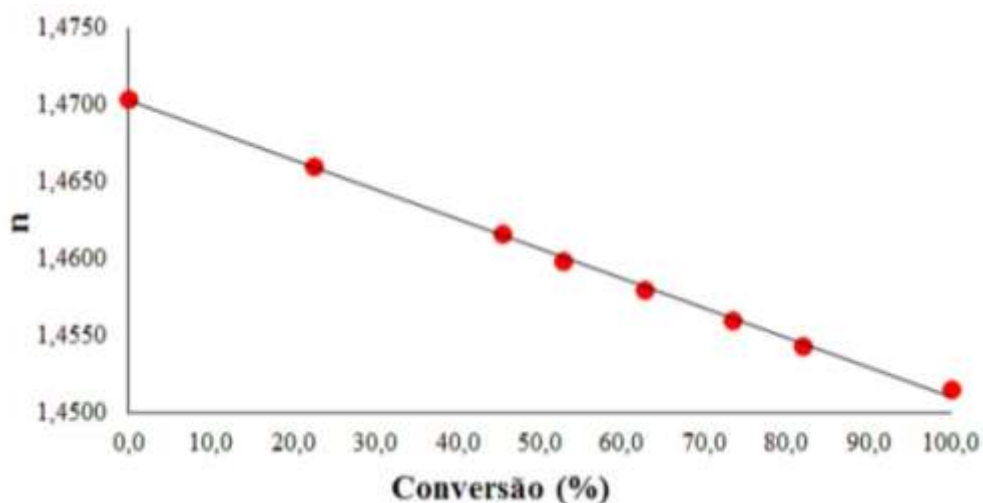


Figura 21. Relação entre o índice de refração do produto e a conversão (Fonte: XIE E LI, 2006).

Ghanei *et al.* (2011) prepararam as amostras misturando biodiesel puro e óleo de girassol em diferentes proporções e obtiveram os índices de refração (Figura 22). As conversões foram determinadas utilizando cromatografia gasosa.

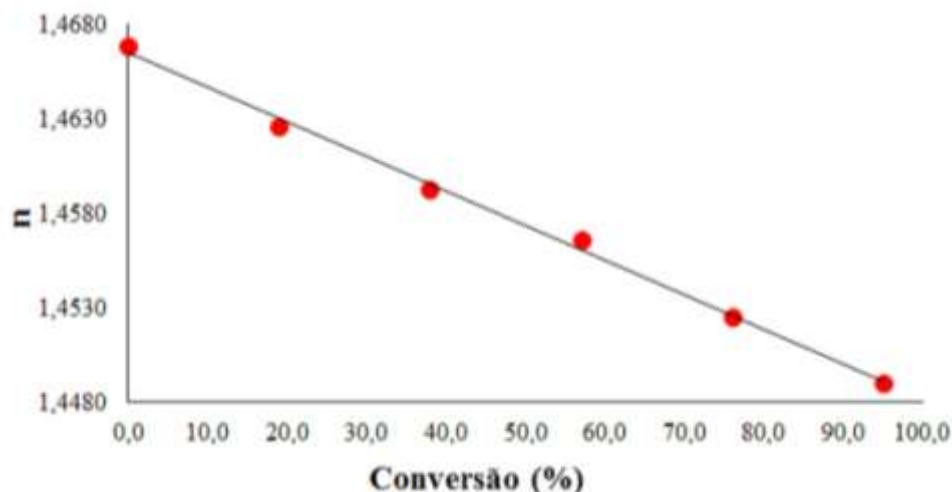


Figura 22. Gráfico do índice de refração *versus* e a conversão (GHANEI *et al.*, 2011).

As curvas de índice de refração construídas nos trabalhos citados anteriormente – XIE e LI (2006) e GHANEI *et al.* (2011) – não empregaram o metanol nem o glicerol nas misturas usadas para o preparo dos padrões, o que poderia ocasionar algum desvio na linearidade nos casos em que os monitoramentos sejam diretamente na mistura reacional, sem qualquer pré-tratamento.

Zabala *et al.* (2013) realizaram um estudo da síntese do biodiesel com monitoramento *on-line*, empregando o índice de refração e a velocidade do som (Figura 23). Um refratômetro digital (refratômetro de processo *on-line* PIOX R400) foi utilizado para medir os índices de refração em um sistema de recirculação da mistura reacional. Nesse sistema, a cela do refratômetro foi colocada dentro de uma câmara de 5 cm de diâmetro e 3 cm de altura, para onde a mistura reacional foi bombeada. Porém, esse método não funcionou devido às instabilidades de escoamento na câmara onde o refratômetro foi colocado. Na medição da velocidade de propagação do som, um sensor de ultrassom de baixa intensidade (PIOX[®] S, 0,8 W cm⁻², de frequência de 2 MHz) foi usado para realizar medições instantâneas e contínuas da propagação da velocidade do som (u_s). O sensor de ultrassom foi colocado dentro do reator – em contato com a mistura reacional – e registrou a velocidade do som e a temperatura em intervalos de tempo de 2s. O sensor era composto por dois transdutores que atuaram como emissor e receptor, respectivamente. A velocidade do som foi calculada

levando em conta a distância entre os transdutores e o tempo em que uma onda de som necessita para atravessar o meio reacional a partir do emissor para o receptor.

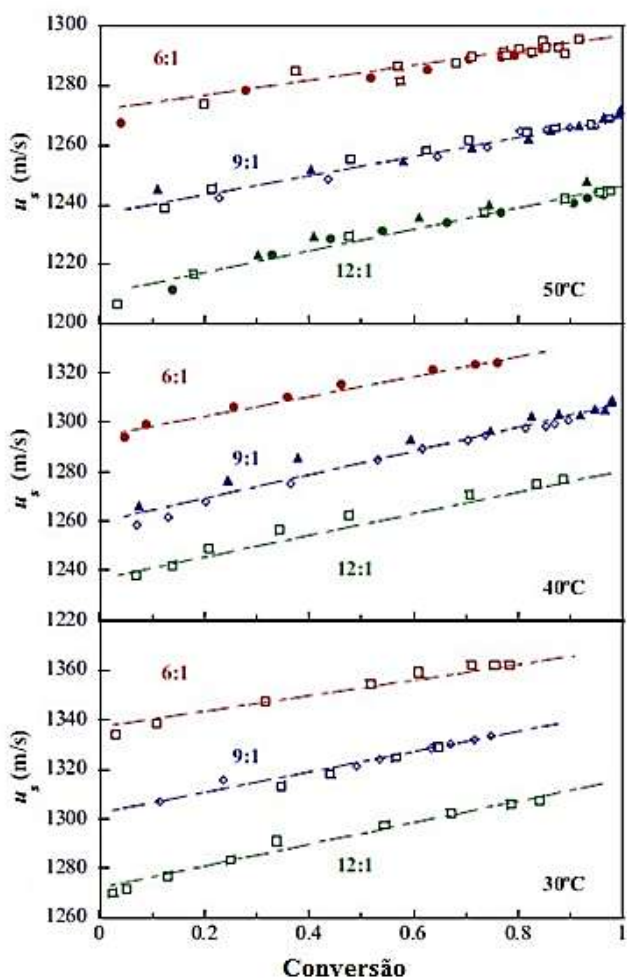


Figura 23. Evolução da velocidade de propagação do som (u_s) com a conversão em reações de transesterificação efetuada a 30, 40 e 50 °C; razões molares metanol/óleo de 6:1, 9:1 e 12:1; concentrações de catalisador de 0,10% (●), 0,15% (◇), 0,20% (□) e 0,30% em m/m (▲) (Fonte: ZABALA *et al.*, 2013).

Tubino *et al.* (2014) realizaram um estudo do monitoramento *on-line* da síntese de biodiesel empregando o índice de refração em um sistema de fluxo contínuo. Neste trabalho, a mistura reacional foi bombeada para dois separadores de fases em série: um para retirar bolhas e o outro para separar o glicerol do biodiesel. Logo em seguida, o biodiesel foi bombeado para cela de medição do refratômetro digital (Mettler, modelo Refracto[®] 30GS) e transferida de volta para o meio reacional. O glicerol e as bolhas separadas anteriormente também foram devolvidos para o meio reacional. Estudos cinéticos foram realizados e a eficácia do método de monitoramento *on-line* empregando o índice de refração comprovada.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Avaliar o efeito da adição de sais de metais alcalinos na cinética da metanólise do óleo de soja, em meio básico, promovida para a síntese do biodiesel, em diferentes temperaturas e velocidades de agitação da mistura reacional.

3.2 Objetivos Específicos

- Construir uma curva de conversão *versus* índice de refração com os todos componentes (óleo de soja, metanol, biodiesel e glicerol) presentes na mistura reacional;
- Determinar os índices de refração inicial e final da mistura reacional correspondente à etapa de metanólise;
- Monitorar a síntese de biodiesel metílico nas temperaturas de 40,0, 50,0 e 60,0 °C e sob agitação de 400 e 800 rpm, empregando os sais CH_3COOK , CH_3COONa , KI , KBr , KCl e NaCl como aditivos;
- Determinar as constantes de velocidade das metanólises promovidas nas condições reacionais consideradas;
- Propor mecanismos para justificar o efeito dos aditivos estudados.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais e Reagentes

O biodiesel utilizado para a construção da curva de índice de refração *versus* conversão foi sintetizado empregando óleo de soja, metanol (*Isofar*, 98%) e KOH (*Vetec*, em pó, 88%).

Para o preparo dos padrões das mistura reacional com diferentes conversões foram empregados metanol (*Vetec*, 99,5%), glicerol (*Sigma-Aldrich*, 99,5%), o biodiesel preparado e óleo de soja.

Nas reações de transesterificação monitoradas pelo índice de refração foram empregados óleo de soja, metanol (*Neon*, 99,8%), CH_3ONa (*Vetec*, 30% em metanol) e os seguintes aditivos foram testados: acetato de sódio (*Sigma-Aldrich*, 99,0%), acetato de potássio (*Sigma-Aldrich*, 99,0%), iodeto de potássio (*Sigma-Aldrich*, 99,0%), brometo de potássio (*Vetec*, 99,0%), cloreto de potássio (*Vetec*, 99,0%) e cloreto de sódio (*Vetec*, 99,0%).

O sistema empregado no monitoramento da síntese do biodiesel foi constituído de um balão de fundo redondo de 250 mL, um refratômetro digital modelo Refracto[®] 30GS, um banho termostatzado TECNAL TE-184 ($\pm 0,1^\circ\text{C}$), uma bomba peristáltica GOLANDER BT100F, um agitador mecânico FISATOM 713D com um bastão de vidro com a ponta adaptada com quatro hélices de 5 mm x 5 mm e mangueiras de silicone (Figura 24).

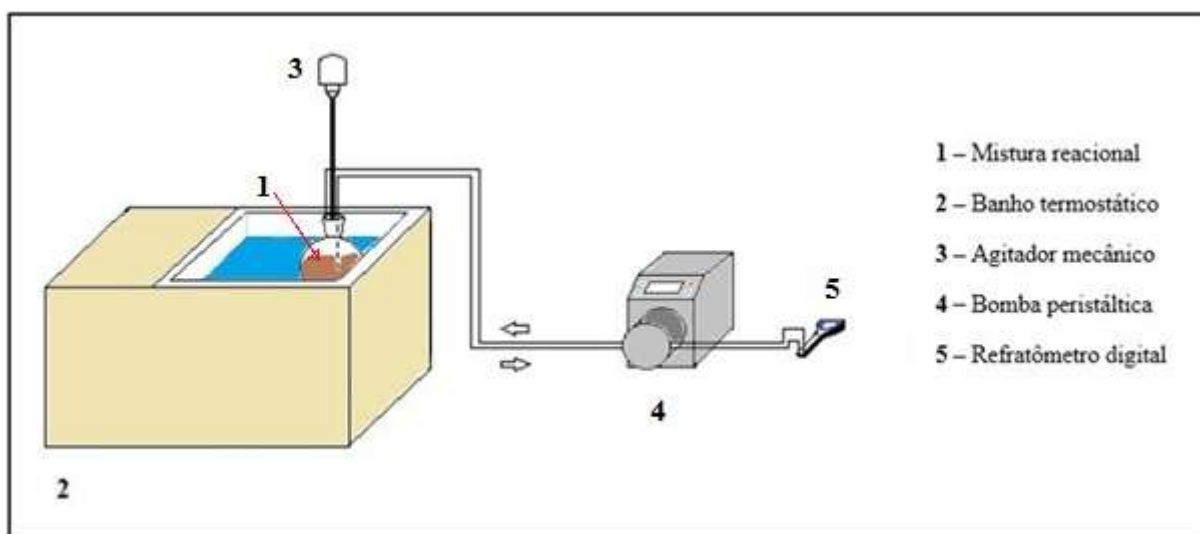


Figura 24. Sistema empregado no monitoramento da síntese de biodiesel.

4.2 Síntese do Biodiesel

Inicialmente, 2,0 g de KOH foram dissolvidos em 60,0 g de metanol e transferidos para um balão de fundo redondo de 1 L contendo 300,0 g de óleo de soja. A razão molar óleo:metanol:catalisador empregada foi de 1,0:5,5:0,092, conforme estudo de otimização realizado por Fröhner *et al.* (2007). O balão foi aquecido a 60,0 °C em banho-maria, empregando uma chapa de aquecimento com agitação magnética por 1h.

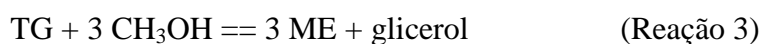
Posteriormente, a mistura foi transferida para um funil de separação e deixada em repouso por 30 minutos. A fase do glicerol (mais densa) foi descartada e a fase do biodiesel foi colocada para reagir, nas mesmas condições, por mais 1h com 0,5 g de KOH.

O produto foi colocado, novamente, em funil de separação e deixado em repouso até a fase mais densa decantar por 30 minutos. O biodiesel obtido foi lavado com seis porções de 250 mL de água destilada.

4.3 Construção da Curva de Índice de Refração *versus* Conversão

Para avaliar a correlação entre o índice de refração e a composição da mistura reacional, foram preparados padrões de diferentes composições dos reagentes e produtos da metanólise do óleo de soja (considerando as proporções estequiométricas e o balanço de massa desta reação). Apenas o catalisador foi desconsiderado, pois a composição do sistema iria se alterar.

Foram preparadas 11 misturas (padrões) em triplicata contendo diferentes proporções de óleo de soja, biodiesel, metanol e glicerol. Estes padrões foram preparados de modo a simular a composição da mistura reacional em diferentes pontos ao longo da reação de transesterificação de 10 g de óleo de soja com 1,98 g de metanol (razão molar metanol:óleo = 5,5:1), considerando a reação



onde: TG é o triglicerídeo e ME é o metil éster.

Os dados das substâncias empregadas no preparo dos padrões estão listados na Tabela 6 e as composição dos padrões preparados estão na Tabela 7.

Tabela 6. Dados das substâncias empregadas nos padrão preparados.

Componente	Massa Molar (g mol ⁻¹)	Densidade (g mL ⁻¹)	Índice de refração (25 °C)
Metanol	32	0,792 ^a	1,3278 ^b
Óleo de soja	875 ^c	0,869 ^b	1,4736 ^b
Biodiesel	879 ^c	0,843 ^b	1,4564 ^b
Glicerol	92	1,25 ^a	1,4740 ^a

^a Valor fornecido pelo fabricante

^b Valor medido pelo autor

^c FROEHNER *et al.*, 2007

Tabela 7. Massa, em grama, dos reagentes empregados no preparo dos padrões e as conversões relacionadas à estes padrões.

Padrão	Conversão (%)	Metanol	Óleo de soja	Biodiesel	Glicerol
1	0,0	1,98	10,0	0,00	0,000
2	10,1	1,90	9,00	1,01	0,106
3	20,2	1,78	8,00	2,02	0,213
4	30,2	1,66	7,00	3,03	0,313
5	40,0	1,58	6,00	4,00	0,419
6	50,1	1,47	5,00	5,01	0,525
7	60,1	1,35	4,00	6,02	0,631
8	70,1	1,23	3,00	7,04	0,738
9	80,1	1,11	2,00	8,05	0,838
10	90,1	1,03	1,00	9,06	0,950
11	100,0	0,91	0,00	10,03	1,050

Os reagentes e produtos empregados no preparo dos padrões foram submetidos à agitação vigorosa, em agitador magnético, durante 1 minuto à temperatura ambiente (22 °C). Depois, foram efetuadas as aferições dos índices de refração após deixar a mistura em repouso por 1, 2 e 3 minutos, com o intuito de verificar se os índices das misturas poderiam sofrer alterações ao longo deste tempo. Este procedimento foi adotado para avaliar qual o rigor seria

dado no controle do intervalo de tempo ocorrido entre coleta e a análise da amostra durante o monitoramento, pois a emulsão poderia se desfazer/estabilizar com o tempo. Simultaneamente, seria possível avaliar se os índices de refração sofreriam mudanças significativas durante o percurso da amostra da mistura reacional até o refratômetro em decorrência da quebra/estabilização da emulsão.

Após cada aferição, a cela de medição do refratômetro foi lavada com etanol e secada com papel toalha. Para evitar que algum resíduo de etanol interferisse na leitura do índice de refração, a cela de medição do refratômetro foi rinsada com o padrão antes das leituras.

4.4 Determinação dos Pontos de Início e Término da Reação

Foi realizada a determinação dos índices de refração inicial e final da metanólise em condições idênticas às que serão empregadas do monitoramento, ou seja, utilizando o sistema representado na Figura 24 na rotação de 400 rpm e as mesmas razões molares dos reagentes (mas sem o catalisador). Para tal, empregou-se as misturas referentes aos padrões 12 e 13 da Tabela 8, que correspondem ao início (0% de conversão) e término (100% de conversão) da reação. Estes padrões apresentam as mesmas proporções de reagentes que os padrões 1 e 11, porém foram preparados em escala maior, a mesma que a empregada nos monitoramentos.

Tabela 8. Massa, em gramas, dos reagentes empregados na determinação dos índices de refração no início e no término da reação.

Padrões	Conversão (%)	Metanol	Óleo de soja	Biodiesel	Glicerol
12	0,0	30,10	150,00	0,00	0,000
13	100,0	13,66	0,00	150,45	15,75

4.5 Monitoramento *on-line* da Síntese de Biodiesel

O balão de reação com 150,0 g de óleo de soja foi colocado no banho termostático ajustado para a temperatura de interesse (40, 50 ou 60 °C) até a estabilização, realizando o bombeamento da mistura reacional para o refratômetro a uma vazão de 5 mL min⁻¹.

Os aditivos foram pesados de modo a obter uma quantidade correspondente à 10,2 mmol e, em seguida, adicionou-se 30,10 g de metanol. A mistura metanol/aditivo foi colocada no banho termostatizado até atingir a temperatura da reação. Só então 2,9 mL da solução metanólica de metóxido de sódio 30% m/m (que correspondem a 16,1 mmol de metóxido de sódio) foram adicionados à essa mistura.

A mistura metanol/aditivo/catalisador foi adicionada rapidamente ao balão contendo o óleo de soja e o agitador mecânico foi ligado na rotação de 400 ou 800 rpm. Imediatamente após este procedimento, o cronômetro foi acionado e a leitura dos índices ao longo do tempo foi realizada, mantendo-se a vazão estipulada inicialmente (5 mL min^{-1}).

Foi realizado o monitoramento da síntese sem o aditivo para comparação dos resultados e todos os monitoramentos foram realizados em triplicata.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Construção da Curva de Índice de Refração *versus* Conversão

Na Tabela 9, estão apresentados os valores médios dos índices de refração obtidos para os padrões representativos das diferentes conversões após serem submetidos à agitação e deixados em repouso por 1, 2 e 3 min. A composição destes padrões está listada na Tabela 7.

Tabela 9. Índices de refração médios (\bar{n}) e desvios-padrões ($\pm s$) para os padrões das misturas reacionais após agitação e diferentes tempos de repouso.

Padrão	Conversão (%)	1 min		2 min		3 min	
		\bar{n}_1	s_1	\bar{n}_2	s_2	\bar{n}_3	s_3
1	0,0	1,4658	0,0020	1,4666	0,0013	1,4664	0,0013
2	10,1	1,4640	0,0028	1,4640	0,0020	1,4644	0,0020
3	20,2	1,4633	0,0028	1,4633	0,0023	1,4631	0,0023
4	30,2	1,4606	0,0015	1,4606	0,0006	1,4610	0,0006
5	40,0	1,4604	0,0008	1,4599	0,0010	1,4602	0,0010
6	50,1	1,4590	0,0011	1,4595	0,0014	1,4583	0,0014
7	60,1	1,4576	0,0004	1,4577	0,0007	1,4581	0,0007
8	70,1	1,4544	0,0018	1,4549	0,0014	1,4552	0,0014
9	80,1	1,4530	0,0018	1,4541	0,0015	1,4540	0,0015
10	90,1	1,4530	0,0005	1,4528	0,0004	1,4531	0,0004
11	100,0	1,4525	0,0007	1,4525	0,0009	1,4528	0,0009

Pelos valores da Tabela 9, os índices de refração dos padrões após o seu preparo, seguido de agitação, não variaram significativamente ao longo dos 3 minutos de repouso, em decorrência das modificações que poderiam ocorrer nas emulsões (i.e. das migrações das fases na mistura como consequência da estabilização/quebra das emulsões). Além disso, ao representar estes dados em uma curva de conversão (%) *versus* índice de refração (Figura 25, onde n é o índice de refração da mistura reacional e C a conversão da reação), foi observado

que o tempo não influenciou significativamente na inclinação nem no intercepto das curvas obtidas por regressão linear. Portanto, supõe-se que durante o percurso da amostra até o refratômetro durante o monitoramento, os índices de refração não serão alterados pelo efeito da estabilização/quebra da emulsão, haja vista que o tempo requerido para o percurso é de apenas 45 segundos.

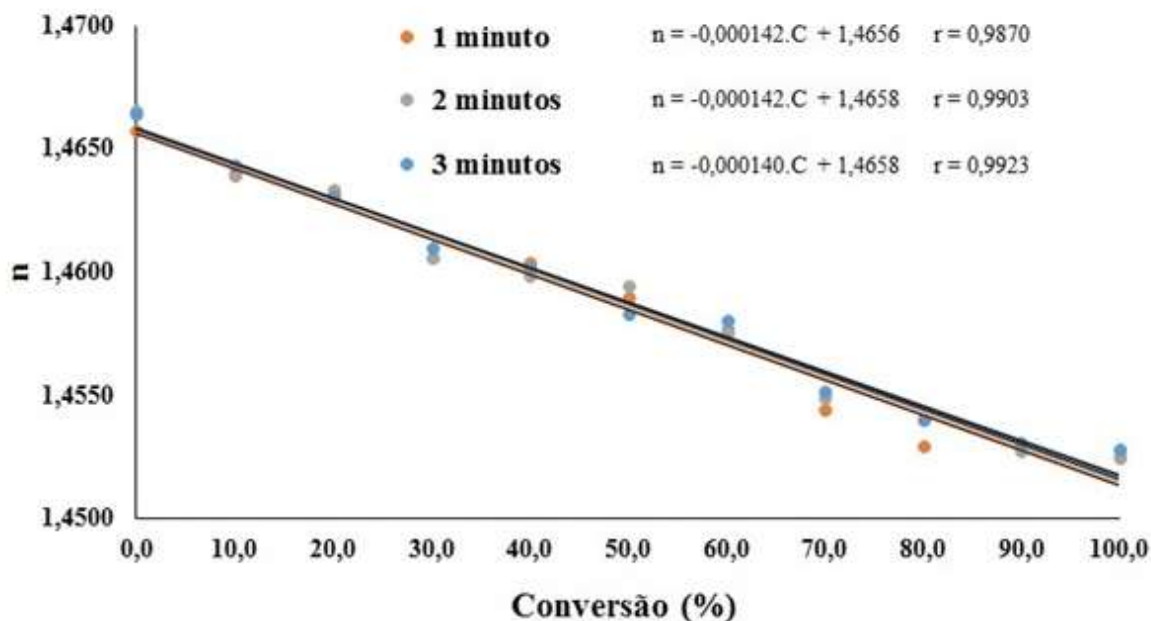


Figura 25. Gráfico da conversão *versus* índice de refração médio para diferentes tempos de repouso.

Vale ressaltar que, na prática, como o catalisador estará presente na mistura, a reação continuará prosseguindo, o que poderia provocar pequenas variações nos índices. Contudo, é possível que estas variações não sejam significativas, pois, além da agitação da amostra coletada estar sendo interrompida, a mistura reacional é heterogênea. Tais fatores dificultam a transferência de massas dos reagentes.

Como não foi observado variações significativas nos índices de refração após os diferentes tempos de repouso das misturas, foi construída uma curva de índice de conversão (%) *versus* índice de refração médio (Figura 26) para avaliar se havia correlação linear entre estes dados e para a obtenção de um modelo de predição da composição da mistura reacional com base no valor de seu índice de refração. Nesta curva, o valor médio dos índices foram determinados considerando a soma dos dados obtidos após 1 min, 2 min e 3 min de repouso para cada composição (totalizando 9 réplicas). Esses dados se encontram no anexo A.

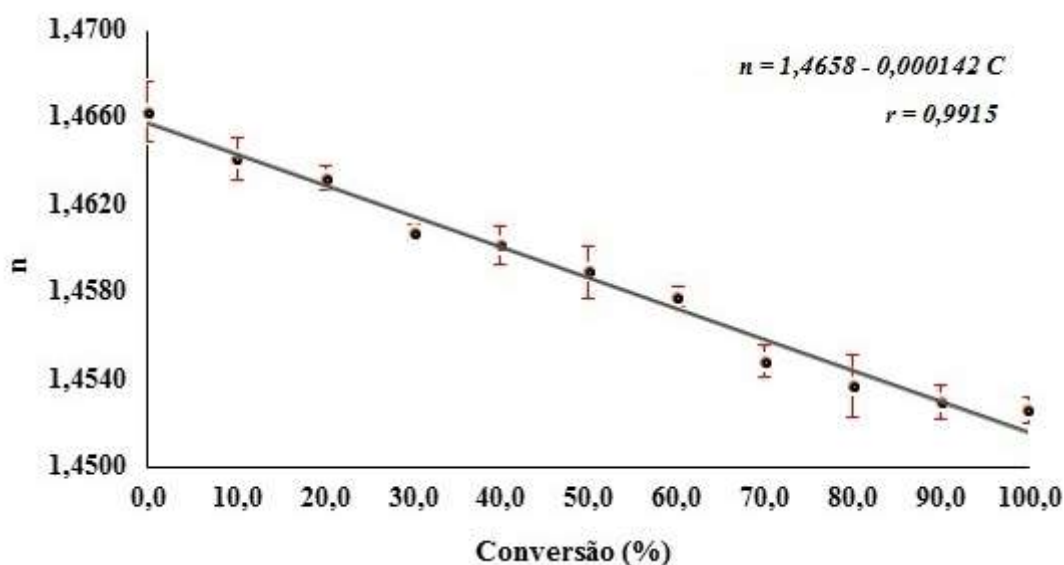


Figura 26. Gráfico da conversão *versus* índice de refração a 22 °C.

Pela análise visual da curva de regressão linear e distribuição dos dados ao seu redor (Figura 26), aliado ao valor do coeficiente de correlação linear ($r = 0,9915$), nota-se que há uma dependência linear entre os valores de índice de refração e a conversão, conforme relatado na literatura (XIE E LI, 2006; GHANEI *et al.*, 2011). Contudo há vários aspectos adicionais neste estudo em relação aos da literatura, pois: baseou-se em análises em replicatas; foi considerado o efeito do tempo de repouso na variação do índice; e os padrões empregados representam melhor a composição da mistura reacional ocorrida na síntese do biodiesel, pois emprega além do biodiesel e do óleo vegetal, as devidas proporções de metanol e glicerol. Tais características tornam o modelo obtido mais apropriado para a determinação da conversão (%) do óleo de soja por meio do monitoramento *on-line* do índice de refração da mistura reacional ocorrida na síntese do biodiesel metílico.

5.2 Determinação dos Pontos Inicial e Final da Reação

Ponto Inicial

O ponto inicial (n_0) se refere apenas ao início da metanólise e não ao início do monitoramento onde, em uma primeira etapa, ocorre a mistura dos reagentes. Para a determinação do índice inicial da metanólise foram utilizados os reagentes nas quantidades listadas na Tabela 8 (referente ao padrão 12), realizando o monitoramento dos índices de

refração durante a formação desta mistura ao longo do tempo, empregando o sistema representado na Figura 24.

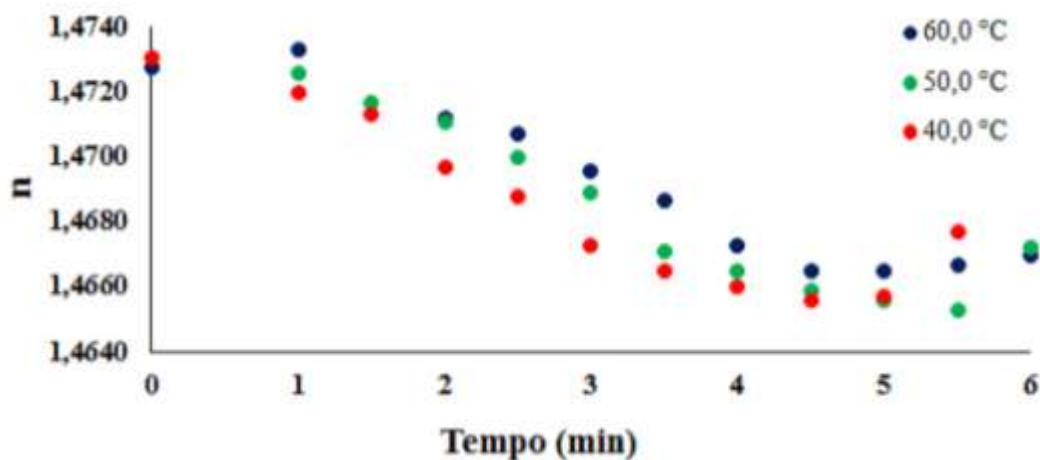


Figura 27. Monitoramento dos índices de refração no decorrer da mistura dos reagentes utilizados para a síntese do biodiesel (sem catalisador).

Observa-se, pela Figura 27, que os índices diminuem gradualmente durante os primeiros 5 minutos de agitação, devido à formação da mistura metanol/óleo. Esperava-se que esta variação iria ocorrer até valor constante, quando a mistura apresentasse aspecto homogêneo. Contudo, os índices descreceram e, depois, começaram a variar de modo aleatório, dificultando a determinação do valor exato que será tomado como o índice de refração inicial da reação. Porém, foi possível observar a concordância dos valores em $t = 5$ min para valores próximos à 1,4660. Isto, aliado ao fato de que os índices referentes aos interceptos (0% de conversão) das curvas representadas nas Figuras 25 e 26 foram muito próximos a esse valor, leva à suposição que o índice de refração no ponto de início da reação parece estar realmente em torno de 1,4660.

Como os experimentos de determinação do índice de início da reação apenas mostraram que este valor inicial está em torno de 1,4660, foi utilizada a equação da reta ajustada dos experimentos do gráfico de índice de refração *versus* conversão (Figura 26):

$$n_{t'} = 1,4658 - 0,000142C \quad (\text{Equação 22})$$

Onde:

C = conversão em porcentagem

$n_{t'}$ = índice de refração da mistura reacional ao longo do tempo t' .

Quando $C = 0$, é possível determinar o índice de refração do ponto de início da reação. Esse valor – 1,4658 – foi utilizado como índice do ponto de início da reação (n_0) para todas as temperaturas. Essa aproximação do índice ser igual nas três temperaturas diferentes parte dos resultados do ponto final, que obteve o mesmo valor para as três temperaturas.

Ponto Final

Para a determinação do índice final da metanólise (n_f) foram utilizados os reagentes nas quantidades listadas na Tabela 8 referentes ao padrão 13, realizando o monitoramento dos índices de refração durante a formação desta mistura ao longo do tempo, empregando o sistema representado na Figura 24. Ao contrário do caso anterior, os índices decresceram até valores constantes após 12 minutos de mistura (Figura 28), indicando que é possível determinar o valor do índice no término da reação diretamente na curva de monitoramento como sendo de 1,4504.

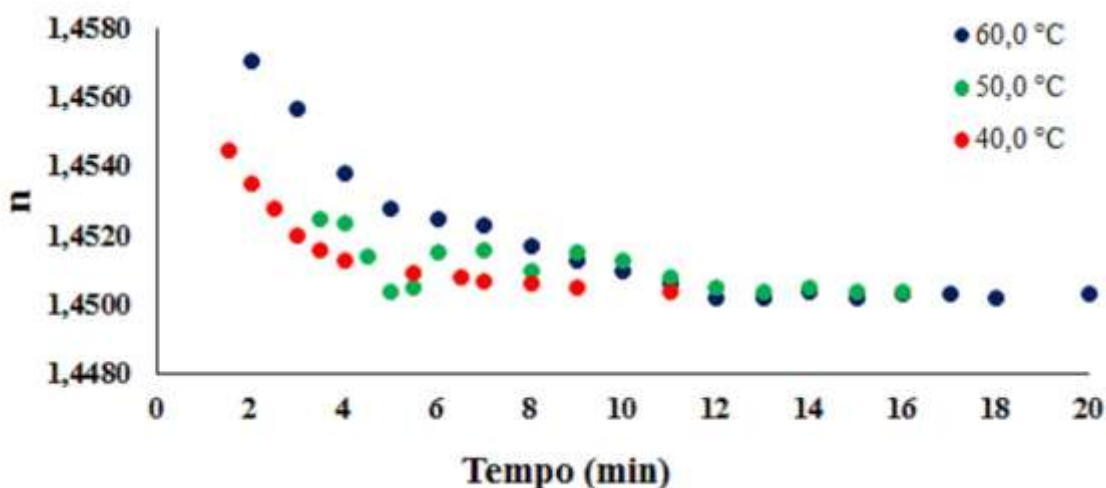


Figura 28. Monitoramento dos índices de refração no decorrer da mistura dos produtos utilizados para a síntese do biodiesel (sem catalisador).

Vale ressaltar que, como mostrado na Figura 28, a temperatura deverá exercer pouco ou nenhum efeito no índice de refração final da mistura reacional.

5.3 Monitoramento *on-line* da Síntese de Biodiesel

Os monitoramentos foram realizados em três temperaturas: 40,0, 50,0 e 60,0 °C. As agitações estudadas foram de 400 e 800 rpm e todas as sínteses foram feitas em triplicata.

Como as variações nos índices de refração obtidas no início dos monitoramentos são decorrentes da homogeneização da mistura reacional (Tubino *et al.*, 2014) foi necessário subtrair o tempo gasto nesta etapa do experimento. Portanto, foi introduzida a variável t' (que é o resultado desta subtração), que representa os instantes nos quais foram lidos os índices de refração no decorrer da metanólise. Esta variável tem seu valor inicial igual zero ($t' = 0$) quando o índice de refração do ponto de início da reação é alcançado ($n_0 = 1,4658$) e tem o valor final quando o índice de refração do ponto final ($n_f = 1,4504$) é alcançado. Porém, o valor final de 1,4504 não chegou a ser alcançado na maioria dos casos devido às instabilidades na leitura dos valores pela presença do glicerol, assim, os últimos pontos dos monitoramentos possuem valores um pouco acima de 1,4504. Foi observado que o monitoramento poderia ser dividido em três etapas: mistura dos reagentes; mistura dos reagentes + metanólise; e metanólise com mistura completa. Essas etapas estão na representação mostrada na Figura 29.

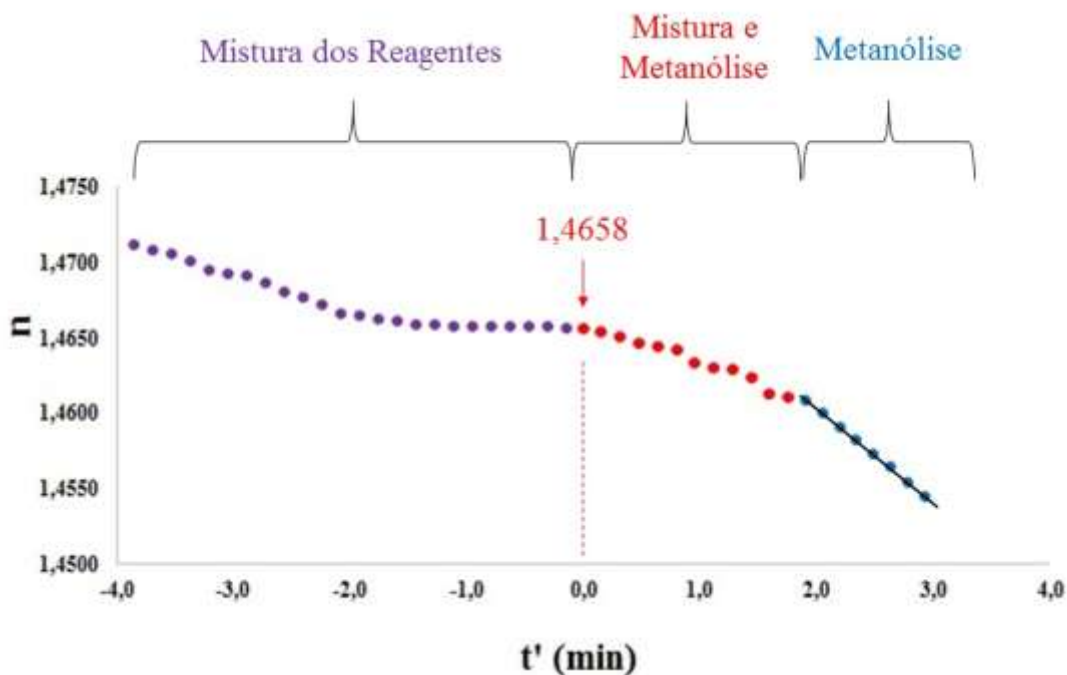


Figura 29. Etapas do monitoramento da síntese do biodiesel.

As curvas obtidas nos monitoramentos são apresentadas nas Figura 30 a 41.

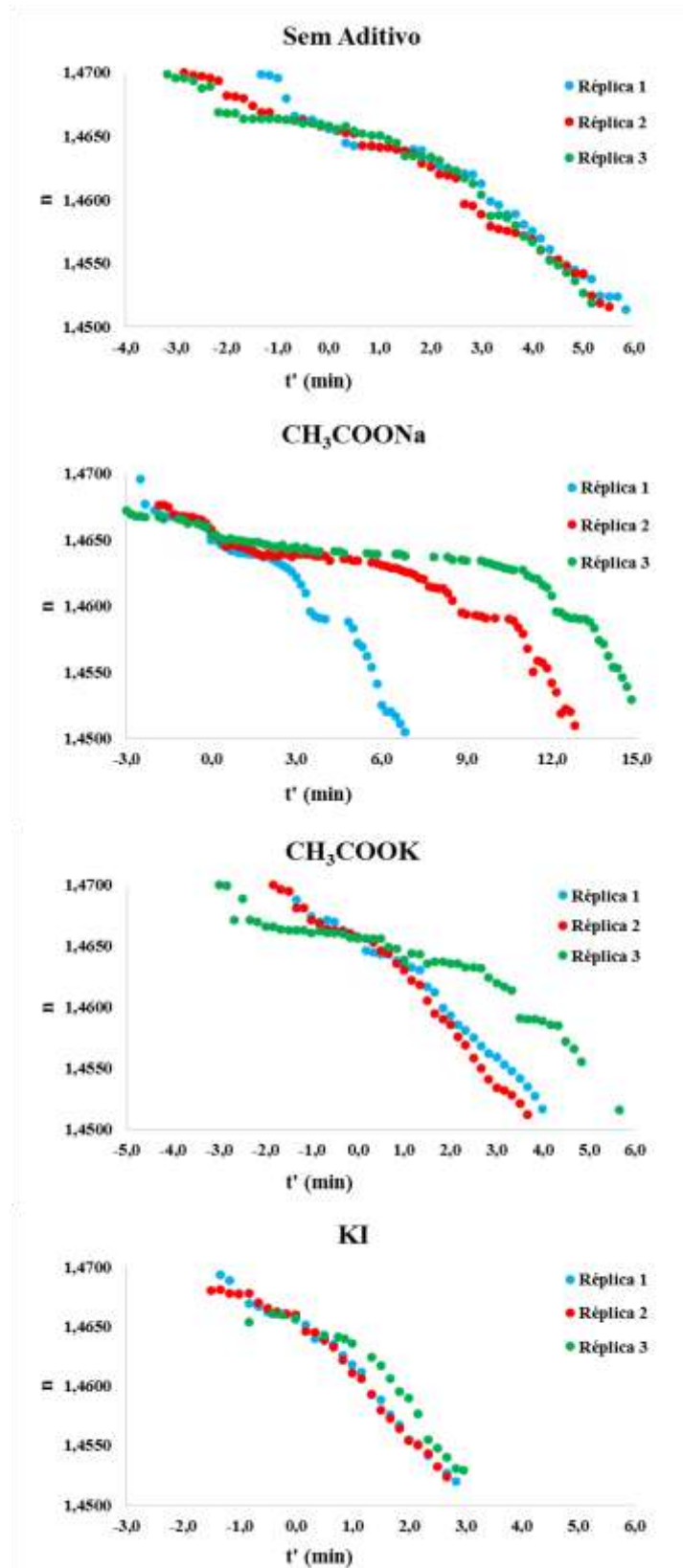


Figura 30. Monitoramentos sem aditivo e com acetato de potássio, acetato de sódio e iodeto de potássio como aditivos, a 400 rpm e 40,0 °C.

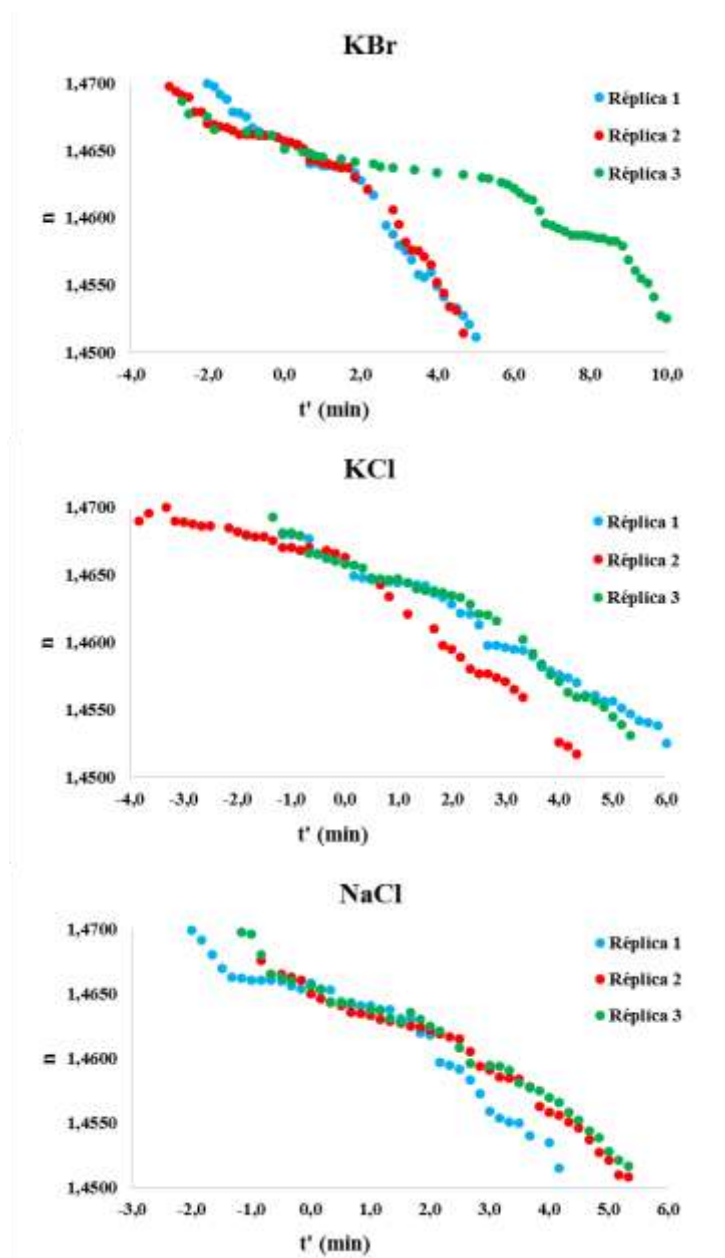


Figura 31. Monitoramentos com brometo de potássio, cloreto de potássio, cloreto de sódio como aditivos, a 400 rpm e 40,0 °C.

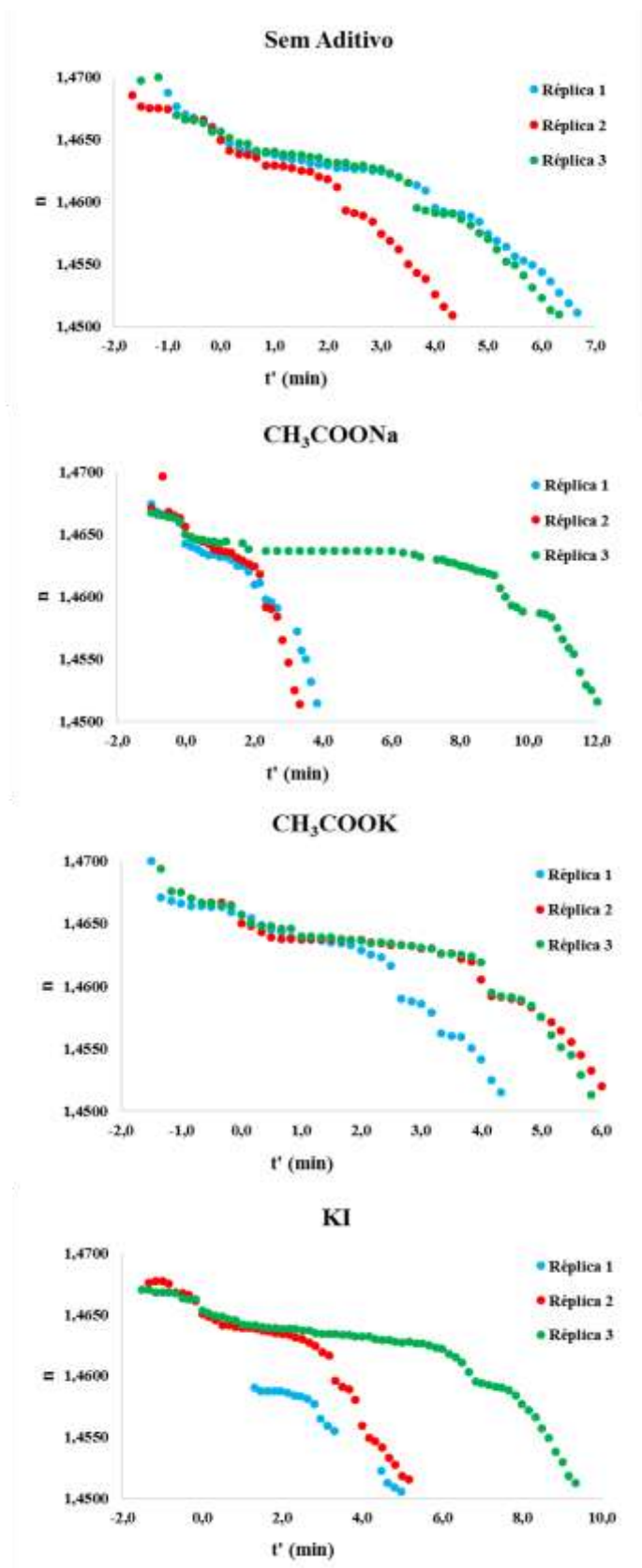


Figura 32. Monitoramentos sem aditivo e com acetato de potássio, acetato de sódio e iodeto de potássio como aditivos, a 400 rpm e 50,0 °C.

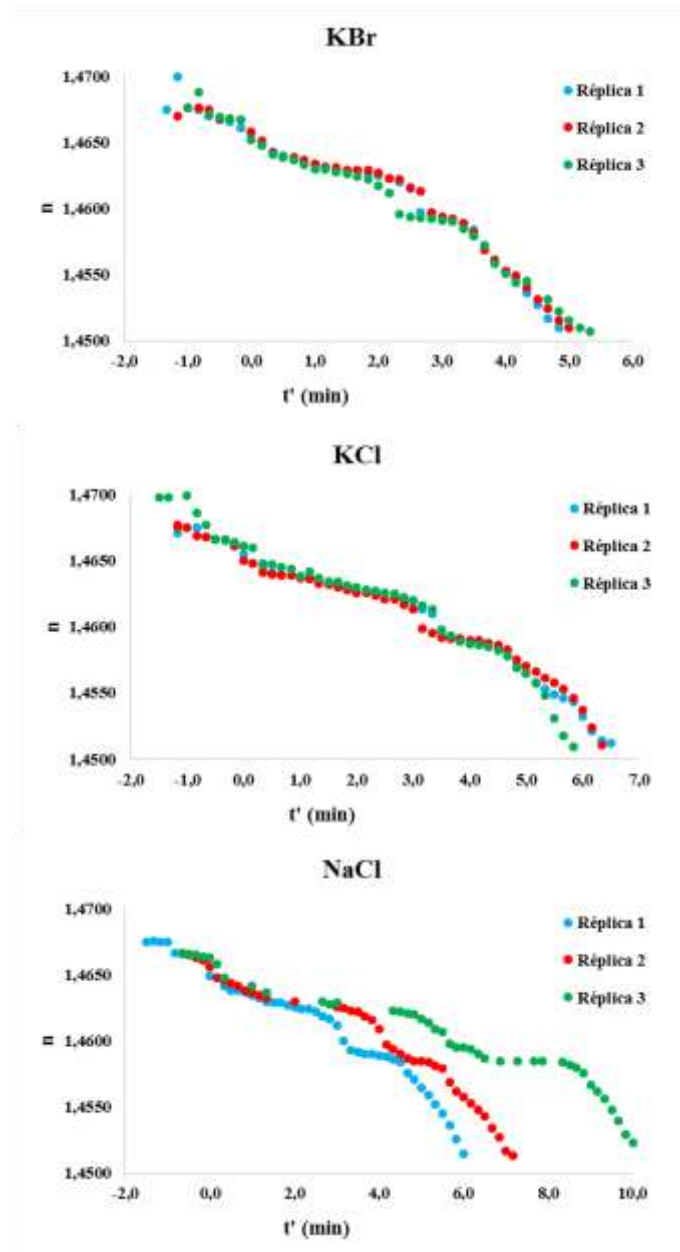


Figura 33. Monitoramentos com brometo de potássio, cloreto de potássio, cloreto de sódio como aditivos, a 400 rpm e 50,0 °C.

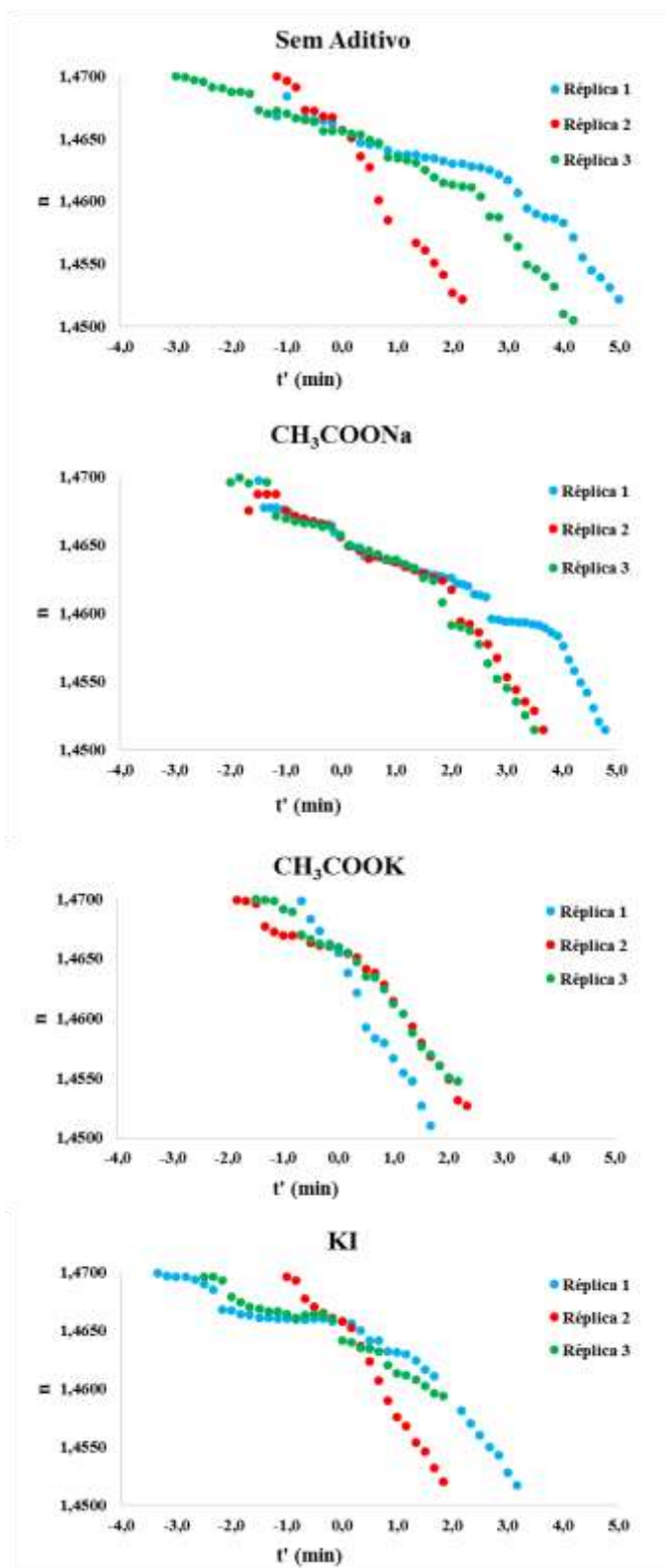


Figura 34. Monitoramentos sem aditivo e com acetato de potássio, acetato de sódio e iodeto de potássio como aditivos, a 400 rpm e 60,0 °C.

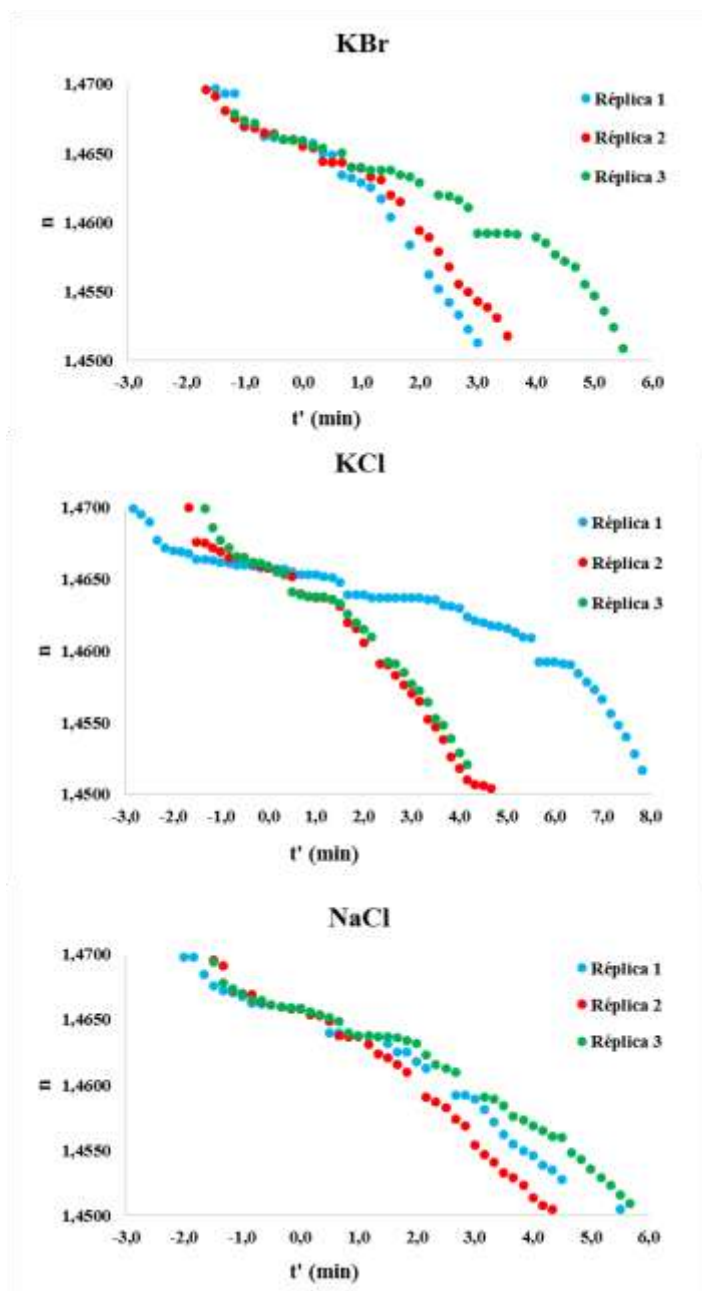


Figura 35. Monitoramentos com brometo de potássio, cloreto de potássio, cloreto de sódio como aditivos, a 400 rpm e 60,0 °C.

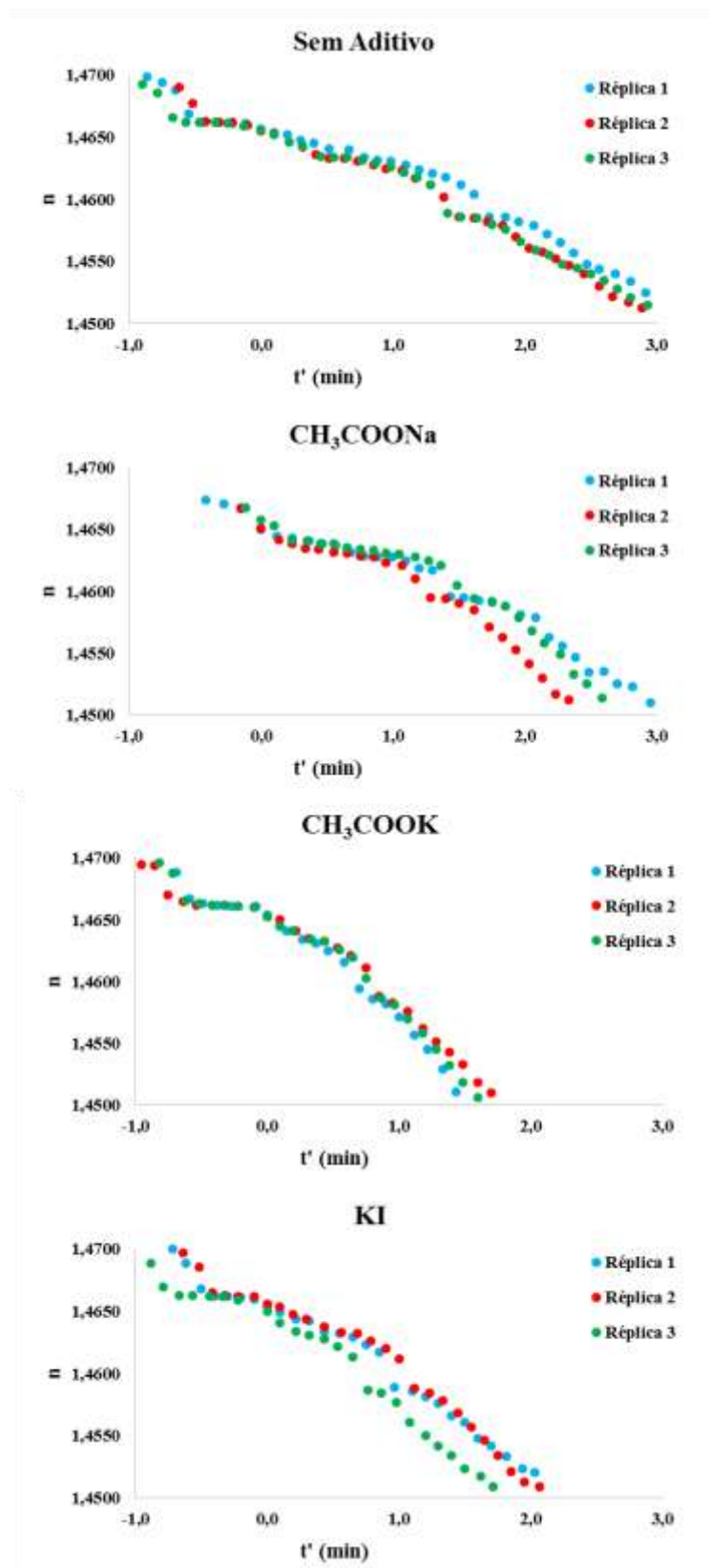


Figura 36. Monitoramentos sem aditivo e com acetato de potássio, acetato de sódio e iodeto de potássio como aditivos, a 800 rpm e 40,0 °C.

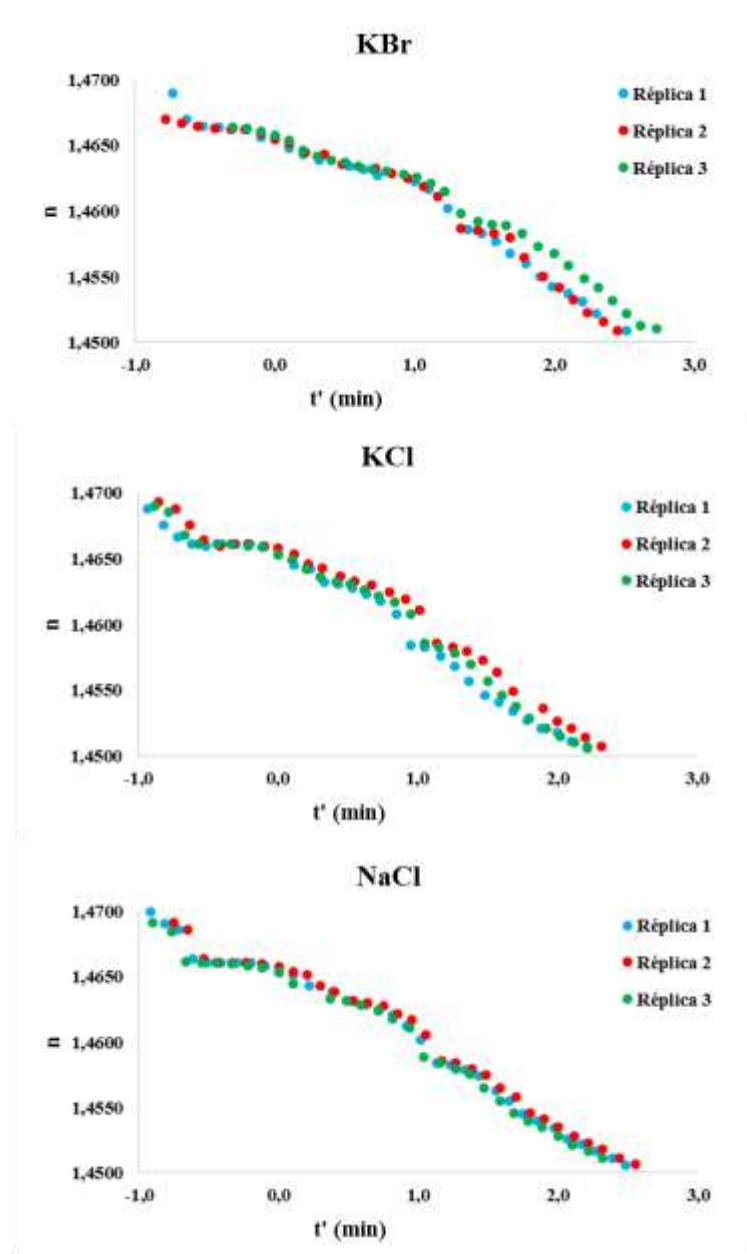


Figura 37. Monitoramentos com brometo de potássio, cloreto de potássio, cloreto de sódio como aditivos, a 800 rpm e 40,0 °C.

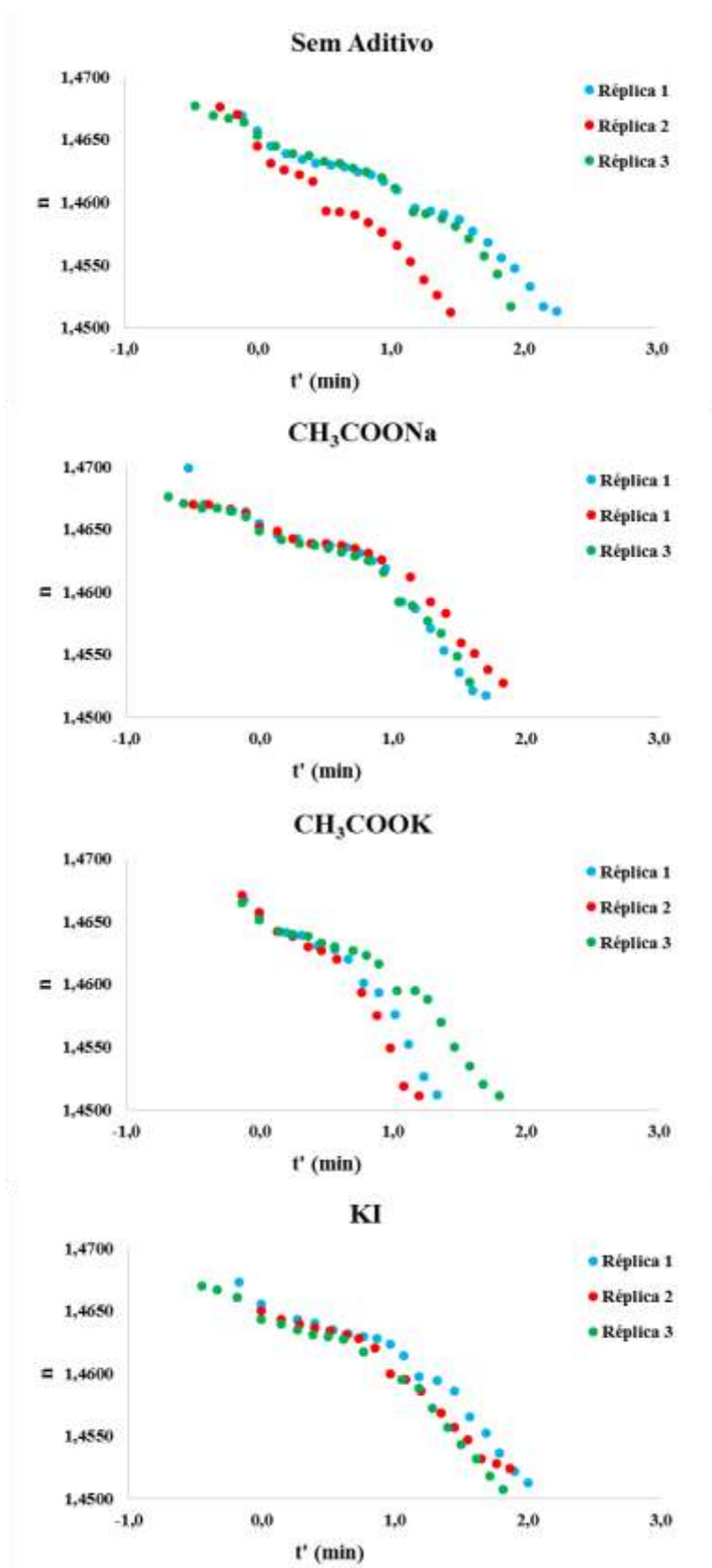


Figura 38. Monitoramentos sem aditivo e com acetato de potássio, acetato de sódio e iodeto de potássio como aditivos, a 800 rpm e 50,0 °C.

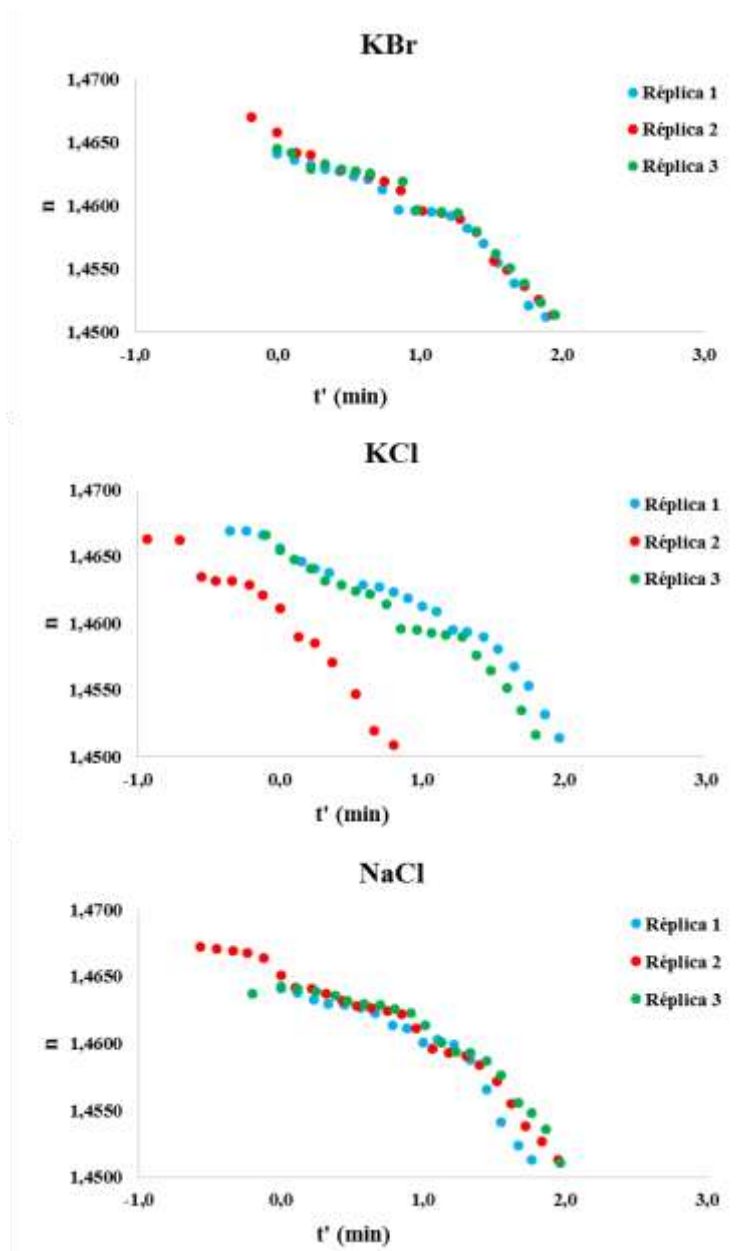


Figura 39. Monitoramentos com brometo de potássio, cloreto de potássio, cloreto de sódio como aditivos, a 800 rpm e 50,0 °C.

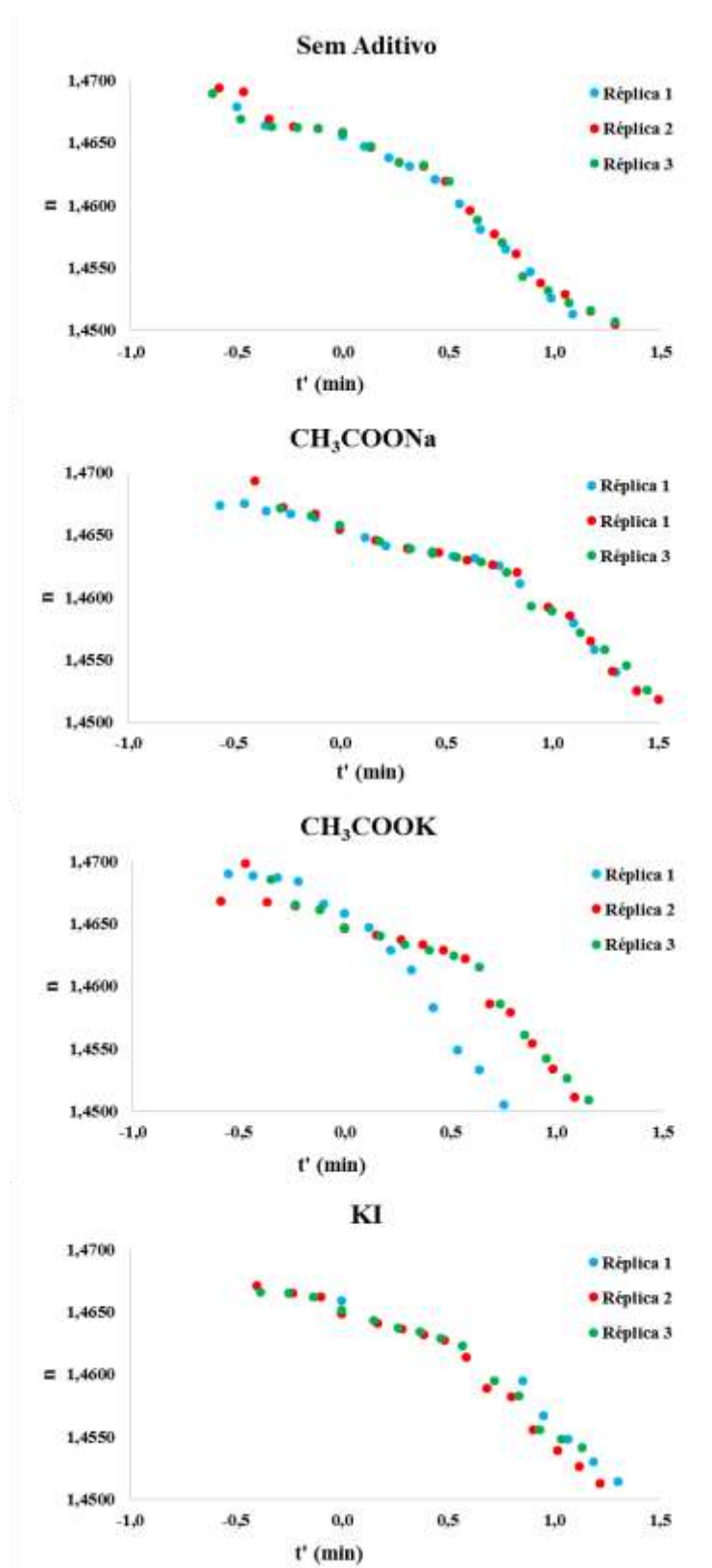


Figura 40. Monitoramentos sem aditivo e com acetato de potássio, acetato de sódio e iodeto de potássio como aditivos, a 800 rpm e 60,0 °C

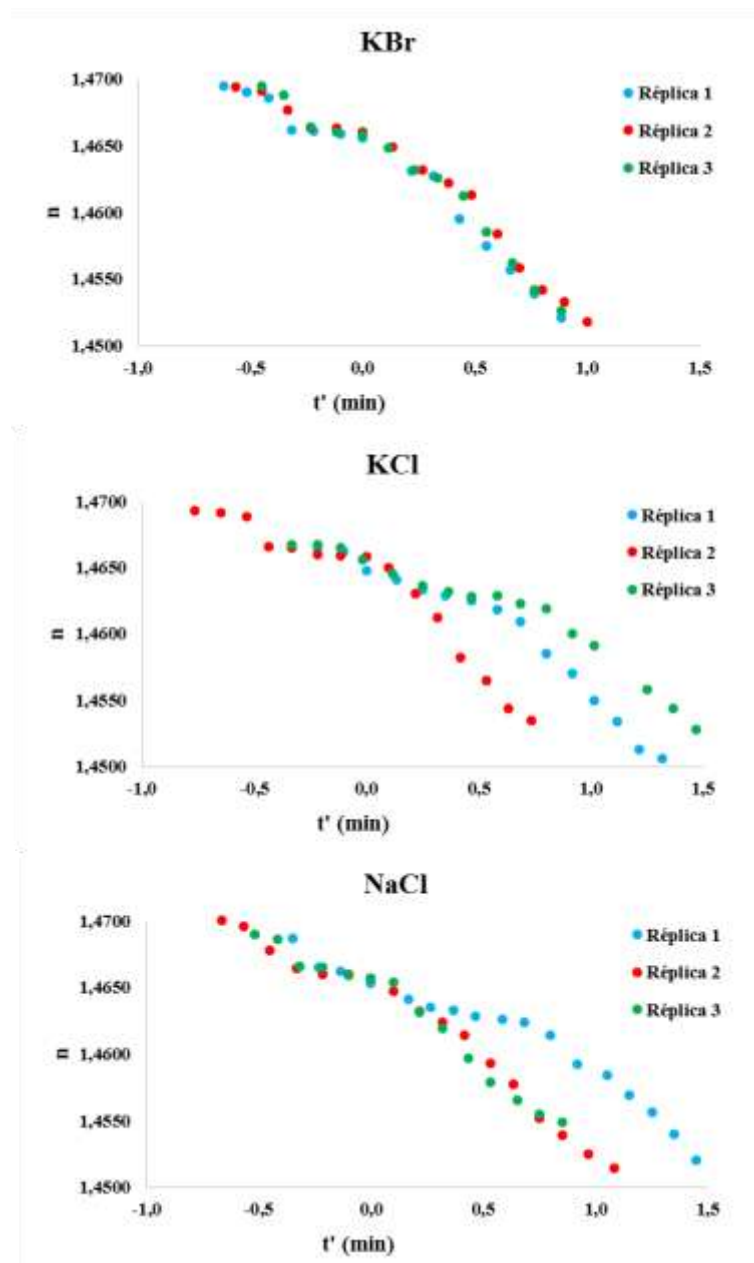


Figura 41. Monitoramentos com brometo de potássio, cloreto de potássio, cloreto de sódio como aditivos, a 800 rpm e 60,0 °C.

5.4 Estudo Cinético

O estudo cinético da metanólise foi realizado considerando um comportamento de ordem zero, assim como Tubino *et al.* (2014). Este modelo foi descrito pela Equação 13:

$$\frac{[\text{TG}]_{t'}}{[\text{TG}]_0} = -k_{obs}t' + 1 \quad (\text{Equação 13})$$

onde k_{obs} é a constante de velocidade observada e $[\text{TG}]_0$ e $[\text{TG}]_{t'}$ são as concentrações de triglicerídeo em $t' = 0$ e em um tempo qualquer t' , respectivamente. Os índices de refração da mistura reacional no início, no instante t' e no final da reação são representados por n_0 , $n_{t'}$ e n_f , respectivamente. Como a concentração final de triglicerídeo é zero, pode-se fazer um algebrismo de modo a inserir os índices de refração da mistura nos diferentes instantes na Equação 13:

$$\frac{[\text{TG}]_{t'} - 0}{[\text{TG}]_0 - 0} = \frac{n_{t'} - n_f}{n_0 - n_f} = \frac{\Delta n_{t'}}{\Delta n_{total}}$$

$$\frac{[\text{TG}]_{t'}}{[\text{TG}]_0} = \frac{\Delta n_{t'}}{\Delta n_{total}} \quad (\text{Equação 23})$$

Dessa forma, a lei de velocidade integrada para a cinética de ordem zero, em função dos índices de refração, pode ser escrita como:

$$\frac{\Delta n_{t'}}{\Delta n_{total}} = -k_{obs}t' + 1 \quad (\text{Equação 24})$$

onde o módulo do coeficiente angular da reta é a constante de velocidade observada da reação. Os gráficos do índice de refração *versus* o tempo de reação t' são mostrados nos Anexos XLV ao LVI.

Foram utilizados apenas os índices de refração obtidos ao final do monitoramento da reação, pois os dados obtidos nesta região terão pouca ou nenhuma influência da etapa de homogeneização da mistura dos reagentes e, portanto, as variações dos índices se dão exclusivamente devido à metanólise (Figura 29).

Nas Tabelas 10 e 11 são apresentados os coeficientes de determinação (R^2) das curvas apresentadas nos Anexos XLV ao LVI. Nota-se, pelos valores de R^2 e pela observação dos dados representados nas mesmas figuras, que há uma ótima linearidade entre $\Delta n_t'/\Delta n_{total}$ e t' , demonstrando que a ordem zero é apropriada para descrever a cinética da metanólise investigada.

Tabela 10. Coeficientes de determinação (R^2) dos modelos cinéticos das sínteses a 400 rpm.

ADITIVOS	TEMPERATURA (°C)		
	40,0	50,0	60,0
Sem aditivo	0,9894	0,9921	0,9810
CH ₃ COOK	0,9911	0,9837	0,9918
CH ₃ COONa	0,9895	0,9872	0,9941
KI	0,9712	0,9918	0,9868
KBr	0,9911	0,9846	0,9840
KCl	0,9769	0,9749	0,9900
NaCl	0,9677	0,9917	0,9873

Tabela 11. Coeficientes de determinação (R^2) dos modelos cinéticos das sínteses a 800 rpm.

ADITIVOS	TEMPERATURA (°C)		
	40,0	50,0	60,0
Sem aditivo	0,9943	0,9881	0,9902
CH ₃ COOK	0,9945	0,9917	0,9946
CH ₃ COONa	0,9954	0,9880	0,9907
KI	0,9930	0,9927	0,9947
KBr	0,9948	0,9924	0,9860
KCl	0,9894	0,9885	0,9885
NaCl	0,9903	0,9914	0,9906

Os valores médios das constantes de velocidade obtidas por regressão linear dos dados representados nas Figuras 42 a 43 são mostradas na Tabela 12. Os valores obtidos passaram por um tratamento estatístico empregando o teste Q com nível de confiança de 95%, onde uma réplica do monitoramento foi excluída: acetato de sódio a 60,0 °C e 400 rpm.

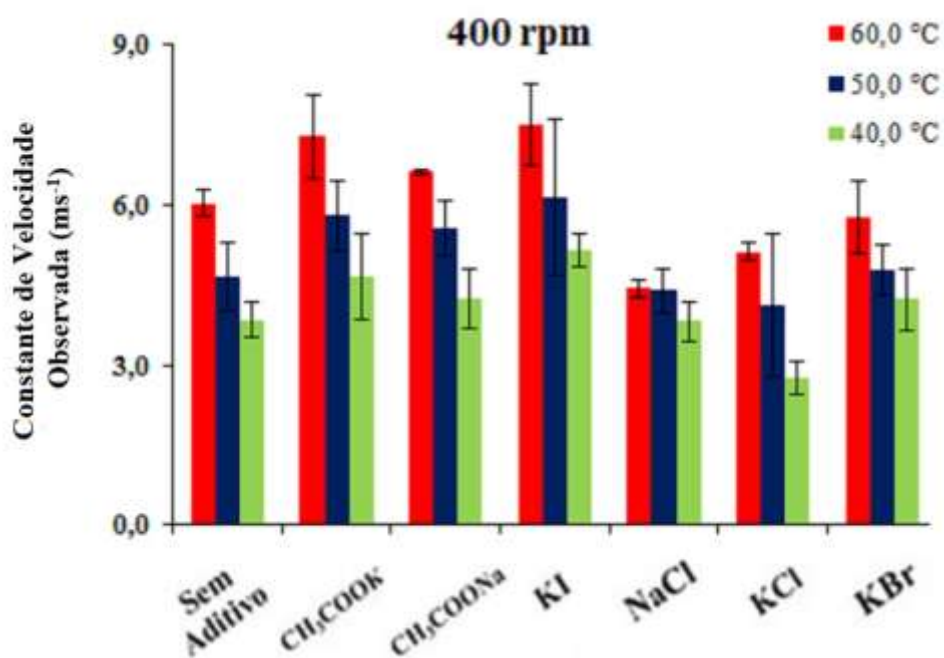


Figura 42. Valores das constantes de velocidade observadas da metanólise nas temperaturas de 40,0, 50,0 e 60,0 °C sob agitação de 400 rpm frente aos aditivos avaliados.

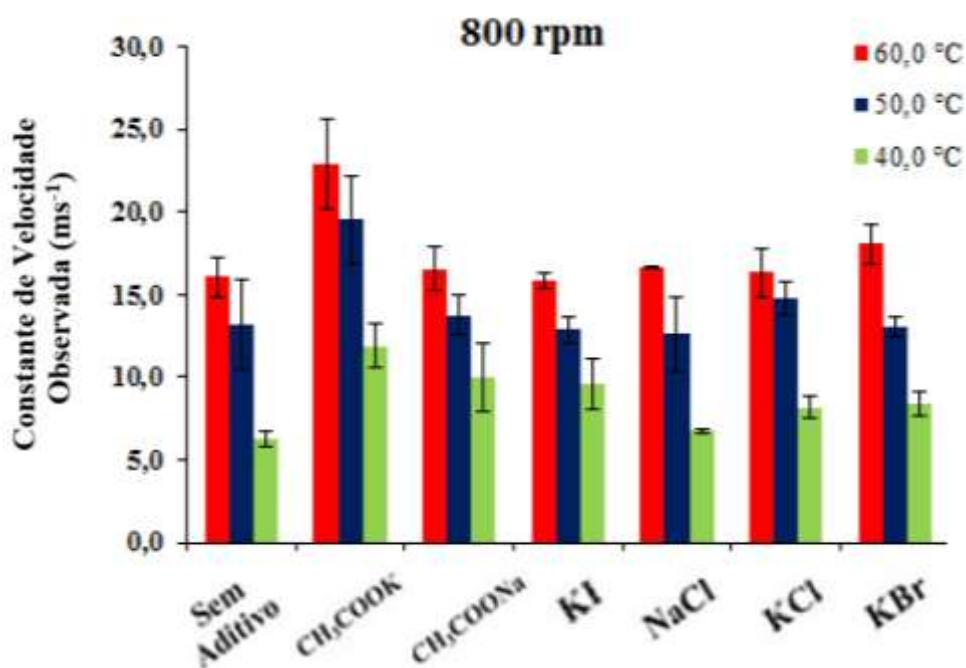


Figura 43. Valores das constantes de velocidade observadas da metanólise nas temperaturas de 40,0, 50,0 e 60,0 °C sob agitação de 800 rpm frente aos aditivos avaliados.

Tabela 12. Valores das constantes de velocidade observadas da metanólise \pm desvio-padrão, em ms^{-1} , sem e com os aditivos.

AGITAÇÃO (rpm)	ADITIVO	TEMPERATURA ($^{\circ}\text{C}$)		
		40,0	50,0	60,0
400	Sem aditivo	$3,9 \pm 0,3$	$4,7 \pm 0,6$	$6,0 \pm 0,2$
	CH_3COOK	$4,7 \pm 0,8$	$5,8 \pm 0,7$	$7,3 \pm 0,8$
	CH_3COONa	$4,3 \pm 0,5$	$5,6 \pm 0,5$	$6,63 \pm 0,04$
	KI	$5,2 \pm 0,3$	$6,2 \pm 1,5$	$7,5 \pm 0,8$
	KBr	$4,2 \pm 0,6$	$4,8 \pm 0,5$	$5,8 \pm 0,7$
	KCl	$2,8 \pm 0,3$	$4,1 \pm 1,3$	$5,13 \pm 0,17$
	NaCl	$3,8 \pm 0,4$	$4,4 \pm 0,4$	$4,45 \pm 0,17$
	800	Sem aditivo	$6,25 \pm 0,4$	13 ± 3
CH_3COOK		$11,9 \pm 1,3$	20 ± 3	23 ± 3
CH_3COONa		10 ± 2	$13,8 \pm 1,2$	$16,6 \pm 1,4$
KI		$9,6 \pm 1,5$	$12,9 \pm 0,8$	$15,9 \pm 0,5$
KBr		$8,4 \pm 0,8$	$13,1 \pm 0,6$	$18,1 \pm 1,2$
KCl		$8,2 \pm 0,7$	$14,8 \pm 1,0$	$16,3 \pm 1,5$
NaCl		$6,75 \pm 0,09$	12 ± 2	$16,7 \pm 0,1$

5.5 Análise do Efeito da Agitação

Dos três fatores que influenciam nos valores da constante de velocidade – agitação, temperatura e a presença dos aditivos – aquele que mais se destacou foi a agitação. A importância da agitação se reflete nos valores de k_{obs} nas duas diferentes rotações empregadas: 400 e 800 rpm. Os valores de k_{obs} a 800 rpm são, em média, 2,5 vezes maiores que aqueles a 400 rpm. A 800 rpm, os valores de k_{obs} da metanólise foram mais reprodutíveis (Tabela 13), não sendo necessário aumentar o número de réplicas, o que ocorreu a 400 rpm. Nota-se nas Figuras 36 a 41 que as curvas obtidas nos monitoramento a 800 rpm estão mais sobrepostas em comparação às obtidas a 400 rpm.

Tabela 13. Coeficiente de variação das constantes cinéticas da metanólise dos triglicerídeos.

AGITAÇÃO (rpm)	TEMPERATURA (°C)		
	40,0	50,0	60,0
400	12%	11%	6%
800	5%	5%	7%

Esta observação é consistente para um modelo cinético de ordem zero, pois a maior agitação promoveu o aumento das constantes de velocidade. Neste caso, a área de contato entre os reagentes (metanol e óleo de soja) deve ter sido aumentada com a elevação da velocidade de rotação, que promove a diminuição do diâmetro das gotículas de metanol dispersa na fase do óleo (MA *et al.*, 1999).

Além disso, as velocidades de agitação empregadas não influenciaram apenas nos valores das constantes cinéticas, mas no efeito aparente dos sais na metanólise. Embora monitoramentos mais reprodutíveis sejam alcançados em uma alta agitação (800 rpm), poucos sais demonstraram efeito nas temperaturas mais altas (50 e 60 °C) nesta velocidade de agitação. O contrário acontece na temperatura mais baixa (40 °C), na qual os sais proporcionaram o aumento das constantes de velocidades. Em baixa rotação (400 rpm), a agitação influenciou na precisão das réplicas, tornando-as menos reprodutíveis, e os sais produziram (individualmente) os mesmos efeitos nas três temperaturas investigadas, conforme discussões relatadas a seguir (tópico 5.6).

5.6 Análise do Efeito dos Sais na Metanólise

As solubilidades de cada sal em metanol, nas temperaturas de 40,0 e 60,0 °C, são apresentadas na Tabela 14. Como foram empregados 10,2 mmol dos aditivos em 30,10 g de metanol e considerando que a densidade deste solvente nestas temperaturas é de 0,775 g mL⁻¹ a 40,0 °C e 0,755 g mL⁻¹ a 60,0 °C (PERRY e GREEN, 1999), foi determinado o percentual de cada sal dissolvido no metanol (Figura 44). O acetato de potássio, acetato de sódio e o iodeto de potássio são os únicos sais onde a solubilização foi completa em ambas as temperaturas. Porém, o acetato de potássio é bastante solúvel, tendo sido dissolvido

instantaneamente em metanol. Apesar de ausência de dados na temperatura de 50,0 °C, pode-se supor que a quantidade dos aditivos dissolvidos será qualquer valor entre as quantidades calculadas nas temperaturas de 40,0 e 60,0 °C.

Tabela 14. Solubilidade em metanol (mol L^{-1}) dos sais empregados no monitoramento da síntese do biodiesel.

ADITIVO	TEMPERATURA (°C)	
	40,0	60,0
CH ₃ COOK	5,41	10,1
CH ₃ COONa	1,24	1,32
KI	0,870	0,978
KBr	0,161	0,259
KCl	0,0704	0,123
NaCl	0,152	0,152

Fonte: MAPELE, 2017.

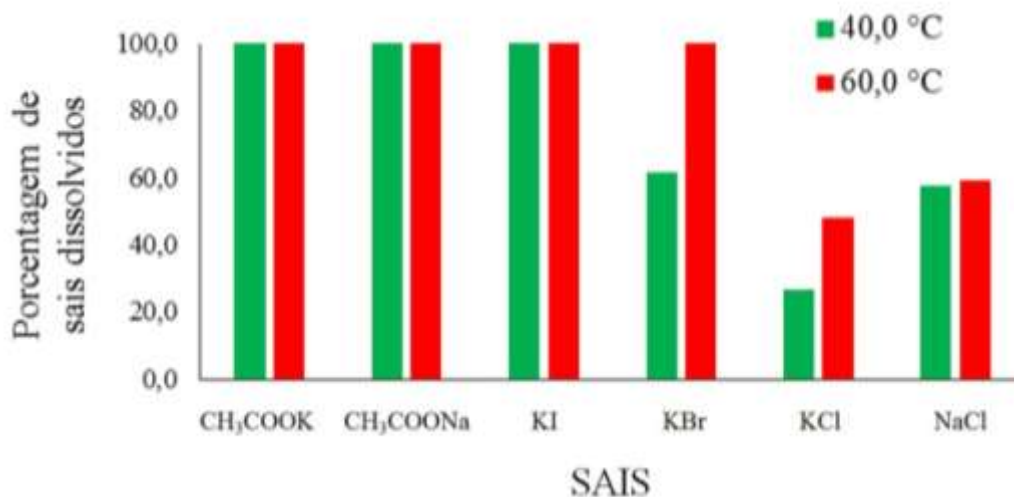


Figura 44. Porcentagem dos sais dissolvidos na solução metanólica empregada no monitoramento nas temperaturas de 40,0 e 60,0 °C.

Para compreender o efeito dos aditivos na metanólise promovida nas diferentes temperaturas, os valores da constante cinética serão interpretados considerando os dados na mesma velocidade de agitação.

Os valores de constante cinética referentes à agitação de 400 rpm, exibidos na Figura 42 e na Tabela 12, indicam que os sais com maior porcentagem dissolvida (Figura 44) – CH_3COOK , CH_3COONa , KI e KBr – apresentaram valores de constantes de velocidade médios maiores que os valores de referência (sem aditivo), não considerando os desvios-padrões.

Empregando um teste estatístico com o nível de confiança de 95%, é possível afirmar que cinco desses valores são significativamente maiores que os valores de referência: KI , 40,0 °C (36%); CH_3COOK , 50,0 °C (21%); CH_3COOK , 60,0 °C (24%); CH_3COONa , 60,0 °C (10%); KI , 60,0 °C (25%). Destes cinco valores, três são a 60,0 °C, pois a temperatura maior facilitou a homogeneização e, conseqüentemente, um monitoramento mais reprodutível, com menores desvios-padrões, permitindo verificar que os valores das constantes com estes aditivos são superiores no nível de confiança considerado. A 60,0 °C o coeficiente de variação médio das constantes de velocidade das sínteses é de 6%, o que corresponde à metade nos monitoramentos à 40,0 e 50,0 °C (Tabela 13).

A 400 rpm, os cloretos – NaCl e KCl – apresentaram comportamento oposto: tiveram todos os valores médios das constantes de velocidade diminuídos. Porém, considerando-se o nível de confiança de 95%, apenas as constantes com o KCl a 40,0 e 60,0 °C e com o NaCl a 60,0 °C foram menores que as obtidas sem os aditivos. Esperava-se que, ao menos, o efeito destes sais fosse nulo, por apresentarem menores percentuais dissolvidos (Figura 44).

Considerando a agitação de 800 rpm, exibidos na Figura 43 e Tabela 12, nota-se que os desvios-padrões foram baixos e os sais proporcionaram o aumento nos valores das constantes de velocidade na temperatura de 40,0 °C, ao nível de confiança de 95%, sendo este aumento de: 90% para o CH_3COOK ; 60% para o CH_3COONa ; 54% para o KI ; e 35% para o KCl . Apesar de o NaCl não promover aumento no nível de confiança considerado, o valor da constante de velocidade foi 31% maior em relação a metanólise sem aditivo. Nas temperaturas de 50,0 e 60,0 °C não foram observados diferenças significativas nos valores das constantes de velocidade em relação à metanólise sem os aditivos. O CH_3COOK constitui uma exceção, pois o aumento nas constantes com este sal foi maior nas três temperaturas investigadas, ao nível de confiança de 95%.

Portanto, o efeito dos aditivos sobre a metanólise deve ser interpretado considerando o efeito que os parâmetros agitação e temperatura exercem na constante de velocidade desta reação, conforme a discussão a seguir. Na ausência de aditivo, estes parâmetros nos valores de 400 rpm e 40,0 °C são os que produzem os menores valores de k_{obs} , enquanto que 800 rpm e 60,0 °C produzem os maiores valores. Valores crescentes de k_{obs} são observados com a elevação de temperatura dentro de uma mesma velocidade de agitação (Tabela 12). Se estes parâmetros exercem grande efeito na constante de velocidade, então à 800 rpm e nas temperaturas de 50,0 e 60,0 °C o efeito dos aditivos é suprimido. Por isso, o efeito dos aditivos não foi observado nestas condições. Contudo, em temperatura menor (40,0 °C), sob mesma agitação, o efeito dos aditivos consegue se destacar. A 400 rpm, este efeito continua sendo perceptível, porém como a agitação é menor e a reação monitorada ocorre em meio não homogêneo, os problemas difusionais se destacam, afetando a reprodutibilidade dos resultados. Neste caso, apesar dos maiores valores dos coeficientes de variação, ainda é possível notar que os aditivos testados aceleram a velocidade da metanólise. Em relação aos valores de k_{obs} sem os aditivos, os valores de k_{obs} com os aditivos aumentaram em maior extensão a 40,0 °C e 800 rpm em comparação aos valores de k_{obs} a 400 rpm e 60,0 °C, demonstrando que o efeito dos sais se destaca mais em relação ao aumento da agitação do que com o aumento da temperatura.

Dois comportamentos atípicos nesta proposta devem ser considerados: (i) o caso do NaCl e do KCl, que afetaram negativamente os valores das constantes a 400 rpm em todas as temperaturas, porém a 800 rpm e 40,0 °C apresentaram efeito positivo; (ii) o CH₃COOK, que aumentou o valor das constantes de velocidade em todas as condições reacionais empregadas.

A razão para o primeiro caso de comportamento atípico citado é desconhecida. Vale ressaltar que os aditivos em questão (NaCl e KCl) apresentam duas características em comum que poderiam estar provocando este tipo de comportamento: (i) a baixa solubilidade, o que fez com que a metanólise fosse processada em meio a grande quantidade de material sólido em suspensão e (ii) o mesmo ânion (Cl⁻).

O segundo caso de comportamento atípico, provocado pelo uso de CH₃COOK, é mais interessante, pois demonstra a potencialidade do emprego deste aditivo na metanólise alcalina para a síntese do biodiesel. Este aditivo aumentou a constante de velocidade em todos os casos estudados nas seguintes porcentagens: 21% em 400 rpm e 40,0 °C; 23% em 400 rpm e 50,0 °C; 22% em 400 rpm e 60,0 °C; 90% em 800 rpm e 40,0 °C; 54% em 800 rpm e

50,0 °C; 43% em 800 rpm e 40,0 °C. Tal comportamento pode estar relacionado com a maior concentração de íons de K^+ livres na solução metanólica em comparação com os outros sais (Figura 45).

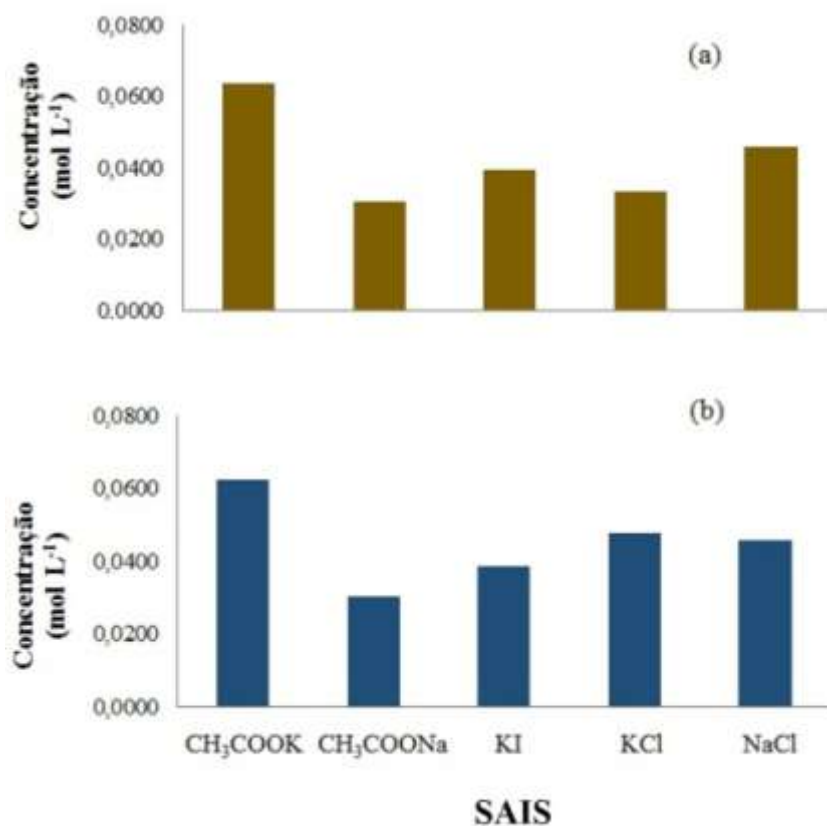


Figura 45. Concentrações, em $mol L^{-1}$, de íons Na^+ e K^+ livres nas soluções metanólicas de seus respectivos sais nas temperaturas de (a) 40,0 e (b) 60,0 °C (Adaptado de Mapele, 2017).

Na Figura 45 estão representados os valores das concentrações dos íons Na^+ e K^+ livres nas soluções metanólicas dos sais preparadas no monitoramento da síntese do biodiesel (desconsiderando a contribuição do catalisador, CH_3ONa), nas temperaturas de 40,0 e 60,0 °C. Estas concentrações foram calculadas tomando como base os valores de solubilidade, S , destes sais e os valores das constantes de dissociação dos pares iônicos, K_{pi} , obtidos por Mapele (2017). Para tal, considerou-se que estes sais, após dissolverem (totalmente ou não) formam pares iônicos em metanol. Estes pares iônicos se dissociam parcialmente (fato que foi verificado pelo aumento da condutividade molar das soluções de metanol após a sua diluição). As dissoluções/dissociações aqui relatadas estão representadas na Figura 46. Nos casos onde os sais ficam completamente dissolvidos no metanol (CH_3COOK , CH_3COONa e KI), a

solubilidade foi substituída pela concentração analítica, C , deste sal. Dados para o KBr não estão disponíveis. Nota-se pela Figura 45 que a temperatura pouco influenciou na concentração de íons livres (com excessão do KCl).

Devido ao fato das concentrações presentes na Figura 45 terem sido calculadas com o K_{pi} para 25 °C, esses valores de concentração podem refletir apenas uma estimativa da verdadeira proporção de íons entre os sais.

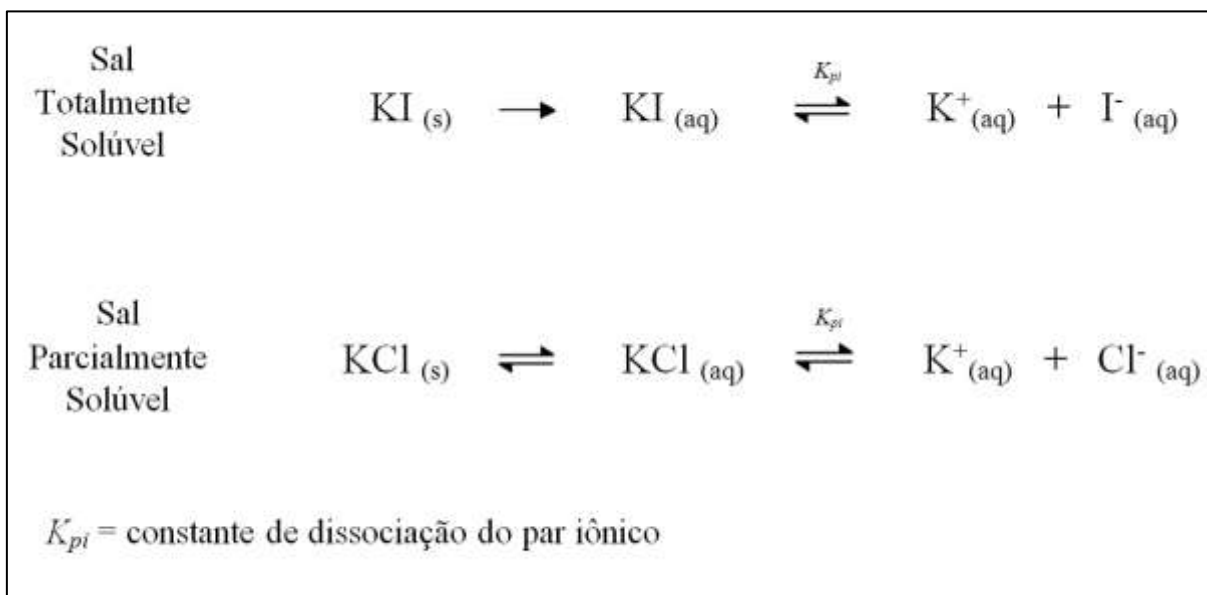


Figura 46. Esquema de dissoluções/dissociações de sais solúveis (exemplificado pelo KI) e parcialmente solúveis (exemplificado pelo KCl).

Quando esse estudo foi proposto, o efeito a ser considerado foi que o íon K^+ diminuiria a energia de ativação em relação ao íon Na^+ , como relatado por Tubino e colaboradores (2016). No presente trabalho, o íon K^+ aumentou os valores das constantes cinéticas da metanólise, porém o íon Na^+ – proveniente do CH_3COONa – também promoveu o aumento das constantes, tanto a 400 rpm como a 800 rpm. Comparando separadamente os sais CH_3COOK e CH_3COONa é possível observar uma tendência de, a 400 rpm, as constantes serem maiores com o uso dos dois aditivos, tendo o CH_3COOK melhores resultados (Figura 47), o que demonstra que o íon K^+ é mais eficiente do que o íon Na^+ .

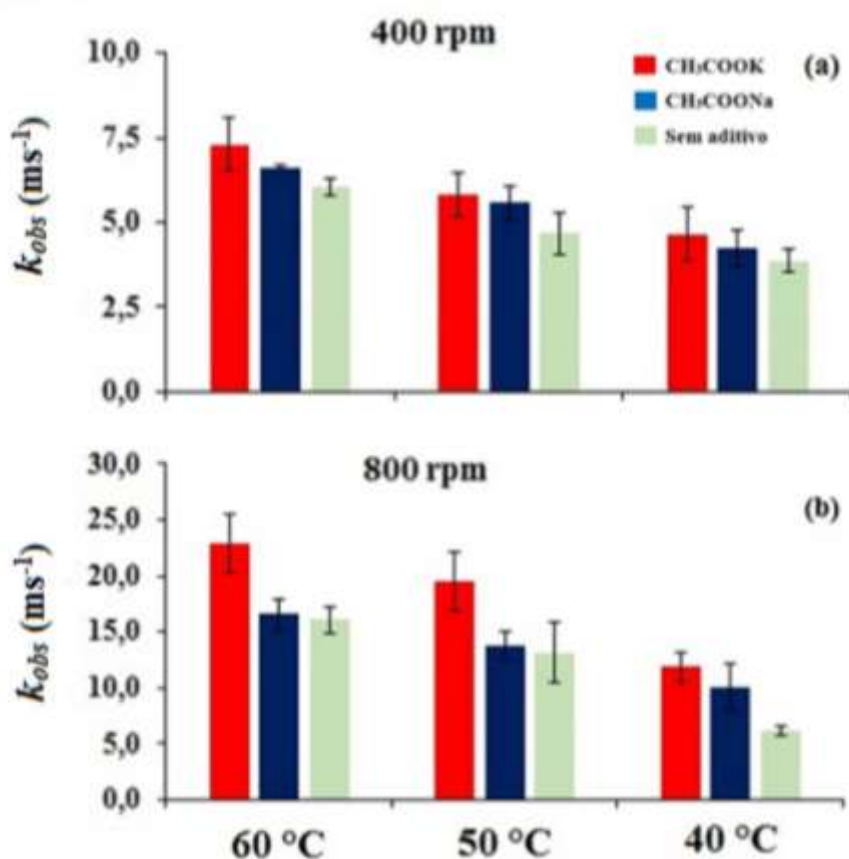


Figura 47. Constantes de velocidade, em ms^{-1} , da metanólise sem aditivo e com o acetato de sódio e o acetato de potássio em 400 rpm (a) e 800 rpm (b).

Avaliando os resultados obtidos com os acetatos de sódio e de potássio e considerando as discussões anteriores, nota-se que ambos os íons, K^+ e Na^+ , proporcionam o aumento da constante de velocidade, sugerindo que ambos os íons K^+ e Na^+ devem proporcionar a estabilização da estrutura do estado de transição.

Com uma maior concentração de íons livres, as cargas parciais no átomo de oxigênio da carbonila e do oxigênio do metóxido são melhor estabilizadas, diminuindo a energia livre do estado de transição, o que resulta em uma velocidade maior da síntese.

Como relatado no tópico 2.3.2, o melhor resultado do íon K^+ seria devido à maior energia livre de Gibbs do par iônico CH_3OK e o menor aumento de energia para alcançar o estado de transição em relação ao íon Na^+ (Figura 11), semelhantemente ao descrito por Tubino e colaboradores (2016) em seu estudo com os metóxidos de sódio e de potássio. Como foram empregados sais de ambos os metais (K^+ e Na^+), é presuposto que esses sais formam o

par iônico com o íon metóxido proveniente do catalisador e apresentem o mesmo comportamento relatado por Tubino *et al.* (2016).

5.7 Determinação da Energia de Ativação

Apenas os valores das energias de ativação para a metanólise com os aditivos totalmente solubilizados foram apresentados, uma vez que a energia de ativação deve ser calculada apenas com a variação da temperatura e, nos casos de sais insolúveis, também existe a diferença da quantidade dissolvida nesta condição.

Como relatado no tópico 2.2.4, a equação de Arrhenius (Eq. 6) pode ser linearizada (Eq. 7) para fornecer o valor da Energia de Ativação (E_a) da reação, bastando os valores da constante de velocidade em pelo menos duas temperaturas serem conhecidas.

A partir da Eq. 7 foram construídos os gráficos de Arrhenius (Figura 48 e 49). Multiplicando-se o coeficiente angular da reta ajustada (obtida pelo método dos mínimos quadrados) pelo negativo da constante universal dos gases perfeitos ($R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) foram calculados as energias de ativação para as metanólises com os diferentes aditivos (Figura 50).

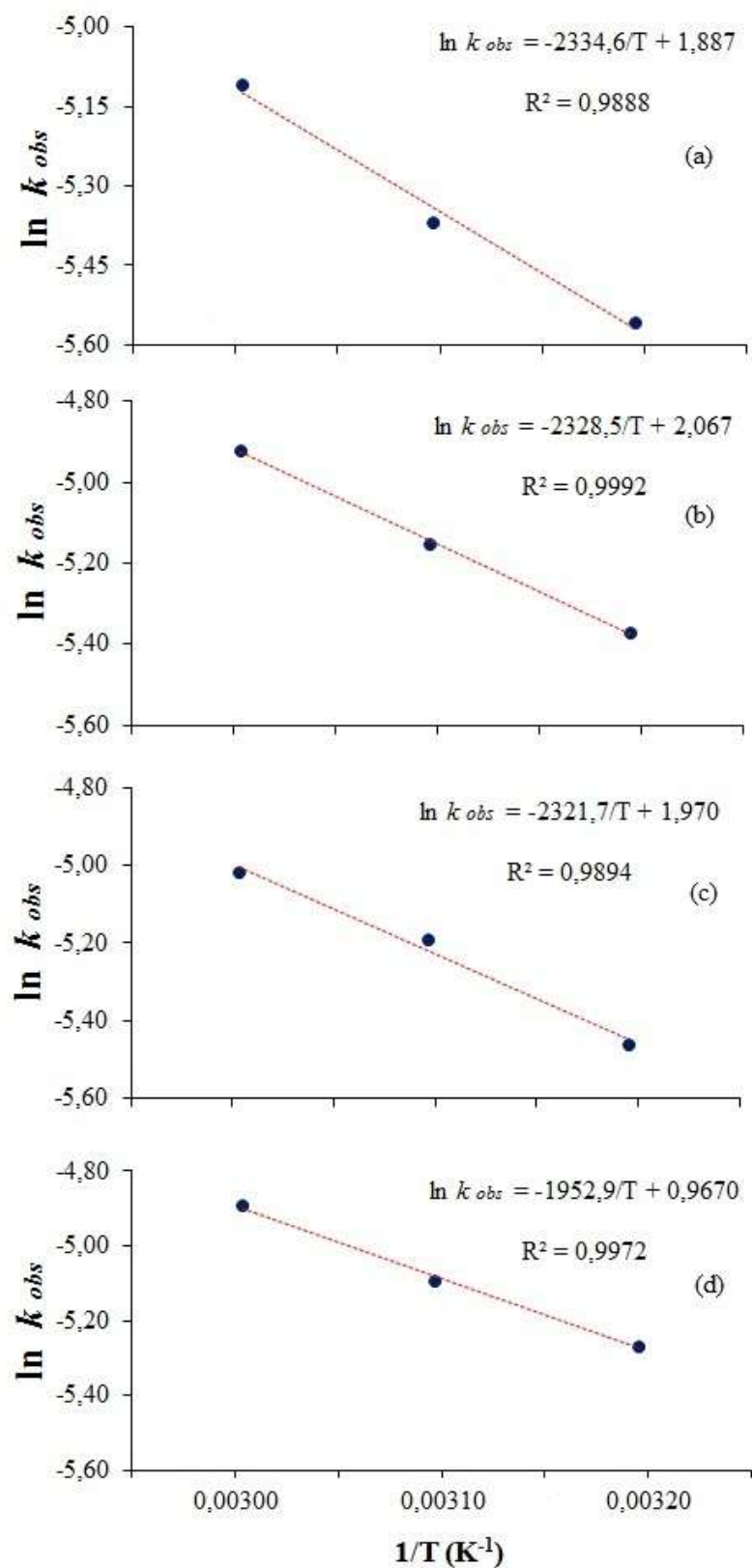


Figura 48. Gráficos de Arrhenius para as sínteses de biodiesel metílico na agitação de 400 rpm com os aditivos: sem aditivo (a), CH₃COOK (b), CH₃COONa (c) e KI (d).

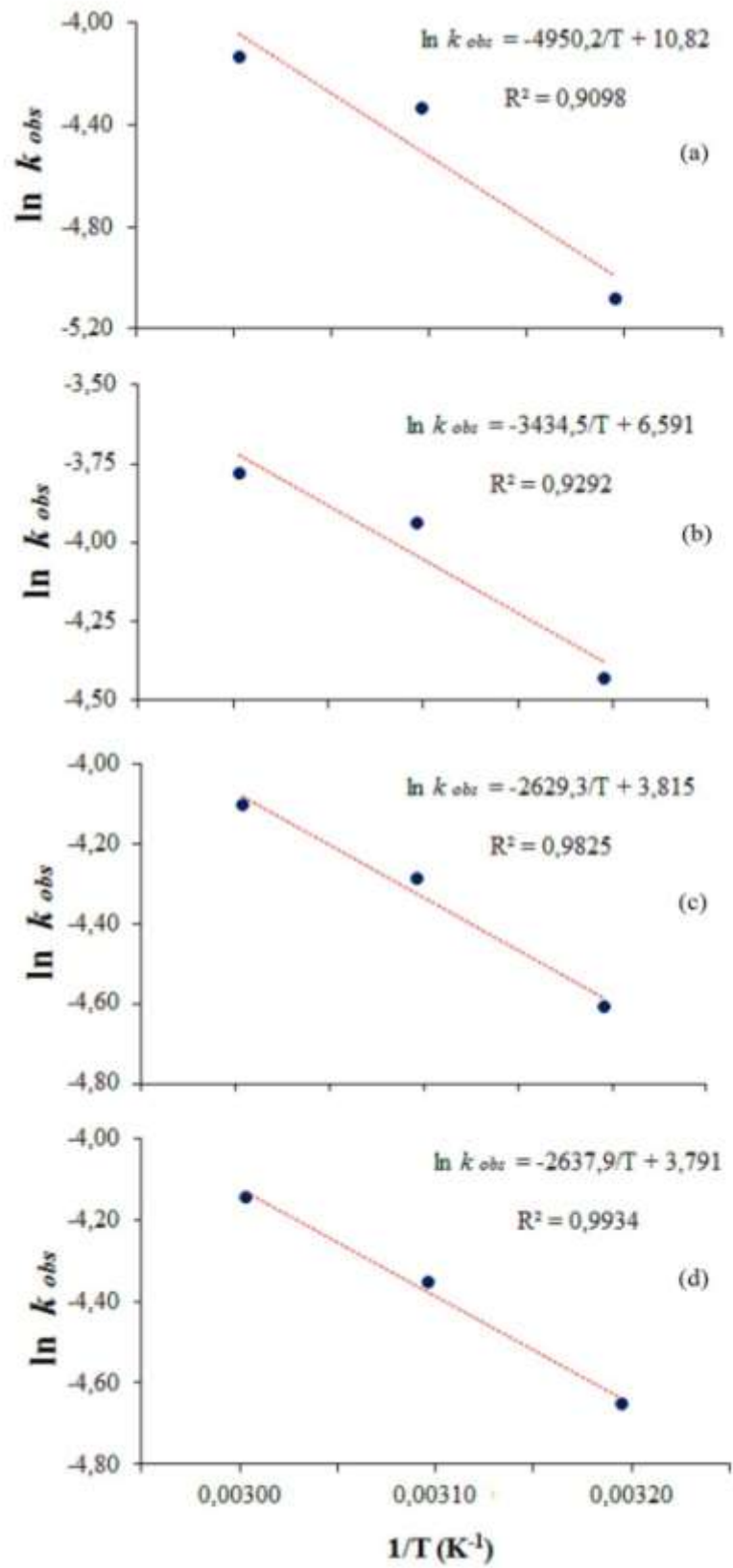


Figura 49. Gráficos de Arrhenius para as sínteses de biodiesel metílico na agitação de 800 rpm com os aditivos: sem aditivo (a), CH₃COOK (b), CH₃COONa (c) e KI (d).

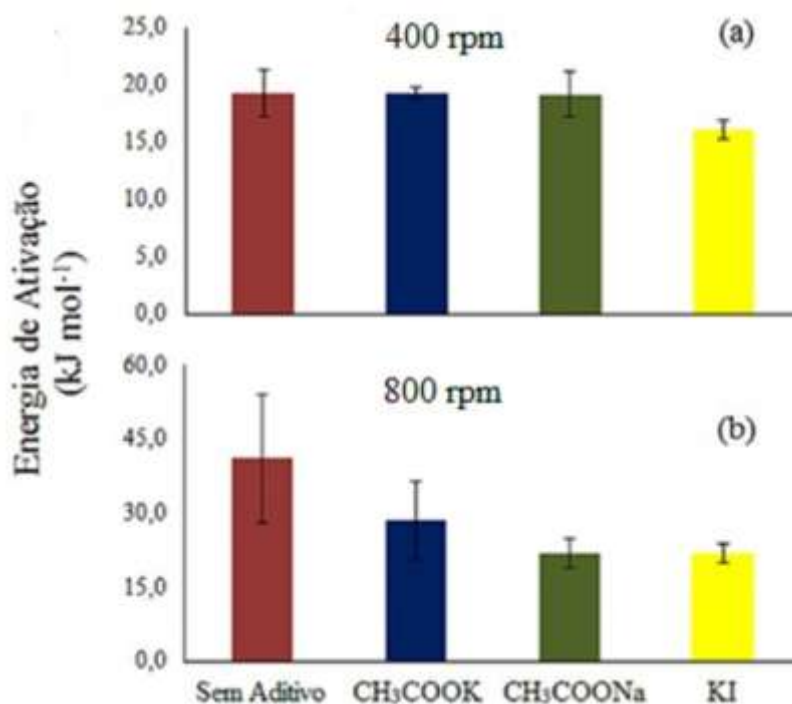


Figura 50. Gráficos das energias de ativação obtidas pela Equação de Arrhenius para as sínteses nas agitações de 400 rpm (a) e 800 rpm (b).

De acordo com Rocha Jr. (2013), a interpretação dos valores de energia de ativação para a metanólise ocorrida na síntese do biodiesel é dificultada devido a presença de fatores extras além da temperatura, que, em uma reação convencional onde os reagentes apresentam facilidade de difusão, proporciona apenas o aumento do número de moléculas com energia de ativação suficiente para a reação ocorrer. Uma vez que o aumento de temperatura neste trabalho também afeta a difusão das espécies químicas, o efeito percebido pelo uso dos aditivos não é o mesmo em cada condição reacional e os valores de energia de ativação encontrados não podem ser comparados e analisados para a proposição de algum mecanismo de ação dos aditivos. Esse valor de energia de ativação inclui todos os fenômenos envolvidos, sendo uma energia de ativação global.

Entretanto, apesar de não ser possível ampliar a discussão sobre estas energias de ativação, vale ressaltar que, a 400 rpm (onde o efeito dos sais é observado nas três temperaturas para todos os aditivos), os valores de energia de ativação ficaram próximos, tendo o iodeto (que obteve as maiores constantes de velocidade observadas) uma energia de ativação menor (Figura 50a) e, a 800 rpm, é possível notar a tendência dos sais diminuírem a energia de ativação (Figura 50b).

CONCLUSÕES

Foi possível a reprodução da metodologia por monitoramento *on-line* da síntese de biodiesel pelo método refratométrico. As mesmas dificuldades relatadas na literatura a respeito da etapa de mistura dos reagentes ocorreram neste trabalho, porém elas não impediram a comparação entre os valores obtidos para as constantes de velocidade.

Pode-se concluir que:

- Com o aumento da temperatura, os valores das constantes de velocidade observada também aumentam em todos os casos (com ou sem aditivos), conforme o esperado;
- A agitação influencia os valores das constantes de velocidade em uma proporção maior do que a temperatura ou os aditivos empregados, de modo que a reação foi conduzida, em média, 2,5 vezes mais rapidamente na agitação alta (800 rpm) do que na agitação baixa (400 rpm);
- O efeito dos sais não se sobressaiu significativamente com a homogeneização baixa na maioria dos casos;
- Com excessão do CH_3COOK , o efeito dos outros aditivos não é perceptível quando alta temperatura (50,0 e 60,0 °C) e alta agitação (800 rpm) são empregadas simultaneamente;
- Tanto o íon K^+ como o Na^+ influenciam no aumento da constante de velocidade observada, possivelmente, por causa da estabilização do estado de transição;
- O melhor resultado do íon K^+ é devido à maior energia livre de Gibbs do par iônico CH_3OK e ao menor aumento de energia para alcançar o estado de transição em relação ao íon Na^+ ;
- Sais de Cl^- influenciaram negativamente os valores das constantes em rotação baixa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Biodiesel. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biodiesel>>. Acesso em: 15 de mar. 2017.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Boletim Mensal do Biodiesel – Janeiro de 2017. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/publicacoes/boletins-anp/Boletim_Mensal_do_Biodiesel/Boletim_Biodiesel_JANEIRO_2017.pdf>. Acesso em: 15 de mar. 2017.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Consumo de combustíveis no Brasil caiu 4,5% na comparação entre 2016 e 2015. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/noticias/3585-consumo-de-combustiveis-no-brasil-caiu-4-5-na-comparacao-entre-2016-e-2015>>. Acesso em: 15 de mar. 2017.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Dados Estatísticos. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/dados-estatisticos>>. Acesso em: 15 de mar. 2017.

ARANTES, H. Oferta de glicerina e produção de Biodiesel. Disponível em: <http://biomercado.com.br/not_detalhe.php?noticia=1248>. Acesso em: 16 de mar. 2017.

ATADASHI, I.M.; AROUA, M.K.; ABDUL AZIZ, A.R.; SULAIMAN, N.M.N. The effects of catalysts in biodiesel production: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, p. 14-26, 2013.

AVHAD, M.R.; MARCHETTI, J.M. A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p.696-718, 2015

BALL, D. W. **Físico-química** v. 2. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006.

BASTOS, A. C. L. M.; RODRIGUES, E. M. S.; SOUZA, J. P. I. **Físico-Química**. Belém: UFPA, 2011.

BHARATHIRAJA, B.; CHAKRAVARTHY, M.; RANJITH KUMAR, R.; YUVARAJ, D.; JAYAMUTHUNAGAI, J.; PRAVEEN KUMAR, R.; PALANI, S.. Biodiesel production using chemical and biological methods – A review of process, catalyst, acyl acceptor, source and process variables. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 368–382, 2014.

BP. Statistical Review of World Energy, June 2016. Disponível em: <<https://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy-economics/statistical-review-2016/bp-statistical-review-of-world-energy-2016-full-report.pdf/>>. Acesso em: 18 de mar. 2017.

BRAZ, D. ENEM 2015 e as miragens: “Pegadinhas”? Disponível em: <<http://fisicanaveia.blogosfera.uol.com.br/2015/10/29/o-enem-2015-e-as-miragens/>>. Acesso em: 7 fev. 2017.

CHEN, Y. H.; HUANG, Y. H.; LIN, R. H.; SHANG, N. C. A continuous-flow biodiesel production process using a rotating packed bed. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 668-673, 2010.

DARNOKO, D. e CHERYAN, M. Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 77, p. 1262-1267, 2000.

DIRECT INDUSTRY. Disponível em: <http://www.directindustry.com/prod/bellingham-stanley-xylem-brand/product-25236-1638486.html#product-item_1566585>. Acesso em: 7 fev. 2017.

DIRECT INDUSTRY. Disponível em: <<http://www.directindustry.com/prod/ariana-industrie-gmbh/product-163009-1693778.html>>. Acesso em: 9 fev. 2017.

DIRECT INDUSTRY. Disponível em: <<http://www.directindustry.com/prod/mettler-toledo-analytical-instruments/product-98369-891825.html>>. Acesso em: 7 fev. 2017.

ESIPOVICH, A.; DANOV, S.; BELOUSOV, A.; ROGOZHINA, A. Improving methods of CaO transesterification activity. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 395, p. 225, 2014.

EUROPEAN BIOMASS INDUSTRY ASSOCIATION. Biodiesel Market. Disponível em: <<http://www.eubia.org/cms/wiki-biomass/biofuels-for-transport/biodiesel/>>. Acesso em: 9 set. 2017.

FERRARO, N. Lei de Snell-Descartes. Disponível em: <http://osfundamentosdafisica.blogspot.com.br/2012_09_01_archive.html>. Acesso em: 7 fev. 2017.

FINE WINE GIFT STORE. Disponível em: <<http://www.finewinegiftstore.com/product/advanced-optics-tri-scale-clinical-refractometer-urine-specific-gravity-urine-refractive-index-and-blood-serum-protein-veterinarian/>>. Acesso em: 7 fev. 2017.

FOGLER, H.S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. New Jersey: Pearson Education Inc., 2006.

FROEHNER, S.; LEITHOLD, J.; LIMA Jr, L. F. Transesterificação de óleos vegetais: caracterização por cromatografia em camada delgada e densidade. **Química Nova**, v. 30, p. 2016-2019, 2007.

GHANEI, R.; MORADI, G. R.; TAHERPOURKALANTARI, R.; ARJMANDZADEH, E. Variation of physical properties during transesterification of sunflower oil to biodiesel as an approach to predict reaction progress. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 1593-1598, 2011.

GLYSTRA, C.; BARTLETT, S. World biodiesel production/consumption to rise 14% by 2020: OECD/FAO. Disponível em: <<http://www.platts.com/latest-news/agriculture/london/world-biodiesel-productionconsumption-to-rise-26485632>>. Acesso em: 18 de mar. 2017.

HAJJARIA, M.; TABATABAEIA, M.; AGHBASHLOD, M.; GHANAVATIA, H. A review on the prospects of sustainable biodiesel production: A global scenario with an emphasis on waste-oil biodiesel utilization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, p. 445-464, 2017.

HAMEED, B.H.; LAI, L.F.; CHIN, L.H. Production of biodiesel from palm oil (*Elaeis guineensis*) using heterogeneous catalyst: An optimized process. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 606–610, 2009.

HASAN M.M.; RAHMAN, M.M. Performance and emission characteristics of biodiesel–diesel blend and environmental and economic impacts of biodiesel production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 74, p. 938 – 948, 2017.

INSTRUMENTOS GPS. Refratômetros – Princípios de Aferição. Disponível em: <<http://www.gpsil.com/our-products/refractometers/measuring-pri/#>>. Acesso em: 7 fev. 2017.

ISTADI, I.; PRASETYO, S.A.; NUGROHO, T.S. Characterization of K₂O/CaO-ZnO Catalyst for Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel. **Procedia Environmental Sciences**, v. 23, p. 394-399, 2015.

JÚNIOR, José Geraldo Rocha. **Síntese de biodiesel: estudo da influência de Catalisadores alcalinos na reação de metanólise por monitoramento online do índice de refração**. 156f. 2014. Tese (Doutorado), Universidade de Campinas - UNICAMP, Campinas. 2013.

LEE, H.V.; JUAN, J.C.; ABDULLAH, N.F.B.; NIZAH, R.; TAUFIQ-YAP, Y.H. Heterogeneous base catalysts for edible palm and non-edible Jatropha-based biodiesel production. **Chemistry Central Journal**, 2014.

LEUNG, D.Y.C.; WU, X.; LEUNG, M.K.H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v. 87, p. 1083–1095, 2009.

LIU, X.; PIAO, X.; WANG, Y.; ZHU, S.; HE, H. Calcium methoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol. **Fuel**, v. 87, p. 1076-1082, 2008.

MA, F.; CLEMENTS, L. D.; HANNA, M. A. The effect of mixing on transesterification of beef tallow. **Bioresource Technology**, v. 69, p. 289-293, 1999.

MAPELE, Renilson. **Estudos auxiliares para a interpretação do efeito salino na produção do biodiesel**. 2017. 55f. Monografia (Graduação em Engenharia Química), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – UFRRJ, Seropédica. 2017.

MEDICAL EXPO. Disponível em: <<http://www.medicalexpo.com/pt/prod/kern-sohn/product-69008-665391.html>>. Acesso em: 7 fev. 2017.

MEDICAL EXPO. Disponível em: <<http://www.medicalexpo.com/pt/prod/auxilab-sl/product-84127-643311.html>>. Acesso em: 9 fev. 2017.

MERCHANT RESEARCH & CONSULTING, LTD. Biodiesel: 2017 World Market Outlook and Forecast up to 2021. Disponível em: <http://mcgroup.co.uk/researches/biodiesel>>. Acesso em: 15 de mar. 2017.

PERRY, H.R.; GREEN; D.W. **Perry's Chemical engineers' handbook**. 8. ed. Estados Unidos da América: McGraw-Hill Professi, 2007.

PULLEN, J.; SAEED, K. Investigation of the factors affecting the progress of base-catalyzed transesterification of rapeseed oil to biodiesel FAME. **Fuel Processing Technology**, v. 130, p. 127-135, 2015.

PUNA, J.F.; GOMES, J.F.; BORDADO, J.C.; CORREIA, M.J.N.; DIAS, A.P.S. Biodiesel production over lithium modified lime catalysts: Activity and deactivation. **Applied Catalysis A: General**, v. 470, p. 451-457, 2014.

RAHIMI, M.; AGHEL, B.; ALITABAR, M.; SEPAHVAND, A.; GHASEMPOUR, H.R.. Optimization of biodiesel production from soybean oil in a microreactor. **Energy Conversion and Management**, v. 79, p. 599-605, 2014.

RASHID, U.; ANWAR, F. Production of biodiesel through base-catalyzed transesterification of safflower oil using an optimized protocol. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 1306–1312, 2008.

RASHTIZADEH, E.; FAEZEH FARZANEH, F. Transesterification of soybean oil catalyzed by Sr–Ti mixed oxides nanocomposite. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, p. 917-923, 2013.

REFRAÇÃO DE UM RAIOS LASER VERDE. Disponível em:
<<https://www.youtube.com/watch?v=IFDatI4bGa4>>. Acesso em: 9 de mai. 2017.

REFRACTOMETER SALES. How does a refractometer works? Disponível em:
<<http://www.refractometersales.com/newsinfo.asp?id=35>>. Acesso em: 7 fev. 2017.

RENEWABLE FUELS ASSOCIATION. World Fuel Ethanol Production. Disponível em:
<<http://ethanolrfa.org/resources/industry/statistics/#1454099103927-61e598f7-7643>>. Acesso em: 18 de mar. 2017.

RICHARD, R.; LI, Y.; DUBREUIL, B.; THIEBAUD-ROUD, S.; PRAT, L. On-line monitoring of the transesterification reaction between triglycerides and ethanol using near infrared spectroscopy combined with gas chromatography. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 6702–6709, 2011.

RICHARD, R.; THIEBAUD-ROUX, S.; PRAT, L. Modelling the kinetics of transesterification reaction of sunflower oil with ethanol in microreactors. **Chemical Engineering Science**, v. 87, p. 258-269, 2013.

SERWAY, R. A. **Fundamentos de física** v. 2. São Paulo: Cengage Learning, 2012.

SHAHBAZI, M. R.; KHOSHANDAM, B.; NASIRI, M.; GHAZVINI. Biodiesel production via alkali-catalyzed transesterification of Malaysian RBD palm oil – characterization, kinetics model. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 43, n. 4, p. 504-510, 2012.

SINGH, A.; HE, B.; THOMPSON, J.; GERPEN, J. V. Process optimization of biodiesel production using alkaline catalysts. **Applied Engineering in Agriculture**, v. 22, n. 4, p. 597-600, 2006.

SREE, R.; KURIAKOSE, S. Alkali salts of heteropoly tungstates: Efficient catalysts for the synthesis of biodiesel from edible and non-edible oils. **Journal of Energy Chemistry**, v. 24, p. 87-92, 2015.

STANTON, M.G.; ALLEN, C. B.; KISSLING, R. M.; LINCOLN, A. L.; GAGNÉ, M. R. New catalysts for the ester- interchange reaction: the role of alkali-metal alkoxide clusters in achieving unprecedented reaction rates. **Journal American Chemical Society**, v. 120, p. 5981, 1998.

TAKASE, M.; ZHANG, M.; FENG, W.; CHEN, Y.; ZHAO, T.; COBBINA, S.J.; YANG, L.; WUC, X. Application of zirconia modified with KOH as heterogeneous solid base catalyst to new non-edible oil for biodiesel. **Energy Conversion and Management**, v. 80, p. 117-125, 2014.

TUBINO, M.; JUNIOR, J.G.R.; BAUERFELDT, G.F. Biodiesel synthesis with alkaline catalysts: A new refractometric monitoring and kinetic study. **Fuel**, v. 125, p. 164-172, 2014.

TUBINO, M.; JUNIOR, J.G.R.; BAUERFELDT, G.F. Biodiesel synthesis: A study of the triglyceride methanolysis reaction with alkaline catalysts. **Catalysis Communications**, v. 75, p. 6-12, 2016.

TUBINO, M.; OLIVEIRA, A. Continuous Monitoring of a Transesterification Reaction Using an Analytical Balance. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, p. 1-5, 2017.

U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION (EIA). Monthly Biodiesel Production Report, July 2016. Disponível em: <http://www.eia.gov/energyexplained/index.cfm/data/index.cfm?page=biofuel_biodiesel_home>. Acesso em: 15 de mar. 2017.

VERMA,P.; SHARMA, M. P. Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 62, p. 1063-1071, 2016.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**, v. 92, p. 297-305, 2004.

WU, H.; ZHANG, J.; WEI, Q.; ZHENG, J.; ZHANG J. Transesterification of soybean oil to biodiesel using zeolite supported CaO as strong base catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 109, p. 13-18, 2012.

XIE, W. e LI, H. Hydroxyl content and refractive index determinations on transesterified soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 83, n.10, p. 869-872, 2006.

XIE, W.; ZHAO, L. Production of biodiesel by transesterification of soybean oil using calcium supported tin oxides as heterogeneous catalysts. **Energy Conversion and Management**, v. 76, p. 55-62, 2013.

YAN, S.; DIMAGGIO, C.; MOHAN, S.; KIM, M.; SALLEY, S. O.; K. Y.; SIMON, K. Y. Advancements in heterogeneous catalysis for biodiesel synthesis. **Topics in Catalysis**, v. 53, p. 721-736, 2010.

YUI, S.; YEH, S. Land use change emissions from oil palm expansion in Pará, Brazil depend on proper policy enforcement on deforested lands. **Environmental research letters**, v. 8, p. 1-9, 2013.

ZABALA, S.; ARZAMENDI, G.; REYERO, I.; GANDÍA, L.M. Monitoring of the methanolysis reaction for biodiesel production by off-line and on-line refractive index and speed of sound measurements. **Fuel**, v. 121, p. 157-164, 2014.

ZABETI, M.; DAUD, W.M.A.W.; AROUA, M.K. Optimization of the activity of CaO/Al₂O₃ catalyst for biodiesel production using response surface methodology. **Applied Catalysis A: General**, v. 366, p. 154-159, 2009.

ANEXOS

- I - Índices de refração da curva de índice de refração versus conversão.
- II - Índices de refração da determinação dos pontos de início e fim da reação.
- III - Índices de refração a 40 °C e 400 rpm da síntese sem aditivo.
- IV - Índices de refração a 40 °C e 400 rpm da síntese com acetato de potássio.
- V - Índices de refração a 40 °C e 400 rpm da síntese com iodeto de potássio.
- VI - Índices de refração a 40 °C e 400 rpm da síntese com brometo de potássio.
- VII - Índices de refração a 40 °C e 400 rpm da síntese com cloreto de potássio.
- VIII - Índices de refração a 40 °C e 400 rpm da síntese com cloreto de sódio.
- IX - Índices de refração a 40 °C e 400 rpm da síntese com acetato de sódio
- X - Índices de refração a 50 °C e 400 rpm da síntese sem aditivo.
- XI - Índices de refração a 50 °C e 400 rpm da síntese com acetato de potássio.
- XII - Índices de refração a 50 °C e 400 rpm da síntese com iodeto de potássio.
- XIII - Índices de refração a 50 °C e 400 rpm da síntese com brometo de potássio.
- XIV - Índices de refração a 50 °C e 400 rpm da síntese com cloreto de potássio.
- XV - Índices de refração a 50 °C e 400 rpm da síntese com cloreto de sódio.
- XVI - Índices de refração a 50 °C e 400 rpm da síntese com acetato de sódio
- XVII - Índices de refração a 60 °C e 400 rpm da síntese sem aditivo.
- XVIII - Índices de refração a 60 °C e 400 rpm da síntese com acetato de potássio.
- XIX - Índices de refração a 60 °C e 400 rpm da síntese com iodeto de potássio.
- XX - Índices de refração a 60 °C e 400 rpm da síntese com brometo de potássio.
- XXI - Índices de refração a 60 °C e 400 rpm da síntese com cloreto de potássio.
- XXII - Índices de refração a 60 °C e 400 rpm da síntese com cloreto de sódio.
- XXIII - Índices de refração a 60 °C e 400 rpm da síntese com acetato de sódio.
- XXIV - Índices de refração a 40 °C e 800 rpm da síntese sem aditivo.
- XXV - Índices de refração a 40 °C e 800 rpm da síntese com acetato de potássio.
- XXVI - Índices de refração a 40 °C e 800 rpm da síntese com iodeto de potássio.
- XXVII - Índices de refração a 40 °C e 800 rpm da síntese com brometo de potássio.
- XXVIII - Índices de refração a 40 °C e 800 rpm da síntese com cloreto de potássio.
- XXIX - Índices de refração a 40 °C e 800 rpm da síntese com cloreto de sódio.

- XXX - Índices de refração a 40 °C e 800 rpm da síntese com acetato de sódio
- XXXI - Índices de refração a 50 °C e 800 rpm da síntese sem aditivo.
- XXXII - Índices de refração a 50 °C e 800 rpm da síntese com acetato de potássio.
- XXXIII - Índices de refração a 50 °C e 800 rpm da síntese com iodeto de potássio.
- XXXIV - Índices de refração a 50 °C e 800 rpm da síntese com brometo de potássio.
- XXXV - Índices de refração a 50 °C e 800 rpm da síntese com cloreto de potássio.
- XXXVI - Índices de refração a 50 °C e 800 rpm da síntese com cloreto de sódio.
- XXXVII - Índices de refração a 50 °C e 800 rpm da síntese com acetato de sódio
- XXXVIII - Índices de refração a 60 °C e 800 rpm da síntese sem aditivo.
- XXXIX - Índices de refração a 60 °C e 800 rpm da síntese com acetato de potássio.
- XL - Índices de refração a 60 °C e 800 rpm da síntese com iodeto de potássio.
- XLI - Índices de refração a 60 °C e 800 rpm da síntese com brometo de potássio.
- XLII - Índices de refração a 60 °C e 800 rpm da síntese com cloreto de potássio.
- XLIII - Índices de refração a 60 °C e 800 rpm da síntese com cloreto de sódio.
- XLIV - Índices de refração a 60 °C e 800 rpm da síntese com acetato de sódio.
- XLV - Gráficos de $\Delta n_t / \Delta n_{total}$ versus t' no monitoramento sem aditivo e empregando acetato de potássio, acetato de sódio e iodeto de potássio como aditivos a 400 rpm e 40,0 °C.
- XLVI - Gráficos de $\Delta n_t / \Delta n_{total}$ versus t' no monitoramento empregando brometo de potássio, cloreto de potássio e cloreto de sódio como aditivos a 400 rpm e 40,0 °C.
- XLVII - Gráficos de $\Delta n_t / \Delta n_{total}$ versus t' no monitoramento sem aditivo e empregando acetato de potássio, acetato de sódio e iodeto de potássio como aditivos a 400 rpm e 50,0 °C.
- XLVIII - Gráficos de $\Delta n_t / \Delta n_{total}$ versus t' no monitoramento empregando brometo de potássio, cloreto de potássio e cloreto de sódio como aditivos a 400 rpm e 50,0 °C.
- XLIX - Gráficos de $\Delta n_t / \Delta n_{total}$ versus t' no monitoramento sem aditivo e empregando acetato de potássio, acetato de sódio e iodeto de potássio como aditivos a 400 rpm e 60,0 °C.
- L - Gráficos de $\Delta n_t / \Delta n_{total}$ versus t' no monitoramento empregando brometo de potássio, cloreto de potássio e cloreto de sódio como aditivos a 400 rpm e 60,0 °C.

- LI - Gráficos de $\Delta n_t / \Delta n_{total}$ *versus* t' no monitoramento sem aditivo e empregando acetato de potássio, acetato de sódio e iodeto de potássio como aditivos a 800 rpm e 40,0 °C.
- LII - Gráficos de $\Delta n_t / \Delta n_{total}$ *versus* t' no monitoramento empregando brometo de potássio, cloreto de potássio e cloreto de sódio como aditivos a 800 rpm e 40,0 °C.
- LIII - Gráficos de $\Delta n_t / \Delta n_{total}$ *versus* t' no monitoramento sem aditivo e empregando acetato de potássio, acetato de sódio e iodeto de potássio como aditivos a 800 rpm e 50,0 °C.
- LIV - Gráficos $\Delta n_t / \Delta n_{total}$ *versus* t' no monitoramento empregando brometo de potássio, cloreto de potássio e cloreto de sódio como aditivos a 800 rpm e 50,0 °C.
- LV - Gráficos de $\Delta n_t / \Delta n_{total}$ *versus* t' no monitoramento sem aditivo e empregando acetato de potássio, acetato de sódio e iodeto de potássio como aditivos a 800 rpm e 60,0 °C.
- LVI - Gráficos de $\Delta n_t / \Delta n_{total}$ *versus* t' no monitoramento empregando brometo de potássio, cloreto de potássio e cloreto de sódio como aditivos a 800 rpm e 60,0 °C.
- LVII - Constantes de velocidade
- LVIII - Energias de ativação

Anexo I – Índices de refração da curva de índice de refração *versus* conversão.

		1 minuto	2 minutos	3 minutos
Conversão (%)	Réplica	n	n	n
0,0	1	1,4639	1,4655	1,4654
	2	1,4655	1,4665	1,4660
	3	1,4679	1,4677	1,4679
10,0	1	1,4623	1,4634	1,4639
	2	1,4645	1,4636	1,4641
	3	1,4651	1,4651	1,4651
20,0	1	1,4636	1,4639	1,4632
	2	1,4629	1,4626	1,4624
	3	1,4635	1,4633	1,4637
30,0	1	1,4601	1,4606	1,4610
	2	1,4610	1,4611	1,4614
	3	1,4607	1,4606	1,4607
40,0	1	1,4596	1,4593	1,4596
	2	1,4605	1,4593	1,4596
	3	1,4611	1,4610	1,4614
50,0	1	1,4581	1,4582	1,4575
	2	1,4587	1,4593	1,4576
	3	1,4601	1,4609	1,4599
60,0	1	1,4574	1,4572	1,4575
	2	1,4576	1,4581	1,4589
	3	1,4578	1,4578	1,4578
70,0	1	1,4540	1,4540	1,4546
	2	1,4552	1,4552	1,4551
	3	1,4541	1,4556	1,4558
80,0	1	1,4520	1,4526	1,4528
	2	1,4520	1,4540	1,4539
	3	1,4549	1,4556	1,4554
90,0	1	1,4520	1,4524	1,4535
	2	1,4524	1,4528	1,4529
	3	1,4546	1,4531	1,4528
100,0	1	1,4520	1,4518	1,4520
	2	1,4527	1,4527	1,4528
	3	1,4527	1,4531	1,4536

Anexo II – Índices de refração da determinação dos pontos de início e fim da reação.

CONVERSÃO DE 100%						CONVERSÃO DE 0%					
60,0 °C		50,0 °C		40,0 °C		60,0 °C		50,0 °C		40,0 °C	
Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n
2,0	1,4571	3,5	1,4525	0,0	1,4731	0,0	1,4728	1,0	1,4726	1,0	1,4720
3,0	1,4557	4,0	1,4524	1,0	1,4720	1,0	1,4733	1,5	1,4717	1,5	1,4713
4,0	1,4538	4,5	1,4514	1,5	1,4713	2,0	1,4712	2,0	1,4711	2,0	1,4697
5,0	1,4528	5,0	1,4504	2,0	1,4697	2,5	1,4707	2,5	1,4700	2,5	1,4688
6,0	1,4525	5,5	1,4505	2,5	1,4688	3,0	1,4696	3,0	1,4689	3,0	1,4673
7,0	1,4523	6,0	1,4515	3,0	1,4673	3,5	1,4687	3,5	1,4671	3,5	1,4665
8,0	1,4517	7,0	1,4516	3,5	1,4665	4,0	1,4673	4,0	1,4665	4,0	1,4660
9,0	1,4513	8,0	1,4510	4,0	1,4660	4,5	1,4665	4,5	1,4659	4,5	1,4656
10	1,4510	9,0	1,4515	4,5	1,4656	5,0	1,4665	5,0	1,4656	5,0	1,4657
11	1,4506	10	1,4513	5,0	1,4657	5,5	1,4667	5,5	1,4653	5,5	1,4677
12	1,4502	11	1,4508	5,5	1,4677	6,0	1,4670	6,0	1,4672		
13	1,4502	12	1,4505	9,0	1,4652						
14	1,4504	13	1,4504	10	1,4649						
15	1,4502	14	1,4505	14	1,4655						
16	1,4503	15	1,4504	15	1,4670						
17	1,4503	16	1,4504	16	1,4669						
18	1,4502			17	1,4664						
20	1,4503			18	1,4664						
				19	1,4660						
				20	1,4648						

Anexo III – Índices de refração a 40,0 °C e 400 rpm da síntese sem aditivo.

Réplica 1				Réplica 2				Réplica 3			
Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n
0,8	1,4706	7,5	1,4561	1,2	1,4709	8,0	1,4617	0,8	1,4711	7,5	1,4635
1,0	1,4710	7,7	1,4553	1,3	1,4709	8,2	1,4597	1,0	1,4718	7,7	1,4635
1,2	1,4709	7,8	1,4549	1,5	1,4710	8,3	1,4595	1,2	1,4717	7,8	1,4634
1,3	1,4708	8,0	1,4545	1,7	1,4709	8,5	1,4589	1,3	1,4717	8,0	1,4634
1,5	1,4707	8,2	1,4541	1,8	1,4709	8,7	1,4579	1,5	1,4717	8,2	1,4631
1,7	1,4707	8,3	1,4538	2,0	1,4708	8,8	1,4577	1,7	1,4716	8,3	1,4625
1,8	1,4699	8,5	1,4525	2,2	1,4708	9,0	1,4576	1,8	1,4715	8,5	1,4623
2,0	1,4698	8,7	1,4524	2,3	1,4707	9,2	1,4574	2,0	1,4714	8,7	1,4617
2,2	1,4696	8,8	1,4524	2,5	1,4706	9,3	1,4572	2,2	1,4710	8,8	1,4613
2,3	1,4680	9,0	1,4514	2,7	1,4700	9,5	1,4569	2,3	1,4708	9,0	1,4604
2,5	1,4666	9,2	1,4506	2,8	1,4698	9,7	1,4560	2,5	1,4701	9,2	1,4587
2,7	1,4664			3,0	1,4697	9,8	1,4553	2,7	1,4701	9,3	1,4588
2,8	1,4663			3,2	1,4696	10,0	1,4553	2,8	1,4699	9,5	1,4586
3,0	1,4660			3,3	1,4694	10,2	1,4548	3,0	1,4696	9,7	1,4580
3,2	1,4656			3,5	1,4682	10,3	1,4542	3,2	1,4696	9,8	1,4571
3,3	1,4654			3,7	1,4681	10,5	1,4542	3,3	1,4694	10,0	1,4567
3,5	1,4645			3,8	1,4680	10,7	1,4525	3,5	1,4688	10,2	1,4561
3,7	1,4643			4,0	1,4674	10,8	1,4519	3,7	1,4689	10,3	1,4552
3,8	1,4643			4,2	1,4669	11,0	1,4516	3,8	1,4669	10,5	1,4549
4,0	1,4642			4,3	1,4669			4,0	1,4668	10,7	1,4543
4,2	1,4642			4,5	1,4664			4,2	1,4668	10,8	1,4536
4,3	1,4641			4,7	1,4663			4,3	1,4664	11,0	1,4527
4,5	1,4640			4,8	1,4662			4,5	1,4664	11,2	1,4519
4,7	1,4639			5,0	1,4662			4,7	1,4664		
4,8	1,4640			5,2	1,4660			4,8	1,4664		
5,0	1,4639			5,3	1,4658			5,0	1,4664		
5,2	1,4632			5,5	1,4658			5,2	1,4663		
5,3	1,4627			5,7	1,4655			5,3	1,4662		
5,5	1,4623			5,8	1,4653			5,5	1,4660		
5,7	1,4621			6,0	1,4652			5,7	1,4660		
5,8	1,4621			6,2	1,4643			5,8	1,4659		
6,0	1,4620			6,3	1,4643			6,0	1,4658		
6,2	1,4613			6,5	1,4641			6,2	1,4656		
6,3	1,4599			6,7	1,4641			6,3	1,4658		
6,5	1,4596			6,8	1,4640			6,5	1,4654		
6,7	1,4589			7,0	1,4638			6,7	1,4652		
6,8	1,4589			7,2	1,4636			6,8	1,4651		
7,0	1,4581			7,3	1,4629			7,0	1,4651		
7,2	1,4576			7,5	1,4626			7,2	1,4648		
7,3	1,4570			7,8	1,4619			7,3	1,4645		

Anexo IV – Índices de refração a 40,0 °C e 400 c da síntese com acetato de potássio.

Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3			
Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n
1,2	1,4708	1,0	1,4708	0,8	1,4716	7,8	1,4632
1,3	1,4708	1,2	1,4708	1,0	1,4717	8,0	1,4624
1,5	1,4708	1,3	1,4706	1,2	1,4708	8,2	1,4620
1,7	1,4707	1,5	1,4705	1,3	1,4715	8,3	1,4617
1,8	1,4706	1,7	1,4700	1,5	1,4717	8,5	1,4614
2,0	1,4703	1,8	1,4696	1,7	1,4715	8,7	1,4591
2,2	1,4696	2,0	1,4695	1,8	1,4704	8,8	1,4590
2,3	1,4695	2,2	1,4681	2,0	1,4702	9,0	1,4590
2,5	1,4688	2,3	1,4681	2,2	1,4700	9,2	1,4589
2,7	1,4681	2,5	1,4671	2,3	1,4699	9,3	1,4586
2,8	1,4674	2,7	1,4668	2,5	1,4671	9,5	1,4585
3,0	1,4670	2,8	1,4664	2,7	1,4689	9,7	1,4572
3,2	1,4671	3,0	1,4663	2,8	1,4671	9,8	1,4566
3,3	1,4670	3,2	1,4662	3,0	1,4670	10,0	1,4555
3,5	1,4663	3,3	1,4660	3,2	1,4666	10,8	1,4516
3,7	1,4661	3,5	1,4658	3,3	1,4666	11,0	1,4510
3,8	1,4656	3,7	1,4656	3,5	1,4664		
4,0	1,4646	3,8	1,4653	3,7	1,4663		
4,2	1,4645	4,0	1,4646	3,8	1,4663		
4,3	1,4643	4,2	1,4644	4,0	1,4663		
4,5	1,4643	4,3	1,4636	4,2	1,4661		
4,7	1,4638	4,5	1,4630	4,3	1,4662		
4,8	1,4635	4,7	1,4622	4,5	1,4661		
5,0	1,4633	4,8	1,4618	4,7	1,4661		
5,2	1,4630	5,0	1,4605	4,8	1,4660		
5,3	1,4617	5,2	1,4595	5,0	1,4657		
5,5	1,4612	5,3	1,4590	5,2	1,4657		
5,7	1,4599	5,5	1,4586	5,3	1,4656		
5,8	1,4593	5,7	1,4576	5,5	1,4656		
6,0	1,4586	5,8	1,4569	5,7	1,4656		
6,2	1,4581	6,0	1,4558	5,8	1,4649		
6,3	1,4575	6,2	1,4550	6,0	1,4648		
6,5	1,4568	6,3	1,4541	6,2	1,4639		
6,7	1,4562	6,5	1,4534	6,3	1,4644		
6,8	1,4559	6,7	1,4532	6,5	1,4643		
7,0	1,4553	6,8	1,4528	6,7	1,4636		
7,2	1,4548	7,0	1,4521	6,8	1,4637		
7,3	1,4542	7,2	1,4512	7,0	1,4637		
7,5	1,4535	7,3	1,4505	7,2	1,4636		
7,7	1,4527			7,3	1,4636		
7,8	1,4517			7,5	1,4633		
8,0	1,4512			7,7	1,4633		

Anexo V – Índices de refração a 40,0 °C e 400 RPM da síntese com iodeto de potássio.

Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3	
Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n
0,8	1,4717	1,0	1,4680	1,0	1,4654
1,0	1,4714	1,2	1,4681	1,4	1,4661
1,2	1,4706	1,3	1,4678	1,6	1,4660
1,3	1,4704	1,5	1,4677	1,8	1,4657
1,5	1,4693	1,7	1,4678	2,3	1,4643
1,7	1,4689	1,8	1,4670	2,6	1,4641
1,8	1,4678	2,0	1,4665	2,7	1,4640
2,0	1,4669	2,2	1,4662	2,8	1,4636
2,2	1,4667	2,3	1,4661	3,2	1,4624
2,3	1,4662	2,5	1,4660	3,3	1,4617
2,5	1,4661	2,7	1,4646	3,5	1,4606
2,7	1,4660	2,8	1,4645	3,7	1,4595
2,8	1,4656	3,0	1,4639	3,8	1,4590
3,0	1,4651	3,2	1,4633	4,0	1,4577
3,2	1,4640	3,3	1,4622	4,2	1,4555
3,3	1,4638	3,5	1,4611	4,3	1,4548
3,5	1,4635	3,7	1,4606	4,5	1,4540
3,7	1,4626	3,8	1,4593	4,7	1,4531
3,8	1,4618	4,0	1,4580	4,8	1,4529
4,0	1,4612	4,2	1,4573		
4,2	1,4593	4,3	1,4564		
4,3	1,4588	4,5	1,4554		
4,5	1,4576	4,7	1,4550		
4,7	1,4567	4,8	1,4543		
4,8	1,4555	5,0	1,4532		
5,0	1,4551	5,2	1,4524		
5,2	1,4542				
5,5	1,4527				
5,7	1,4520				

Anexo VI – Índices de refração a 40,0 °C e 400 rpm da síntese com brometo de potássio.

Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3	
Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n
1,0	1,4720	1,0	1,4710	1,3	1,4687
1,3	1,4716	1,2	1,4714	1,5	1,4677
1,7	1,4707	1,3	1,4708	2,0	1,4675
1,8	1,4706	1,5	1,4706	2,2	1,4666
2,2	1,4705	1,7	1,4705	3,0	1,4664
2,3	1,4700	1,8	1,4702	3,3	1,4663
2,5	1,4698	2,0	1,4698	3,7	1,4661
2,7	1,4698	2,2	1,4694	4,0	1,4651
2,8	1,4692	2,3	1,4691	4,5	1,4649
3,0	1,4688	2,5	1,4690	4,7	1,4648
3,2	1,4679	2,7	1,4679	4,8	1,4646
3,3	1,4678	2,8	1,4679	5,0	1,4645
3,5	1,4675	3,0	1,4670	5,5	1,4644
3,8	1,4664	3,2	1,4669	5,8	1,4642
4,0	1,4661	3,3	1,4668	6,3	1,4640
4,3	1,4660	3,5	1,4667	6,5	1,4638
4,5	1,4657	3,7	1,4665	6,8	1,4637
4,7	1,4656	3,8	1,4662	7,4	1,4636
4,8	1,4653	4,0	1,4662	8,0	1,4634
5,0	1,4650	4,2	1,4662	8,7	1,4632
5,2	1,4640	4,3	1,4661	9,2	1,4630
5,3	1,4641	4,5	1,4661	9,3	1,4629
5,5	1,4639	4,7	1,4661	9,7	1,4626
5,7	1,4639	4,8	1,4660	9,8	1,4625
5,8	1,4638	5,0	1,4657	10,0	1,4622
6,0	1,4638	5,2	1,4656	10,2	1,4618
6,2	1,4637	5,3	1,4655	10,3	1,4615
6,3	1,4634	5,5	1,4652	10,5	1,4613
6,5	1,4628	5,7	1,4643	10,7	1,4605
6,7	1,4621	5,8	1,4643	10,8	1,4596
6,8	1,4617	6,0	1,4641	11,0	1,4594
7,2	1,4594	6,2	1,4640	12,3	1,4585
7,3	1,4588	6,3	1,4639	12,5	1,4583
7,5	1,4580	6,5	1,4637	12,7	1,4583
7,7	1,4575	6,7	1,4637	12,8	1,4579
7,8	1,4569	6,8	1,4630	13,0	1,4569
8,0	1,4558	7,2	1,4621	13,2	1,4561
8,2	1,4556	7,8	1,4606	13,3	1,4555
8,3	1,4559	8,0	1,4595	13,5	1,4551
8,5	1,4549	8,2	1,4582	13,7	1,4541
8,7	1,4541	8,3	1,4576	13,8	1,4527
8,8	1,4534	8,5	1,4575	14,0	1,4525
9,0	1,4533	8,7	1,4571	14,2	1,4525
9,2	1,4527	8,8	1,4565	14,3	1,4514
9,3	1,4521	9,0	1,4552		
9,5	1,4511				

Anexo VII – Índices de refração a 40,0 °C e 400 rpm da síntese com cloreto de potássio.

Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3	
Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n
1,0	1,4679	1,3	1,4690	2,3	1,4705
1,7	1,4680	1,5	1,4696	2,5	1,4693
2,0	1,4679	1,8	1,4700	2,7	1,4681
2,2	1,4677	2,0	1,4690	2,8	1,4681
2,3	1,4666	2,2	1,4689	3,0	1,4679
2,5	1,4662	2,3	1,4688	3,2	1,4666
2,7	1,4661	2,5	1,4686	3,3	1,4665
2,8	1,4658	2,7	1,4686	3,5	1,4662
3,0	1,4649	3,0	1,4685	3,7	1,4660
3,3	1,4646	3,2	1,4682	3,8	1,4658
3,7	1,4645	3,3	1,4680	4,0	1,4657
3,8	1,4644	3,5	1,4678	4,2	1,4655
4,2	1,4643	3,7	1,4678	4,3	1,4648
4,3	1,4642	3,8	1,4675	4,5	1,4647
4,5	1,4636	4,0	1,4670	4,7	1,4646
4,7	1,4633	4,2	1,4670	4,8	1,4647
4,8	1,4628	4,3	1,4668	5,0	1,4644
5,0	1,4622	4,5	1,4670	5,2	1,4640
5,2	1,4621	4,8	1,4668	5,3	1,4638
5,3	1,4613	5,0	1,4666	5,5	1,4638
5,5	1,4598	5,2	1,4663	5,7	1,4637
5,7	1,4598	5,8	1,4643	5,8	1,4635
5,8	1,4596	6,0	1,4634	6,0	1,4633
6,0	1,4595	6,3	1,4621	6,2	1,4628
6,2	1,4594	6,8	1,4610	6,3	1,4621
6,3	1,4590	7,0	1,4598	6,5	1,4620
6,5	1,4582	7,2	1,4595	6,7	1,4616
6,7	1,4579	7,3	1,4589	6,8	1,4614
6,8	1,4576	7,5	1,4580	7,0	1,4613
7,0	1,4574	7,7	1,4577	7,2	1,4602
7,2	1,4570	7,8	1,4577	7,3	1,4592
7,3	1,4561	8,0	1,4574	7,5	1,4584
7,5	1,4561	8,2	1,4571	7,7	1,4576
7,7	1,4556	8,3	1,4565	7,8	1,4571
7,8	1,4556	8,5	1,4559	8,0	1,4563
8,0	1,4551	8,7	1,4557	8,2	1,4559
8,2	1,4547	8,8	1,4553	8,3	1,4559
8,3	1,4542	9,2	1,4526	8,5	1,4556
8,5	1,4540	9,3	1,4523	8,7	1,4552
8,7	1,4538	9,5	1,4517	8,8	1,4545
8,8	1,4525	9,7	1,4508	9,0	1,4539
9,0	1,4521	9,8	1,4501	9,2	1,4531
9,3	1,4511				

Anexo VIII – Índices de refração a 40,0 °C e 400 rpm da síntese com cloreto de sódio.

Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3	
Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n
1,0	1,4719	1,3	1,4707	1,0	1,4709
1,2	1,4716	1,5	1,4703	1,2	1,4708
1,3	1,4709	1,7	1,4676	1,8	1,4698
1,5	1,4707	1,8	1,4665	2,0	1,4696
1,7	1,4706	2,0	1,4665	2,2	1,4680
1,8	1,4699	2,2	1,4663	2,3	1,4665
2,0	1,4692	2,3	1,4661	2,5	1,4663
2,2	1,4680	2,5	1,4650	2,7	1,4660
2,3	1,4670	2,7	1,4646	3,0	1,4656
2,5	1,4663	2,8	1,4643	3,2	1,4653
2,7	1,4662	3,0	1,4641	3,3	1,4644
2,8	1,4661	3,2	1,4636	3,5	1,4643
3,0	1,4661	3,3	1,4635	3,7	1,4643
3,2	1,4661	3,5	1,4633	4,0	1,4638
3,3	1,4660	3,7	1,4630	4,2	1,4637
3,5	1,4656	3,8	1,4629	4,3	1,4631
3,7	1,4654	4,0	1,4627	4,5	1,4628
3,8	1,4658	4,2	1,4625	4,7	1,4636
4,0	1,4654	4,3	1,4624	4,8	1,4630
4,2	1,4653	4,5	1,4622	5,0	1,4625
4,3	1,4644	4,7	1,4619	5,2	1,4621
4,5	1,4641	4,8	1,4617	5,5	1,4608
4,7	1,4641	5,0	1,4615	5,7	1,4596
4,8	1,4641	5,2	1,4605	6,0	1,4595
5,0	1,4638	5,3	1,4594	6,2	1,4594
5,2	1,4638	5,5	1,4591	6,3	1,4591
5,3	1,4631	5,7	1,4586	6,5	1,4581
5,5	1,4630	5,8	1,4585	6,7	1,4577
5,7	1,4620	6,0	1,4584	6,8	1,4575
5,8	1,4618	6,2	1,4578	7,0	1,4570
6,0	1,4597	6,3	1,4563	7,2	1,4566
6,2	1,4595	6,5	1,4558	7,3	1,4558
6,3	1,4592	6,7	1,4556	7,5	1,4552
6,5	1,4583	6,8	1,4551	7,7	1,4544
6,7	1,4573	7,0	1,4546	7,8	1,4539
6,8	1,4559	7,2	1,4537	8,0	1,4528
7,0	1,4554	7,3	1,4527	8,2	1,4521
7,2	1,4551	7,5	1,4521	8,3	1,4517
7,3	1,4550	7,7	1,4510		
7,5	1,4540				
7,8	1,4535				
8,0	1,4515				
8,2	1,4508				

Anexo IX - Índices de refração a 40,0 °C e 400 RPM da síntese com acetato de sódio.

Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3	
Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n
1,0	1,4696	1,5	1,4676	1,2	1,4695
1,2	1,4677	1,7	1,4676	1,3	1,4672
1,3	1,4704	1,8	1,4675	1,5	1,4669
1,5	1,4672	2,0	1,4669	1,7	1,4668
1,7	1,4669	2,2	1,4668	1,8	1,4668
1,8	1,4668	2,3	1,4668	2,0	1,4667
2,0	1,4668	2,5	1,4667	2,5	1,4667
2,2	1,4667	2,7	1,4667	2,7	1,4666
2,3	1,4667	2,8	1,4666	3,2	1,4666
2,5	1,4667	3,0	1,4665	3,3	1,4665
2,7	1,4666	3,2	1,4662	3,5	1,4662
2,8	1,4666	3,3	1,4658	3,8	1,4662
3,0	1,4665	3,5	1,4653	4,0	1,4661
3,2	1,4662	3,7	1,4650	4,2	1,4660
3,3	1,4659	3,8	1,4645	4,3	1,4653
3,5	1,4650	4,0	1,4646	4,5	1,4654
3,7	1,4650	4,2	1,4646	4,7	1,4651
3,8	1,4646	4,3	1,4645	4,8	1,4650
4,0	1,4645	4,5	1,4644	5,0	1,4651
4,2	1,4642	4,7	1,4643	5,2	1,4650
4,3	1,4641	4,8	1,4641	5,3	1,4650
4,5	1,4640	5,0	1,4639	5,5	1,4649
4,7	1,4640	5,2	1,4638	5,7	1,4648
4,8	1,4639	5,3	1,4639	5,8	1,4648
5,0	1,4639	5,5	1,4638	6,0	1,4648
5,2	1,4639	5,7	1,4638	6,2	1,4647
5,3	1,4637	5,8	1,4639	6,3	1,4646
5,5	1,4637	6,0	1,4639	6,5	1,4645
5,7	1,4635	6,2	1,4637	6,7	1,4645
5,8	1,4633	6,3	1,4639	6,8	1,4646
6,0	1,4631	6,5	1,4639	7,0	1,4643
6,2	1,4629	6,7	1,4639	7,2	1,4644
6,3	1,4626	6,8	1,4639	7,3	1,4645
6,5	1,4622	7,0	1,4638	7,5	1,4642
6,7	1,4616	7,2	1,4638	7,7	1,4644
6,8	1,4610	7,3	1,4638	7,8	1,4642
7,0	1,4596	7,5	1,4634	8,0	1,4641
7,2	1,4592	8,0	1,4636	8,2	1,4641
7,3	1,4591	8,2	1,4636	8,7	1,4641
7,5	1,4590	8,3	1,4634	8,8	1,4641
7,7	1,4584	8,5	1,4634	9,0	1,4640
7,8	1,4577	9,0	1,4633	9,8	1,4640
8,0	1,4577	9,2	1,4632	10,0	1,4639
8,2	1,4579	9,3	1,4631	10,2	1,4639

8,3	1,4588	9,5	1,4630	10,8	1,4639
8,5	1,4583	9,7	1,4629	11,0	1,4639
8,7	1,4572	9,8	1,4629	11,2	1,4638
8,8	1,4569	10,0	1,4627	12,2	1,4637
9,0	1,4562	10,2	1,4626	12,7	1,4637
9,2	1,4554	10,3	1,4625	12,8	1,4635
9,3	1,4541	10,5	1,4624	13,2	1,4635
9,5	1,4525	10,7	1,4621	13,3	1,4634
9,7	1,4520	10,8	1,4620	13,8	1,4634
9,8	1,4520	11,0	1,4615	14,0	1,4633
10,0	1,4517	11,2	1,4614	14,2	1,4632
10,2	1,4511	11,3	1,4613	14,3	1,4631
10,3	1,4505	11,5	1,4613	14,5	1,4630
		11,7	1,4610	14,7	1,4629
		11,8	1,4604	14,8	1,4628
		12,2	1,4595	15,0	1,4627
		12,3	1,4594	15,3	1,4627
		12,7	1,4593	15,5	1,4623
		12,8	1,4592	15,7	1,4621
		13,0	1,4591	15,8	1,4620
		13,3	1,4591	16,0	1,4616
		13,8	1,4590	16,2	1,4614
		14,0	1,4589	16,3	1,4608
		14,2	1,4584	16,5	1,4596
		14,3	1,4579	16,7	1,4595
		14,5	1,4568	16,8	1,4592
		14,7	1,4550	17,0	1,4591
		14,8	1,4559	17,2	1,4591
		15,0	1,4557	17,3	1,4590
		15,2	1,4553	17,5	1,4590
		15,3	1,4542	17,7	1,4588
		15,5	1,4535	17,8	1,4583
		15,7	1,4519	18,0	1,4574
		15,8	1,4522	18,2	1,4571
		16,0	1,4520	18,3	1,4562
		16,2	1,4510	18,5	1,4554
				18,7	1,4553
				18,8	1,4546
				19,0	1,4539
				19,2	1,4529
				19,5	1,4516

Anexo X - Índices de refração a 50,0 °C e 400 RPM da síntese sem aditivo.

Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3	
Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n
1,0	1,4687	1,2	1,4685	1,0	1,4697
1,2	1,4676	1,3	1,4676	1,2	1,4704
1,3	1,4670	1,5	1,4675	1,3	1,4700
1,5	1,4667	1,7	1,4675	1,5	1,4701
1,7	1,4666	1,8	1,4674	1,7	1,4669
1,8	1,4660	2,2	1,4666	1,8	1,4666
2,0	1,4650	2,3	1,4666	2,0	1,4665
2,2	1,4646	2,5	1,4665	2,2	1,4663
2,3	1,4642	2,7	1,4659	2,3	1,4656
2,5	1,4641	2,8	1,4649	2,5	1,4656
2,7	1,4639	3,0	1,4641	2,7	1,4651
2,8	1,4639	3,2	1,4638	2,8	1,4647
3,0	1,4637	3,3	1,4637	3,0	1,4646
3,2	1,4635	3,5	1,4635	3,2	1,4641
3,3	1,4634	3,7	1,4629	3,3	1,4640
3,5	1,4633	3,8	1,4629	3,5	1,4640
3,7	1,4631	4,0	1,4628	3,7	1,4638
3,8	1,4630	4,2	1,4627	3,8	1,4638
4,0	1,4629	4,3	1,4625	4,0	1,4637
4,2	1,4627	4,5	1,4624	4,2	1,4636
4,3	1,4627	4,7	1,4620	4,3	1,4635
4,5	1,4626	4,8	1,4618	4,5	1,4632
4,7	1,4626	5,0	1,4612	4,7	1,4631
4,8	1,4625	5,2	1,4593	4,8	1,4631
5,0	1,4624	5,3	1,4591	5,0	1,4628
5,2	1,4622	5,5	1,4589	5,2	1,4629
5,3	1,4620	5,7	1,4584	5,3	1,4627
5,5	1,4615	5,8	1,4574	5,5	1,4626
5,7	1,4613	6,0	1,4569	5,7	1,4623
5,8	1,4609	6,2	1,4562	5,8	1,4619
6,0	1,4595	6,3	1,4550	6,0	1,4615
6,2	1,4592	6,5	1,4543	6,2	1,4595
6,3	1,4591	6,7	1,4538	6,3	1,4593
6,5	1,4590	6,8	1,4526	6,5	1,4591
6,7	1,4588	7,0	1,4516	6,7	1,4590
6,8	1,4584	7,2	1,4509	6,8	1,4590
7,0	1,4574	7,3	1,4506	7,0	1,4586
7,2	1,4569			7,2	1,4581
7,3	1,4564			7,3	1,4575
7,5	1,4556			7,5	1,4570
7,7	1,4553			7,7	1,4562
7,8	1,4549			7,8	1,4552
8,0	1,4544			8,0	1,4549
8,2	1,4536			8,2	1,4541
8,3	1,4527			8,3	1,4531
8,5	1,4519			8,5	1,4523
8,7	1,4511			8,7	1,4513

Anexo XI - Índices de refração a 50,0 °C e 400 RPM da síntese com acetato de potássio.

Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3	
Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n
1,0	1,4705	1,0	1,4667	1,0	1,4702
1,2	1,4706	1,2	1,4667	1,2	1,4694
1,3	1,4702	1,3	1,4665	1,3	1,4676
1,5	1,4703	1,5	1,4650	1,5	1,4675
1,7	1,4700	1,7	1,4648	1,7	1,4670
1,8	1,4671	1,8	1,4643	1,8	1,4667
2,0	1,4668	2,0	1,4639	2,0	1,4666
2,2	1,4666	2,2	1,4638	2,2	1,4665
2,3	1,4664	2,3	1,4638	2,3	1,4664
2,5	1,4664	2,5	1,4638	2,5	1,4657
2,7	1,4663	2,7	1,4638	2,7	1,4650
2,8	1,4663	2,8	1,4638	2,8	1,4648
3,0	1,4659	3,0	1,4638	3,0	1,4648
3,2	1,4657	3,2	1,4637	3,2	1,4646
3,3	1,4654	3,3	1,4637	3,3	1,4646
3,5	1,4649	3,5	1,4637	3,5	1,4640
3,7	1,4645	3,7	1,4635	3,7	1,4640
3,8	1,4643	3,8	1,4634	3,8	1,4639
4,0	1,4639	4,0	1,4633	4,0	1,4639
4,2	1,4637	4,2	1,4633	4,2	1,4638
4,3	1,4637	4,3	1,4632	4,3	1,4637
4,5	1,4636	4,5	1,4630	4,5	1,4636
4,7	1,4635	4,7	1,4630	4,7	1,4634
4,8	1,4634	4,8	1,4626	4,8	1,4635
5,0	1,4633	5,0	1,4626	5,0	1,4634
5,2	1,4629	5,2	1,4622	5,2	1,4633
5,3	1,4625	5,3	1,4620	5,3	1,4632
5,5	1,4623	5,5	1,4605	5,5	1,4631
5,7	1,4616	5,7	1,4592	5,7	1,4630
5,8	1,4590	5,8	1,4591	5,8	1,4626
6,0	1,4588	6,0	1,4590	6,0	1,4626
6,2	1,4586	6,2	1,4588	6,2	1,4625
6,3	1,4579	6,3	1,4583	6,3	1,4624
6,5	1,4562	6,5	1,4575	6,5	1,4619
6,7	1,4560	6,7	1,4571	6,7	1,4595
6,8	1,4559	6,8	1,4564	6,8	1,4592
7,0	1,4550	7,0	1,4555	7,0	1,4591
7,2	1,4541	7,2	1,4545	7,2	1,4589
7,3	1,4525	7,3	1,4532	7,3	1,4584
7,5	1,4515	7,5	1,4520	7,5	1,4575
		7,7	1,4510	7,7	1,4561
				7,8	1,4551
				8,0	1,4545
				8,2	1,4529
				8,3	1,4513

Anexo XII - Índices de refração a 50,0 °C e 400 RPM da síntese com iodeto de potássio.

Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3			
Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n
3,0	1,4590	1,0	1,4676	1,0	1,4670	7,3	1,4628
3,2	1,4587	1,2	1,4677	1,2	1,4670	7,5	1,4627
3,3	1,4587	1,3	1,4677	1,3	1,4668	7,7	1,4628
3,5	1,4587	1,5	1,4675	1,5	1,4668	7,8	1,4626
3,7	1,4587	1,7	1,4668	1,7	1,4668	8,0	1,4626
3,8	1,4586	1,8	1,4667	1,8	1,4667	8,2	1,4625
4,0	1,4584	2,0	1,4666	2,0	1,4663	8,3	1,4623
4,2	1,4583	2,2	1,4661	2,2	1,4662	8,5	1,4622
4,3	1,4581	2,3	1,4650	2,3	1,4662	8,7	1,4618
4,5	1,4577	2,5	1,4648	2,5	1,4653	8,8	1,4615
4,7	1,4565	2,7	1,4645	2,7	1,4651	9,0	1,4611
4,8	1,4559	2,8	1,4641	2,8	1,4649	9,2	1,4603
5,0	1,4555	3,0	1,4641	3,0	1,4648	9,3	1,4595
6,0	1,4537	3,2	1,4640	3,2	1,4646	9,5	1,4594
6,2	1,4522	3,3	1,4639	3,3	1,4645	9,7	1,4592
6,3	1,4512	3,5	1,4639	3,5	1,4642	9,8	1,4591
6,5	1,4509	3,7	1,4638	3,7	1,4641	10,0	1,4590
6,7	1,4505	3,8	1,4637	3,8	1,4641	10,2	1,4588
		4,0	1,4636	4,0	1,4640	10,3	1,4584
		4,2	1,4635	4,2	1,4639	10,5	1,4577
		4,3	1,4634	4,3	1,4639	10,7	1,4572
		4,5	1,4633	4,5	1,4638	10,8	1,4566
		4,7	1,4631	4,7	1,4638	11,0	1,4557
		4,8	1,4630	4,8	1,4638	11,2	1,4549
		5,0	1,4627	5,0	1,4637	11,3	1,4538
		5,2	1,4624	5,2	1,4637	11,5	1,4529
		5,3	1,4619	5,3	1,4635	11,7	1,4518
		5,5	1,4616	5,5	1,4634	11,8	1,4512
		5,7	1,4596	5,7	1,4634		
		5,8	1,4591	5,8	1,4634		
		6,0	1,4589	6,0	1,4633		
		6,2	1,4580	6,2	1,4633		
		6,3	1,4559	6,3	1,4632		
		6,5	1,4549	6,5	1,4632		
		6,7	1,4546	6,7	1,4632		
		6,8	1,4541	6,8	1,4630		
		7,0	1,4533	7,0	1,4629		
		7,2	1,4527	7,2	1,4629		
		7,3	1,4518				
		7,5	1,4515				

Anexo XIII - Índices de refração a 50,0 °C e 400 RPM da síntese com brometo de potássio.

Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3	
Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n
1,0	1,4675	1,0	1,4670	1,0	1,4676
1,2	1,4700	1,2	1,4676	1,2	1,4688
1,3	1,4676	1,3	1,4676	1,3	1,4671
1,5	1,4675	1,5	1,4675	1,5	1,4669
1,7	1,4670	1,7	1,4668	1,7	1,4668
1,8	1,4667	1,8	1,4668	1,8	1,4667
2,0	1,4666	2,0	1,4667	2,0	1,4652
2,2	1,4661	2,2	1,4658	2,2	1,4648
2,3	1,4656	2,3	1,4651	2,3	1,4641
2,5	1,4648	2,5	1,4642	2,5	1,4639
2,7	1,4643	2,7	1,4639	2,7	1,4637
2,8	1,4640	2,8	1,4639	2,8	1,4633
3,0	1,4638	3,0	1,4637	3,0	1,4630
3,2	1,4636	3,2	1,4634	3,2	1,4630
3,3	1,4633	3,3	1,4631	3,3	1,4628
3,5	1,4632	3,5	1,4631	3,5	1,4626
3,7	1,4630	3,7	1,4629	3,7	1,4624
3,8	1,4629	3,8	1,4629	3,8	1,4622
4,0	1,4629	4,0	1,4629	4,0	1,4617
4,2	1,4626	4,2	1,4627	4,2	1,4612
4,3	1,4625	4,3	1,4623	4,3	1,4596
4,5	1,4623	4,5	1,4622	4,5	1,4594
4,7	1,4620	4,7	1,4616	4,7	1,4593
4,8	1,4615	4,8	1,4613	4,8	1,4592
5,0	1,4597	5,0	1,4597	5,0	1,4591
5,2	1,4595	5,2	1,4594	5,2	1,4590
5,3	1,4592	5,3	1,4592	5,3	1,4585
5,5	1,4591	5,5	1,4589	5,5	1,4579
5,7	1,4589	5,7	1,4582	5,7	1,4572
5,8	1,4584	5,8	1,4569	5,8	1,4558
6,0	1,4571	6,0	1,4561	6,0	1,4551
6,2	1,4561	6,2	1,4553	6,2	1,4544
6,3	1,4553	6,3	1,4549	6,3	1,4545
6,5	1,4548	6,5	1,4540	6,7	1,4531
6,7	1,4536	6,7	1,4531	6,8	1,4522
6,8	1,4527	6,8	1,4524	7,0	1,4515
7,0	1,4517	7,0	1,4515	7,2	1,4510
7,2	1,4510	7,2	1,4510	7,3	1,4507

Anexo XIV - Índices de refração a 50,0 °C e 400 RPM da síntese com cloreto de potássio.

Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3	
Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n
1,0	1,4671	1,2	1,4677	1,0	1,4698
1,2	1,4675	1,2	1,4676	1,2	1,4698
1,3	1,4675	1,3	1,4675	1,3	1,4702
1,5	1,4668	1,5	1,4669	1,5	1,4699
1,7	1,4667	1,7	1,4668	1,7	1,4686
1,8	1,4665	1,8	1,4666	1,8	1,4677
2,0	1,4662	2,0	1,4666	2,0	1,4666
2,2	1,4655	2,2	1,4661	2,2	1,4666
2,3	1,4648	2,3	1,4650	2,3	1,4664
2,5	1,4645	2,5	1,4648	2,5	1,4661
2,7	1,4641	2,7	1,4641	2,7	1,4660
2,8	1,4640	2,8	1,4640	2,8	1,4648
3,0	1,4639	3,0	1,4639	3,0	1,4647
3,2	1,4638	3,2	1,4639	3,2	1,4645
3,3	1,4637	3,3	1,4637	3,3	1,4644
3,5	1,4636	3,5	1,4636	3,5	1,4638
3,7	1,4634	3,7	1,4633	3,7	1,4642
3,8	1,4632	3,8	1,4632	3,8	1,4637
4,0	1,463	4,0	1,4630	4,0	1,4634
4,2	1,4628	4,2	1,4628	4,2	1,4634
4,3	1,4627	4,3	1,4626	4,3	1,4631
4,5	1,4626	4,5	1,4626	4,5	1,4630
4,7	1,4625	4,7	1,4624	4,7	1,4628
4,8	1,4624	4,8	1,4621	4,8	1,4627
5,0	1,4621	5,0	1,4621	5,0	1,4626
5,2	1,4619	5,2	1,4617	5,2	1,4625
5,3	1,4613	5,3	1,4613	5,3	1,4622
5,5	1,461	5,5	1,4599	5,5	1,4620
5,7	1,4598	5,7	1,4595	5,7	1,4616
5,8	1,4593	5,8	1,4592	5,8	1,4613
6,0	1,4591	6,0	1,4591	6,0	1,4597
6,2	1,4590	6,2	1,4591	6,2	1,4593
6,3	1,4590	6,3	1,4590	6,3	1,4589
6,5	1,4588	6,5	1,4590	6,5	1,4587
6,7	1,4585	6,7	1,4588	6,7	1,4586
6,8	1,4578	6,8	1,4586	6,8	1,4585
7,0	1,457	7,0	1,4583	7,0	1,4582
7,2	1,4565	7,2	1,4575	7,2	1,4578
7,3	1,4557	7,3	1,4570	7,3	1,4569
7,5	1,4553	7,5	1,4566	7,5	1,4565
7,7	1,4549	7,7	1,4561	7,7	1,4558
7,8	1,4546	7,8	1,4558	7,8	1,4548
8,0	1,4543	8,0	1,4553	8,0	1,4531
8,2	1,4532	8,2	1,4546	8,2	1,4518
8,3	1,4521	8,3	1,4537	8,3	1,4509
8,5	1,4514	8,5	1,4524		
8,7	1,4512	8,7	1,4511		

Anexo XV - Índices de refração a 50,0 °C e 400 RPM da síntese com cloreto de sódio.

Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3	
Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n
1,0	1,4671	1,2	1,4677	1,0	1,4698
1,2	1,4675	1,2	1,4676	1,2	1,4698
1,3	1,4675	1,3	1,4675	1,3	1,4702
1,5	1,4668	1,5	1,4669	1,5	1,4699
1,7	1,4667	1,7	1,4668	1,7	1,4686
1,8	1,4665	1,8	1,4666	1,8	1,4677
2,0	1,4662	2,0	1,4666	2,0	1,4666
2,2	1,4655	2,2	1,4661	2,2	1,4666
2,3	1,4648	2,3	1,4650	2,3	1,4664
2,5	1,4645	2,5	1,4648	2,5	1,4661
2,7	1,4641	2,7	1,4641	2,7	1,4660
2,8	1,4640	2,8	1,4640	2,8	1,4648
3,0	1,4639	3,0	1,4639	3,0	1,4647
3,2	1,4638	3,2	1,4639	3,2	1,4645
3,3	1,4637	3,3	1,4637	3,3	1,4644
3,5	1,4636	3,5	1,4636	3,5	1,4638
3,7	1,4634	3,7	1,4633	3,7	1,4642
3,8	1,4632	3,8	1,4632	3,8	1,4637
4,0	1,463	4,0	1,4630	4,0	1,4634
4,2	1,4628	4,2	1,4628	4,2	1,4634
4,3	1,4627	4,3	1,4626	4,3	1,4631
4,5	1,4626	4,5	1,4626	4,5	1,4630
4,7	1,4625	4,7	1,4624	4,7	1,4628
4,8	1,4624	4,8	1,4621	4,8	1,4627
5,0	1,4621	5,0	1,4621	5,0	1,4626
5,2	1,4619	5,2	1,4617	5,2	1,4625
5,3	1,4613	5,3	1,4613	5,3	1,4622
5,5	1,461	5,5	1,4599	5,5	1,4620
5,7	1,4598	5,7	1,4595	5,7	1,4616
5,8	1,4593	5,8	1,4592	5,8	1,4613
6,0	1,4591	6,0	1,4591	6,0	1,4597
6,2	1,4590	6,2	1,4591	6,2	1,4593
6,3	1,4590	6,3	1,4590	6,3	1,4589
6,5	1,4588	6,5	1,4590	6,5	1,4587
6,7	1,4585	6,7	1,4588	6,7	1,4586
6,8	1,4578	6,8	1,4586	6,8	1,4585
7,0	1,457	7,0	1,4583	7,0	1,4582
7,2	1,4565	7,2	1,4575	7,2	1,4578
7,3	1,4557	7,3	1,4570	7,3	1,4569
7,5	1,4553	7,5	1,4566	7,5	1,4565
7,7	1,4549	7,7	1,4561	7,7	1,4558
7,8	1,4546	7,8	1,4558	7,8	1,4548
8,0	1,4543	8,0	1,4553	8,0	1,4531
8,2	1,4532	8,2	1,4546	8,2	1,4518
8,3	1,4521	8,3	1,4537	8,3	1,4509
8,5	1,4514	8,5	1,4524		
8,7	1,4512	8,7	1,4511		

Anexo XVI - Índices de refração a 50,0 °C e 400 RPM da síntese com acetato de sódio.

Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3	
Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n
1,0	1,4701	1,0	1,4671	1,5	1,4667
1,2	1,4674	1,2	1,4701	1,7	1,4666
1,3	1,4668	1,3	1,4696	1,8	1,4665
1,5	1,4666	1,5	1,4668	2,0	1,4664
1,7	1,4666	1,7	1,4665	2,2	1,4663
1,8	1,4665	1,8	1,4663	2,3	1,4660
2,0	1,4659	2,0	1,4656	2,5	1,4650
2,2	1,4642	2,2	1,4648	2,7	1,4647
2,3	1,4640	2,3	1,4646	2,8	1,4646
2,5	1,4638	2,5	1,4644	3,0	1,4646
2,7	1,4635	2,7	1,4642	3,2	1,4644
2,8	1,4633	2,8	1,4638	3,3	1,4644
3,0	1,4634	3,0	1,4637	3,5	1,4643
3,2	1,4632	3,2	1,4636	3,7	1,4644
3,3	1,4632	3,3	1,4635	4,2	1,4643
3,5	1,4630	3,5	1,4631	4,3	1,4638
3,7	1,4625	3,7	1,4629	4,8	1,4637
3,8	1,4625	3,8	1,4626	5,2	1,4637
4,0	1,4620	4,0	1,4624	5,5	1,4637
4,2	1,4610	4,2	1,4618	5,8	1,4637
4,3	1,4611	4,3	1,4592	6,2	1,4637
4,5	1,4598	4,5	1,4590	6,5	1,4637
4,7	1,4596	4,7	1,4584	6,8	1,4637
4,8	1,4591	4,8	1,4565	7,2	1,4637
5,4	1,4572	5,0	1,4547	7,5	1,4637
5,6	1,4557	5,2	1,4525	7,8	1,4637
5,7	1,4550	5,3	1,4514	8,2	1,4637
5,8	1,4532	5,5	1,4515	8,5	1,4637
6,0	1,4515	5,7	1,4505	8,8	1,4635
6,4	1,4514			9,2	1,4634
6,5	1,4534			9,3	1,4632
6,6	1,4520			9,8	1,4630
6,8	1,4518			10,0	1,4630
6,9	1,4515			10,2	1,4628
7,0	1,4510			10,3	1,4627
5,4	1,4572			10,5	1,4625
5,6	1,4557			10,7	1,4624
5,7	1,4550			10,8	1,4623
5,8	1,4532			11,0	1,4621
6,0	1,4515			11,2	1,4620
6,4	1,4514			11,3	1,4619
6,5	1,4534			11,5	1,4617
6,6	1,4520			11,7	1,4607
6,8	1,4518			11,8	1,4600
6,9	1,4515			12,0	1,4593
7,0	1,4510			12,2	1,4592
5,4	1,4572			12,3	1,4588
5,6	1,4557			12,8	1,4587
5,7	1,4550			13,0	1,4586
5,8	1,4532			13,2	1,4583
6,0	1,4515			13,3	1,4575
6,4	1,4514			13,5	1,4566
6,5	1,4534			13,7	1,4559
6,6	1,4520			13,8	1,4554
6,8	1,4518			14,0	1,4540
6,9	1,4515			14,2	1,4529
7,0	1,4510			14,3	1,4525
				14,5	1,4516

Anexo XVII - Índices de refração a 60,0 °C e 400 RPM da síntese sem aditivo.

Réplica 1				Réplica 2		Réplica 3	
Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n
1,0	1,4722	7,3	1,4615	1,2	1,4684	1,0	1,4723
1,2	1,4716	7,5	1,4613	1,3	1,4666	1,2	1,4722
1,3	1,4716	7,7	1,4612	1,5	1,4666	1,3	1,4717
1,5	1,4715	7,8	1,4611	1,7	1,4665	1,5	1,4705
1,7	1,4714	8,0	1,4604	1,8	1,4664	1,7	1,4703
1,8	1,4713	8,2	1,4588	2,0	1,4662	1,8	1,4703
2,3	1,4708	8,3	1,4587	2,2	1,4656	2,0	1,4700
2,5	1,4700	8,5	1,4571	2,3	1,465	2,2	1,4696
2,7	1,4699	8,7	1,4564	2,5	1,4647	2,3	1,4691
2,8	1,4697	8,8	1,4549	2,7	1,4645	2,5	1,4673
3,0	1,4695	9,0	1,4546	2,8	1,4645	2,7	1,4672
3,2	1,4691	9,2	1,4540	3,0	1,4641	2,8	1,4668
3,3	1,4690	9,3	1,4532	3,2	1,4637	3,0	1,4667
3,5	1,4687	9,5	1,4510	3,3	1,4637	3,2	1,4657
3,7	1,4687	9,7	1,4505	3,5	1,4637	3,3	1,4651
3,8	1,4686	9,8	1,4497	3,7	1,4635	3,5	1,4636
4,0	1,4673	10,0	1,4477	3,8	1,4634	3,7	1,4627
4,2	1,4670	11,0	1,4500	4,0	1,4632	3,8	1,4601
4,3	1,4672	11,2	1,4501	4,2	1,4630	4,0	1,4585
4,5	1,4670			4,3	1,4630	4,3	1,4574
4,7	1,4666			4,5	1,4628	4,5	1,4567
4,8	1,4665			4,7	1,4627	4,7	1,4561
5,0	1,4663			4,8	1,4625	4,8	1,4551
5,2	1,4656			5,0	1,4621	5,0	1,4541
5,3	1,4656			5,2	1,4617	5,2	1,4527
5,5	1,4656			5,3	1,4607	5,3	1,4522
5,7	1,4654			5,5	1,4594		
5,8	1,4653			5,7	1,4590		
6,0	1,4649			5,8	1,4587		
6,2	1,4647			6,0	1,4586		
6,3	1,4635			6,2	1,4583		
6,5	1,4634			6,3	1,4671		
6,7	1,4633			6,5	1,4555		
6,8	1,4631			6,7	1,4545		
7,0	1,4625			6,8	1,4539		
7,2	1,4619			7,0	1,4531		
				7,2	1,4522		
				7,3	1,4513		

Anexo XVIII – Índices de refração a 60,0 °C e 400 rpm da síntese com acetato de potássio.

Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3	
Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n
1,0	1,4717	1,0	1,4715	0,8	1,4714
1,2	1,4717	1,2	1,4715	1,0	1,4718
1,3	1,4715	1,3	1,4715	1,2	1,4708
1,5	1,4712	1,5	1,4715	1,3	1,4707
1,7	1,4703	1,7	1,4715	1,5	1,4700
1,8	1,4702	1,8	1,4708	1,7	1,4699
2,0	1,4698	2,0	1,4708	1,8	1,4698
2,2	1,4683	2,2	1,4707	2,0	1,4691
2,3	1,4673	2,3	1,4706	2,2	1,4689
2,5	1,4662	2,5	1,4704	2,3	1,4670
2,7	1,4655	2,7	1,4703	2,5	1,4666
2,8	1,4638	2,8	1,4699	2,7	1,4662
3,0	1,4621	3,0	1,4698	2,8	1,4660
3,2	1,4592	3,2	1,4696	3,0	1,4659
3,3	1,4583	3,3	1,4677	3,2	1,4655
3,5	1,4579	3,5	1,4672	3,3	1,4647
3,7	1,4566	3,7	1,4669	3,5	1,4635
3,8	1,4554	3,8	1,4669	3,7	1,4634
4,0	1,4547	4,0	1,4669	3,8	1,4624
4,2	1,4527	4,2	1,4663	4,0	1,4612
4,3	1,4510	4,3	1,4661	4,2	1,4604
		4,5	1,4660	4,3	1,4588
		4,7	1,4659	4,5	1,4576
		4,8	1,4654	4,7	1,4569
		5,0	1,4651	4,8	1,4560
		5,2	1,4641	5,0	1,4550
		5,3	1,4638	5,2	1,4547
		5,5	1,4628		
		5,7	1,4614		
		6,0	1,4593		
		6,2	1,4579		
		6,3	1,4568		
		6,5	1,4560		
		6,7	1,4549		
		6,8	1,4531		
		7,0	1,4527		

Anexo XIX – Índices de refração a 60,0 °C e 400 rpm da síntese com iodeto de potássio.

Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3	
Tempo	n	n	n	Tempo	n
1,0	1,4706	1,2	1,4714	1,2	1,4696
1,2	1,4699	1,3	1,4713	1,3	1,4693
1,3	1,4697	1,5	1,4711	1,5	1,4679
1,5	1,4696	1,7	1,4705	1,7	1,4674
1,8	1,4694	1,8	1,4706	1,8	1,4670
2,0	1,4690	2,0	1,4705	2,0	1,4669
2,2	1,4685	2,2	1,4696	2,2	1,4666
2,3	1,4668	2,3	1,4693	2,5	1,4664
2,5	1,4667	2,5	1,4677	2,7	1,4661
2,7	1,4664	2,7	1,4670	2,8	1,4663
2,8	1,4663	2,8	1,4665	3,0	1,4664
3,2	1,4661	3,0	1,4661	3,2	1,4663
3,5	1,4660	3,2	1,4658	3,3	1,4660
3,8	1,4659	3,3	1,4652	3,5	1,4641
4,2	1,4660	3,5	1,4637	3,7	1,4640
4,3	1,4658	3,7	1,4623	3,8	1,4635
4,5	1,4658	3,8	1,4607	4,0	1,4634
4,7	1,4656	4,0	1,4590	4,2	1,4632
4,8	1,4650	4,2	1,4576	4,3	1,4620
5,0	1,4641	4,3	1,4568	4,5	1,4613
5,2	1,4641	4,5	1,4554	4,7	1,4612
5,3	1,4632	4,7	1,4546	4,8	1,4608
5,5	1,4631	4,8	1,4532	5,0	1,4602
5,7	1,4630	5,0	1,4520	5,2	1,4596
5,8	1,4624			5,5	1,4593
6,0	1,4616			5,7	1,4591
6,2	1,4611			5,8	1,4590
6,3	1,4585			6,0	1,4581
6,5	1,4583			6,2	1,4577
6,7	1,4581			6,3	1,4571
6,8	1,4570			6,5	1,4566
7,0	1,4560			6,7	1,4557
7,2	1,4550			6,8	1,4551
7,3	1,4543			7,0	1,4537
7,5	1,4528			7,2	1,4520
7,7	1,4517			7,3	1,4514

Anexo XX – Índices de refração a 60,0 °C e 400 rpm da síntese com brometo de potássio.

Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3			
Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n
1,0	1,4708	1,0	1,4702	1,0	1,4717	7,7	1,4577
1,2	1,4697	1,2	1,4696	1,2	1,4714	7,8	1,4572
1,3	1,4693	1,3	1,4691	1,3	1,4705	8,0	1,4568
1,5	1,4693	1,5	1,4681	1,5	1,4704	8,2	1,4555
1,7	1,4669	1,7	1,4675	1,7	1,4704	8,3	1,4547
1,8	1,4668	1,8	1,4670	1,8	1,4705	8,5	1,4536
2,0	1,4662	2,0	1,4668	2,0	1,4701	8,7	1,4524
2,2	1,4661	2,2	1,4665	2,2	1,4679	8,8	1,4509
2,3	1,4660	2,3	1,4664	2,3	1,4674		
2,5	1,4660	2,5	1,4660	2,5	1,4672		
2,7	1,4658	2,7	1,4660	2,7	1,4663		
2,8	1,4657	2,8	1,4655	2,8	1,4660		
3,0	1,4650	3,0	1,4654	3,0	1,4659		
3,2	1,4649	3,2	1,4644	3,2	1,4659		
3,3	1,4634	3,3	1,4643	3,3	1,4655		
3,5	1,4632	3,5	1,4643	3,5	1,4654		
3,7	1,4629	3,7	1,4640	3,7	1,4650		
3,8	1,4625	3,8	1,4639	3,8	1,4650		
4,0	1,4617	4,0	1,4633	4,0	1,4640		
4,2	1,4604	4,2	1,4631	4,2	1,4638		
4,5	1,4584	4,3	1,4620	4,3	1,4638		
5,0	1,4552	4,5	1,4615	4,5	1,4638		
5,2	1,4542	4,8	1,4594	4,8	1,4634		
5,3	1,4533	5,0	1,4589	5,0	1,4633		
5,5	1,4523	5,2	1,4579	5,2	1,4629		
5,7	1,4513	5,3	1,4568	5,3	1,4620		
		5,8	1,4543	5,8	1,4619		
		6,0	1,4539	6,0	1,4616		
		6,2	1,4531	6,2	1,4611		
		6,3	1,4518	6,3	1,4592		
				6,5	1,4592		
				6,7	1,4592		
				6,8	1,4592		
				7,0	1,4591		
				7,3	1,4589		
				7,5	1,4585		

Anexo XXI – Índices de refração a 60,0 °C e 400 rpm da síntese com cloreto de potássio.

Réplica 1				Réplica 2		Réplica 3	
7,5	1,4637	7,5	1,4637	t (min)	n	t (min)	n
1,0	1,4718	7,5	1,4637	1,0	1,4703	1,0	1,4704
1,2	1,4716	7,7	1,4637	1,2	1,4702	1,2	1,4704
1,3	1,4712	7,8	1,4637	1,5	1,4700	1,3	1,4699
1,5	1,4704	8,0	1,4637	1,7	1,4676	1,5	1,4686
1,7	1,4704	8,2	1,4637	1,8	1,4675	1,7	1,4677
1,8	1,4704	8,3	1,4636	2,0	1,4672	1,8	1,4672
2,0	1,4702	8,5	1,4636	2,2	1,4669	2,0	1,4666
2,2	1,4699	8,7	1,4632	2,3	1,4665	2,2	1,4665
2,3	1,4695	8,8	1,4631	2,5	1,4665	2,3	1,4662
2,5	1,4690	9,0	1,4630	2,7	1,4665	2,5	1,4661
2,7	1,4677	9,2	1,4624	2,8	1,4661	2,7	1,4659
2,8	1,4672	9,3	1,4621	3,0	1,4659	2,8	1,4655
3,0	1,4670	9,5	1,4620	3,2	1,4658	3,0	1,4654
3,2	1,4669	9,7	1,4618	3,3	1,4656	3,2	1,4641
3,3	1,4668	9,8	1,4617	3,5	1,4653	3,3	1,4639
3,5	1,4664	10,0	1,4616	3,7	1,4652	3,5	1,4638
3,7	1,4664	10,2	1,4613	3,8	1,4640	3,7	1,4638
3,8	1,4663	10,3	1,4610	4,0	1,4638	3,8	1,4638
4,0	1,4662	10,5	1,4609	4,2	1,4637	4,0	1,4636
4,2	1,4661	10,7	1,4592	4,3	1,4637	4,2	1,4633
4,3	1,4660	10,8	1,4592	4,5	1,4636	4,3	1,4626
4,5	1,4660	11,0	1,4592	4,7	1,4631	4,5	1,4620
4,7	1,4659	11,2	1,4591	4,8	1,4620	4,7	1,4615
4,8	1,4658	11,3	1,4590	5,0	1,4616	4,8	1,4610
5,0	1,4658	11,5	1,4584	5,2	1,4606	5,2	1,4592
5,2	1,4657	11,7	1,4578	5,5	1,4591	5,3	1,4591
5,3	1,4657	11,8	1,4573	5,7	1,4590	5,5	1,4585
5,5	1,4655	12,0	1,4566	5,8	1,4583	5,7	1,4577
5,7	1,4653	12,2	1,4556	6,0	1,4576	5,8	1,4572
5,8	1,4653	12,3	1,4548	6,2	1,4570	6,0	1,4564
6,0	1,4653	12,5	1,4540	6,3	1,4565	6,2	1,4553
6,2	1,4652	12,7	1,4528	6,5	1,4552	6,3	1,4548
6,3	1,4651	12,8	1,4517	6,7	1,4547	6,5	1,4539
6,5	1,4648			6,8	1,4538	6,7	1,4529
6,7	1,4639			7,2	1,4518	6,8	1,4521
6,8	1,4639			7,3	1,4510		
7,0	1,4639			7,5	1,4507		
7,2	1,4637			7,7	1,4506		
7,3	1,4637			7,8	1,4504		

Anexo XXII – Índices de refração a 60,0 °C e 400 rpm da síntese com cloreto de sódio.

Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3			
Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n
1,0	1,4705	1,3	1,4703	1,0	1,4716	7,5	1,4561
1,3	1,4703	1,7	1,4696	1,2	1,4706	7,7	1,4560
1,5	1,4698	1,8	1,4691	1,3	1,4704	7,8	1,4548
1,8	1,4685	2,0	1,4673	1,5	1,4704	8,0	1,4543
2,0	1,4676	2,2	1,4670	1,7	1,4694	8,2	1,4536
2,2	1,4672	2,3	1,4669	1,8	1,4678	8,3	1,4529
2,3	1,4671	2,5	1,4664	2,0	1,4674	8,5	1,4523
2,5	1,4668	2,7	1,4661	2,2	1,4670	8,7	1,4516
2,7	1,4663	2,8	1,4660	2,3	1,4665	8,8	1,4509
3,0	1,4661	3,0	1,4658	2,5	1,4665		
3,2	1,4660	3,2	1,4658	2,7	1,4661		
3,3	1,4659	3,3	1,4654	2,8	1,4660		
3,7	1,4654	3,5	1,4653	3,0	1,4659		
3,8	1,4653	3,7	1,4649	3,2	1,4658		
4,0	1,4640	3,8	1,4638	3,3	1,4656		
4,3	1,4638	4,0	1,4637	3,5	1,4654		
4,5	1,4638	4,2	1,4637	3,7	1,4652		
4,7	1,4638	4,3	1,4631	3,8	1,4649		
4,8	1,4637	4,5	1,4624	4,0	1,4640		
5,0	1,4632	4,7	1,4621	4,2	1,4638		
5,2	1,4625	4,8	1,4616	4,3	1,4638		
5,3	1,4625	5,0	1,4610	4,5	1,4637		
5,5	1,4618	5,3	1,4591	4,7	1,4637		
5,7	1,4613	5,5	1,4587	4,8	1,4636		
6,2	1,4592	5,7	1,4583	5,0	1,4634		
6,3	1,4592	5,8	1,4574	5,2	1,4632		
6,5	1,4589	6,0	1,4569	5,3	1,4623		
6,7	1,4581	6,2	1,4554	5,5	1,4616		
6,8	1,4572	6,3	1,4547	5,7	1,4613		
7,0	1,4562	6,5	1,4541	5,8	1,4610		
7,2	1,4555	6,7	1,4533	6,3	1,4591		
7,5	1,4546	6,8	1,4529	6,5	1,4589		
7,7	1,4539	7,0	1,4523	6,7	1,4584		
7,8	1,4535	7,2	1,4514	6,8	1,4576		
8,0	1,4528	7,3	1,4508	7,0	1,4573		
9,0	1,4505	7,5	1,4505	7,2	1,4569		

Anexo XXIII - Índices de refração a 60,0 °C e 400 RPM da síntese com acetato de sódio.

Réplica 1				Réplica 2		Réplica 3	
Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n
0,6	1,4697	4,9	1,4595	1,2	1,4675	1,0	1,4696
0,7	1,4677	5,0	1,4594	1,3	1,4687	1,2	1,4699
0,8	1,4677	5,1	1,4594	1,5	1,4687	1,3	1,4695
0,9	1,4677	5,3	1,4593	1,7	1,4687	1,5	1,4703
1,0	1,4676	5,4	1,4593	1,8	1,4675	1,7	1,4696
1,1	1,4674	5,5	1,4592	2,0	1,4671	1,8	1,4671
1,3	1,4669	5,6	1,4591	2,2	1,4669	2,0	1,4669
1,4	1,4668	5,7	1,4589	2,3	1,4667	2,2	1,4667
1,5	1,4667	5,9	1,4586	2,5	1,4665	2,3	1,4666
1,7	1,4666	6,0	1,4583	2,7	1,4664	2,5	1,4665
1,8	1,4665	6,1	1,4576	2,8	1,4656	2,7	1,4663
1,9	1,4659	6,2	1,4566	3,0	1,4649	2,8	1,4663
2,0	1,4656	6,3	1,4558	3,2	1,4646	3,0	1,4657
2,2	1,4649	6,4	1,4549	3,3	1,4640	3,2	1,4650
2,3	1,4648	6,5	1,4542	3,5	1,4641	3,3	1,4648
2,5	1,4642	6,6	1,4530	3,7	1,4639	3,5	1,4646
2,6	1,4641	6,7	1,4520	3,8	1,4637	3,7	1,4643
2,7	1,4641	6,8	1,4514	4,0	1,4634	3,8	1,4640
2,8	1,4639			4,2	1,4632	4,0	1,4639
3,0	1,4638			4,3	1,4629	4,2	1,4636
3,1	1,4638			4,5	1,4626	4,3	1,4633
3,2	1,4635			4,7	1,4624	4,5	1,4626
3,3	1,4634			4,8	1,4617	4,7	1,4624
3,4	1,4631			5,0	1,4594	4,8	1,4608
3,5	1,4630			5,2	1,4592	5,0	1,4591
3,6	1,4629			5,3	1,4586	5,2	1,4590
3,7	1,4628			5,5	1,4577	5,3	1,4587
3,8	1,4627			5,7	1,4567	5,5	1,4577
3,9	1,4626			5,8	1,4553	5,7	1,4563
4,0	1,4626			6,0	1,4544	5,8	1,4552
4,1	1,4622			6,2	1,4535	6,0	1,4545
4,2	1,4621			6,3	1,4528	6,2	1,4535
4,3	1,4620			6,5	1,4514	6,3	1,4525
4,5	1,4614					6,5	1,4514
4,6	1,4613						
4,7	1,4612						
4,8	1,4596						

Anexo XXIV – Índices de refração a 40,0 °C e 800 rpm da síntese sem aditivo.

Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3	
Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n
0,5	1,4716	0,5	1,4703	0,5	1,4706
0,6	1,4699	0,6	1,4690	0,6	1,4693
0,7	1,4694	0,7	1,4677	0,7	1,4686
0,8	1,4688	0,8	1,4663	0,9	1,4666
0,9	1,4669	0,9	1,4662	1,0	1,4662
1,0	1,4662	1,0	1,4662	1,1	1,4662
1,2	1,4662	1,2	1,4660	1,2	1,4662
1,3	1,4661	1,3	1,4655	1,3	1,4661
1,4	1,4661	1,4	1,4653	1,4	1,4659
1,5	1,4657	1,6	1,4642	1,5	1,4656
1,6	1,4654	1,7	1,4636	1,6	1,4652
1,7	1,4652	1,8	1,4633	1,7	1,4646
1,8	1,4648	1,9	1,4633	1,8	1,4643
1,9	1,4645	2,0	1,4631	2,0	1,4635
2,0	1,4641	2,1	1,4628	2,1	1,4634
2,1	1,4640	2,2	1,4625	2,2	1,4634
2,3	1,4634	2,3	1,4623	2,3	1,4632
2,4	1,4632	2,4	1,4617	2,4	1,4629
2,5	1,4631	2,5	1,4612	2,5	1,4626
2,6	1,4628	2,6	1,4602	2,6	1,4622
2,7	1,4624	2,8	1,4586	2,7	1,4618
2,8	1,4621	2,9	1,4585	2,8	1,4612
2,9	1,4618	3,0	1,4582	2,9	1,4589
3,0	1,4612	3,1	1,4579	3,0	1,4586
3,1	1,4604	3,2	1,4570	3,2	1,4585
3,2	1,4586	3,3	1,4561	3,3	1,4580
3,3	1,4586	3,4	1,4558	3,4	1,4576
3,4	1,4582	3,5	1,4552	3,5	1,4566
3,5	1,4579	3,6	1,4547	3,6	1,4559
3,6	1,4572	3,7	1,4540	3,7	1,4555
3,7	1,4565	3,8	1,4530	3,8	1,4548
3,8	1,4557	3,9	1,4522	3,9	1,4545
3,9	1,4548	4,0	1,4517	4,0	1,4540
4,0	1,4544	4,1	1,4513	4,1	1,4535
4,2	1,4540			4,2	1,4528
4,3	1,4534			4,3	1,4521
4,4	1,4525			4,5	1,4515
4,5	1,4519			4,6	1,4513
4,6	1,4512				
4,7	1,4507				

Anexo XXV – Índices de refração a 40,0 °C e 800 rpm da síntese com acetato de potássio.

Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3	
Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n
0,5	1,4714	0,5	1,4695	0,5	1,4707
0,6	1,4701	0,6	1,4694	0,6	1,4696
0,7	1,4689	0,7	1,4670	0,7	1,4688
0,8	1,4667	0,9	1,4665	0,8	1,4666
0,9	1,4663	1,0	1,4662	0,9	1,4663
1,0	1,4662	1,1	1,4662	1,0	1,4662
1,1	1,4661	1,2	1,4662	1,1	1,4662
1,3	1,4661	1,3	1,4661	1,2	1,4661
1,4	1,4654	1,4	1,4660	1,3	1,4660
1,5	1,4645	1,5	1,4653	1,4	1,4653
1,5	1,4641	1,6	1,4650	1,5	1,4645
1,6	1,4634	1,7	1,4641	1,6	1,4641
1,7	1,4631	1,8	1,4635	1,8	1,4634
1,8	1,4625	1,9	1,4633	1,9	1,4633
2,0	1,4616	2,0	1,4627	2,0	1,4626
2,1	1,4594	2,1	1,4621	2,1	1,4620
2,2	1,4586	2,2	1,4611	2,2	1,4603
2,3	1,4582	2,3	1,4588	2,3	1,4587
2,4	1,4571	2,4	1,4583	2,4	1,4581
2,5	1,4557	2,6	1,4576	2,5	1,4570
2,6	1,4545	2,7	1,4562	2,6	1,4558
2,7	1,4529	2,8	1,4551	2,7	1,4545
2,8	1,4511	2,9	1,4543	2,8	1,4532
		3,0	1,4533	2,9	1,4518
		3,1	1,4518	3,0	1,4506
		3,2	1,4510		

Anexo XXVI – Índices de refração a 40,0 °C e 800 rpm da síntese com iodeto de potássio.

Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3	
Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n
0,5	1,4711	0,6	1,4697	0,5	1,4719
0,6	1,4700	0,7	1,4686	0,6	1,4713
0,7	1,4689	0,8	1,4665	0,7	1,4689
0,8	1,4668	0,9	1,4663	0,8	1,4670
0,9	1,4662	1,0	1,4662	0,9	1,4663
1,0	1,4662	1,1	1,4662	1,0	1,4663
1,1	1,4661	1,2	1,4656	1,2	1,4662
1,2	1,4660	1,3	1,4654	1,3	1,4662
1,3	1,4654	1,4	1,4648	1,4	1,4659
1,4	1,4649	1,5	1,4644	1,6	1,4650
1,5	1,4644	1,6	1,4638	1,7	1,4641
1,6	1,4642	1,8	1,4633	1,8	1,4634
1,8	1,4634	1,9	1,4632	1,9	1,4631
1,9	1,4632	2,0	1,4626	2,0	1,4628
2,0	1,4629	2,1	1,4620	2,1	1,4622
2,1	1,4623	2,2	1,4612	2,2	1,4613
2,2	1,4617	2,3	1,4588	2,4	1,4587
2,3	1,4589	2,4	1,4584	2,5	1,4584
2,4	1,4586	2,5	1,4578	2,6	1,4577
2,5	1,4581	2,6	1,4568	2,7	1,4561
2,6	1,4576	2,7	1,4557	2,8	1,4550
2,7	1,4566	2,8	1,4546	2,9	1,4542
2,8	1,4561	2,9	1,4534	3,0	1,4534
2,9	1,4548	3,0	1,4521	3,1	1,4523
3,0	1,4542	3,1	1,4513	3,2	1,4517
3,1	1,4533	3,3	1,4509	3,3	1,4509
3,3	1,4523				
3,4	1,4520				

Anexo XXVII – Índices de refração a 40,0 °C e 800 rpm da síntese com brometo de potássio.

Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3	
Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n
0,5	1,4702	0,6	1,4670	0,6	1,4664
0,6	1,4690	0,7	1,4667	0,7	1,4663
0,7	1,4670	0,8	1,4665	0,8	1,4661
0,9	1,4665	1,0	1,4663	0,9	1,4658
1,0	1,4664	1,1	1,4662	1,0	1,4654
1,1	1,4663	1,2	1,4662	1,1	1,4646
1,2	1,4662	1,3	1,4659	1,2	1,4642
1,3	1,4656	1,4	1,4655	1,3	1,4639
1,4	1,4656	1,5	1,4652	1,4	1,4637
1,5	1,4648	1,6	1,4645	1,5	1,4634
1,6	1,4643	1,7	1,4643	1,6	1,4632
1,7	1,4639	1,9	1,4636	1,7	1,4630
1,9	1,4634	2,0	1,4634	1,8	1,4628
2,0	1,4632	2,1	1,4633	1,9	1,4626
2,1	1,4627	2,2	1,4629	2,0	1,4621
2,4	1,4623	2,3	1,4625	2,1	1,4615
2,5	1,4617	2,5	1,4619	2,2	1,4598
2,6	1,4602	2,6	1,4611	2,3	1,4592
2,8	1,4586	2,7	1,4587	2,4	1,4590
2,9	1,4583	2,8	1,4585	2,5	1,4589
3,0	1,4577	3,0	1,4583	2,6	1,4583
3,1	1,4568	3,1	1,4580	2,7	1,4573
3,2	1,4560	3,2	1,4565	2,9	1,4568
3,3	1,4550	3,3	1,4550	3,0	1,4559
3,4	1,4543	3,4	1,4542	3,1	1,4549
3,5	1,4537	3,5	1,4533	3,2	1,4542
3,6	1,4531	3,6	1,4523	3,3	1,4532
3,7	1,4522	3,7	1,4516	3,4	1,4522
3,9	1,4509	3,8	1,4509	3,5	1,4513
				3,6	1,4511

Anexo XXVIII – Índices de refração a 40,0 °C e 800 rpm da síntese com cloreto de potássio.

Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3	
Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n
0,5	1,4710	0,5	1,4698	0,5	1,4709
0,6	1,4694	0,6	1,4703	0,6	1,4701
0,7	1,4691	0,7	1,4693	0,7	1,4690
0,8	1,4688	0,8	1,4688	0,8	1,4686
0,9	1,4676	0,9	1,4676	1,0	1,4668
1,0	1,4667	1,0	1,4664	1,1	1,4661
1,1	1,4661	1,2	1,4660	1,2	1,4661
1,2	1,4660	1,3	1,4661	1,3	1,4661
1,3	1,4661	1,4	1,4661	1,4	1,4660
1,4	1,4661	1,5	1,4660	1,5	1,4659
1,5	1,4661	1,6	1,4658	1,6	1,4653
1,6	1,4659	1,7	1,4654	1,7	1,4649
1,7	1,4654	1,8	1,4646	1,8	1,4642
1,9	1,4645	1,9	1,4643	1,9	1,4636
2,0	1,4642	2,0	1,4637	2,0	1,4632
2,1	1,4632	2,1	1,4633	2,1	1,4631
2,2	1,4631	2,2	1,4630	2,2	1,4626
2,3	1,4628	2,4	1,4625	2,3	1,4622
2,4	1,4623	2,5	1,4619	2,5	1,4617
2,5	1,4618	2,6	1,4611	2,6	1,4608
2,6	1,4608	2,7	1,4586	2,7	1,4586
2,7	1,4584	2,8	1,4583	2,8	1,4583
2,8	1,4583	2,9	1,4580	2,9	1,4578
2,9	1,4576	3,0	1,4573	3,0	1,4570
3,0	1,4568	3,1	1,4564	3,1	1,4557
3,1	1,4557	3,3	1,4549	3,2	1,4546
3,2	1,4546	3,5	1,4536	3,3	1,4538
3,3	1,4541	3,6	1,4526	3,4	1,4529
3,4	1,4534	3,7	1,4521	3,5	1,4521
3,5	1,4527	3,8	1,4514	3,6	1,4515
3,6	1,4521	3,9	1,4507	3,7	1,4510
3,7	1,4518			3,8	1,4506
3,8	1,4511				
4,0	1,4507				

Anexo XXIX – Índices de refração a 40,0 °C e 800 rpm da síntese com cloreto de sódio.

Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3	
Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n
0,6	1,4700	0,6	1,4716	0,5	1,4712
0,7	1,4691	0,7	1,4707	0,6	1,4692
0,8	1,4686	0,8	1,4692	0,7	1,4685
0,9	1,4664	0,9	1,4686	0,8	1,4662
1,0	1,4661	1,0	1,4664	1,0	1,4661
1,1	1,4661	1,1	1,4661	1,1	1,4661
1,2	1,4661	1,2	1,4661	1,2	1,4660
1,3	1,4661	1,3	1,4661	1,3	1,4659
1,4	1,4659	1,5	1,4660	1,4	1,4657
1,5	1,4653	1,6	1,4658	1,5	1,4654
1,6	1,4652	1,7	1,4654	1,6	1,4645
1,7	1,4643	1,8	1,4652	1,9	1,4633
1,9	1,4639	1,9	1,4643	2,0	1,4632
2,0	1,4632	2,0	1,4639	2,1	1,4629
2,1	1,4629	2,1	1,4632	2,2	1,4624
2,2	1,4625	2,2	1,4630	2,3	1,4618
2,3	1,4621	2,3	1,4628	2,4	1,4611
2,4	1,4613	2,4	1,4622	2,5	1,4589
2,5	1,4602	2,5	1,4617	2,7	1,4584
2,6	1,4584	2,6	1,4606	2,8	1,4580
2,7	1,4583	2,7	1,4586	2,9	1,4576
2,8	1,4579	2,8	1,4584	3,0	1,4565
2,9	1,4574	3,0	1,4580	3,1	1,4555
3,1	1,4563	3,1	1,4575	3,2	1,4546
3,2	1,4555	3,2	1,4565	3,3	1,4540
3,3	1,4545	3,3	1,4558	3,4	1,4535
3,4	1,4540	3,4	1,4546	3,5	1,4528
3,5	1,4534	3,5	1,4541	3,6	1,4521
3,6	1,4526	3,6	1,4535	3,7	1,4517
3,7	1,4522	3,7	1,4528	3,8	1,4511
3,8	1,4517	3,8	1,4523		
3,9	1,4511	3,9	1,4518		
4,0	1,4506	4,0	1,4511		
		4,1	1,4507		

Anexo XXX – Índices de refração a 40,0 °C e 800 rpm da síntese com acetato de sódio

Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3	
Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n
0,5	1,4674	0,6	1,4667	0,5	1,4668
0,7	1,4671	0,8	1,4651	0,7	1,4658
0,8	1,4668	0,9	1,4642	0,8	1,4653
1,0	1,4650	1,0	1,4639	0,9	1,4642
1,1	1,4645	1,1	1,4635	1,0	1,4641
1,2	1,4643	1,2	1,4634	1,1	1,4639
1,3	1,4641	1,3	1,4632	1,2	1,4639
1,4	1,4639	1,4	1,4631	1,3	1,4636
1,5	1,4637	1,5	1,4629	1,4	1,4634
1,6	1,4632	1,6	1,4628	1,5	1,4633
1,7	1,4629	1,7	1,4623	1,6	1,4631
1,8	1,4628	1,8	1,4621	1,7	1,4630
2,0	1,4628	1,9	1,4610	1,8	1,4628
2,1	1,4625	2,0	1,4595	1,9	1,4625
2,2	1,4619	2,2	1,4594	2,0	1,4621
2,3	1,4617	2,3	1,4590	2,1	1,4605
2,4	1,4596	2,4	1,4585	2,3	1,4594
2,5	1,4595	2,5	1,4571	2,4	1,4592
2,6	1,4593	2,6	1,4563	2,5	1,4588
2,7	1,4591	2,7	1,4553	2,6	1,4579
2,8	1,4588	2,8	1,4541	2,7	1,4568
2,9	1,4581	2,9	1,4530	2,8	1,4558
3,0	1,4579	3,0	1,4517	2,9	1,4549
3,1	1,4563	3,1	1,4512	3,0	1,4533
3,2	1,4556			3,1	1,4525
3,3	1,4547			3,2	1,4514
3,4	1,4534				
3,6	1,4535				
3,7	1,4525				
3,8	1,4523				
3,9	1,4510				

Anexo XXXI – Índices de refração a 50,0 °C e 800 rpm da síntese sem aditivo.

Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3	
Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n
0,5	1,4703	0,5	1,4709	0,6	1,4677
0,6	1,4669	0,6	1,4676	0,7	1,4669
0,8	1,4657	0,8	1,4670	0,8	1,4667
0,9	1,4645	0,9	1,4645	0,9	1,4664
1,0	1,4639	1,0	1,4631	1,0	1,4653
1,1	1,4634	1,1	1,4626	1,2	1,4645
1,2	1,4631	1,2	1,4622	1,3	1,4639
1,3	1,4630	1,3	1,4617	1,4	1,4637
1,4	1,4628	1,4	1,4593	1,5	1,4633
1,5	1,4624	1,5	1,4592	1,7	1,4631
1,6	1,4622	1,7	1,4590	1,8	1,4627
1,7	1,4617	1,8	1,4584	1,9	1,4624
1,8	1,4610	1,9	1,4576	2,0	1,4620
1,9	1,4595	2,0	1,4566	2,1	1,4611
2,1	1,4593	2,1	1,4553	2,2	1,4592
2,2	1,4591	2,2	1,4538	2,3	1,4591
2,3	1,4586	2,3	1,4526	2,4	1,4587
2,4	1,4577	2,4	1,4512	2,5	1,4581
2,5	1,4568			2,6	1,4571
2,6	1,4556			2,7	1,4557
2,7	1,4547			2,8	1,4543
2,8	1,4533			2,9	1,4517
2,9	1,4517				
3,0	1,4513				

Anexo XXXII – Índices de refração a 50,0 °C e 800 rpm da síntese com acetato de potássio.

Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3	
Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n
0,5	1,4667	0,6	1,4671	0,6	1,4665
0,7	1,4655	0,7	1,4657	0,7	1,4651
0,9	1,4641	0,9	1,4642	0,9	1,4642
1,0	1,4639	1,0	1,4638	1,0	1,4640
1,1	1,4631	1,1	1,4630	1,1	1,4638
1,2	1,4628	1,2	1,4627	1,2	1,4633
1,3	1,4620	1,3	1,4620	1,3	1,4630
1,4	1,4601	1,5	1,4593	1,4	1,4627
1,6	1,4593	1,6	1,4575	1,5	1,4623
1,7	1,4576	1,7	1,4549	1,6	1,4616
1,8	1,4552	1,8	1,4519	1,8	1,4595
1,9	1,4526	1,9	1,4511	1,9	1,4595
2,0	1,4512			2,0	1,4588
				2,1	1,4570
				2,2	1,4550
				2,3	1,4535
				2,4	1,4520
				2,5	1,4511

Anexo XXXIII – Índices de refração a 50,0 °C e 800 rpm da síntese com iodeto de potássio.

Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3	
Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n
0,6	1,4673	0,7	1,4650	0,5	1,4670
0,7	1,4655	0,8	1,4643	0,7	1,4667
1,0	1,4643	0,9	1,4639	0,8	1,4661
1,1	1,4640	1,1	1,4636	1,0	1,4643
1,3	1,4635	1,2	1,4634	1,1	1,4639
1,4	1,4632	1,3	1,4631	1,3	1,4635
1,5	1,4629	1,4	1,4628	1,4	1,4631
1,6	1,4628	1,5	1,4620	1,5	1,4629
1,7	1,4623	1,6	1,4600	1,6	1,4627
1,8	1,4614	1,7	1,4595	1,8	1,4617
1,9	1,4597	1,9	1,4586	2,0	1,4595
2,0	1,4594	2,0	1,4568	2,2	1,4588
2,2	1,4586	2,1	1,4557	2,3	1,4572
2,3	1,4565	2,2	1,4547	2,4	1,4557
2,4	1,4552	2,3	1,4532	2,5	1,4543
2,5	1,4536	2,4	1,4528	2,6	1,4532
2,6	1,4522	2,5	1,4524	2,7	1,4518
2,7	1,4513			2,8	1,4507

Anexo XXXIV – Índices de refração a 50,0 °C e 800 rpm da síntese com brometo de potássio.

Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3	
Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n
0,9	1,4641	0,5	1,4670	0,8	1,4645
1,0	1,4636	0,7	1,4658	0,9	1,4642
1,1	1,4632	0,8	1,4642	1,0	1,4629
1,2	1,4629	0,9	1,4640	1,1	1,4633
1,3	1,4627	1,2	1,4628	1,2	1,4629
1,4	1,4623	1,3	1,4627	1,3	1,4627
1,5	1,4621	1,4	1,4624	1,4	1,4626
1,6	1,4613	1,5	1,4619	1,6	1,4619
1,7	1,4597	1,6	1,4612	1,7	1,4597
1,9	1,4596	1,7	1,4596	1,9	1,4595
2,0	1,4595	1,9	1,4594	2,0	1,4594
2,1	1,4592	2,0	1,4589	2,2	1,4580
2,2	1,4582	2,1	1,4579	2,3	1,4562
2,3	1,4570	2,2	1,4556	2,4	1,4551
2,4	1,4555	2,3	1,4549	2,5	1,4539
2,6	1,4539	2,4	1,4536	2,6	1,4523
2,7	1,4521	2,5	1,4526	2,7	1,4514
2,8	1,4512	2,6	1,4514		

Anexo XXXV – Índices de refração a 50,0 °C e 800 rpm da síntese com cloreto de potássio.

Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3	
Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n
0,6	1,4669	1,5	1,4663	0,8	1,4666
0,7	1,4669	1,7	1,4662	0,9	1,4655
0,8	1,4666	1,8	1,4635	1,0	1,4648
1,0	1,4656	1,9	1,4632	1,1	1,4641
1,1	1,4646	2,1	1,4632	1,2	1,4632
1,2	1,4641	2,2	1,4629	1,3	1,4629
1,3	1,4638	2,3	1,4621	1,4	1,4624
1,5	1,4629	2,4	1,4611	1,5	1,4622
1,7	1,4627	2,5	1,4590	1,6	1,4614
1,8	1,4623	2,6	1,4585	1,7	1,4596
1,9	1,4619	2,8	1,4571	1,8	1,4595
2,0	1,4613	2,9	1,4547	1,9	1,4593
2,1	1,4609	3,1	1,4520	2,0	1,4591
2,2	1,4595	3,2	1,4509	2,1	1,4590
2,3	1,4594			2,2	1,4576
2,4	1,4590			2,3	1,4565
2,5	1,4581			2,5	1,4552
2,6	1,4568			2,6	1,4535
2,7	1,4553			2,7	1,4517
2,8	1,4532				
2,9	1,4514				

Anexo XXXVI – Índices de refração a 50,0 °C e 800 rpm da síntese com cloreto de sódio.

Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3	
Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n
0,8	1,4678	0,5	1,4672	0,6	1,4637
1,0	1,4672	0,7	1,4671	0,8	1,4643
1,1	1,4665	0,8	1,4669	0,9	1,4641
1,2	1,4663	0,9	1,4668	1,0	1,4639
1,3	1,4661	1,0	1,4664	1,1	1,4636
1,4	1,4649	1,1	1,4651	1,2	1,4632
1,5	1,4645	1,2	1,4642	1,3	1,4630
1,6	1,4641	1,3	1,4641	1,5	1,4629
1,8	1,4635	1,4	1,4637	1,6	1,4626
1,9	1,4631	1,5	1,4632	1,7	1,4623
2,0	1,4630	1,6	1,4628	1,8	1,4614
2,1	1,4629	1,7	1,4627	1,9	1,4601
2,2	1,4628	1,9	1,4624	2,0	1,4594
2,3	1,4626	2,0	1,4622	2,1	1,4593
2,4	1,4623	2,1	1,4611	2,2	1,4587
2,5	1,4616	2,2	1,4596	2,3	1,4576
2,6	1,4597	2,3	1,4593	2,4	1,4556
2,7	1,4586	2,4	1,4591	2,5	1,4548
2,9	1,4584	2,5	1,4584	2,6	1,4536
3,0	1,4566	2,6	1,4572	2,7	1,4511
3,1	1,4549	2,7	1,4555		
3,2	1,4539	2,8	1,4538		
3,3	1,4531	2,9	1,4527		
3,4	1,4526	3,1	1,4513		
3,5	1,4513				

Anexo XXXVII – Índices de refração a 50,0 °C e 800 rpm da síntese com acetato de sódio

Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3	
Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n
0,5	1,4717	0,5	1,4670	0,5	1,4676
0,6	1,4699	0,6	1,4670	0,6	1,4671
0,8	1,4670	0,8	1,4666	0,8	1,4667
0,9	1,4667	0,9	1,4663	0,9	1,4667
1,0	1,4665	1,0	1,4652	1,0	1,4665
1,1	1,4664	1,1	1,4649	1,1	1,4660
1,2	1,4655	1,2	1,4643	1,2	1,4649
1,3	1,4646	1,4	1,4639	1,4	1,4642
1,5	1,4643	1,5	1,4639	1,5	1,4639
1,6	1,4639	1,6	1,4637	1,6	1,4637
1,7	1,4637	1,7	1,4635	1,7	1,4635
1,8	1,4636	1,8	1,4631	1,8	1,4632
1,9	1,4631	1,9	1,4626	1,9	1,4629
2,0	1,4625	2,1	1,4612	2,0	1,4625
2,1	1,4619	2,3	1,4592	2,1	1,4616
2,2	1,4592	2,4	1,4583	2,2	1,4592
2,3	1,4587	2,5	1,4559	2,3	1,4589
2,5	1,4571	2,6	1,4551	2,5	1,4577
2,6	1,4553	2,7	1,4538	2,6	1,4567
2,7	1,4536	2,8	1,4527	2,7	1,4549
2,8	1,4521			2,8	1,4528
2,9	1,4517				

Anexo XXXVIII – Índices de refração a 60,0 °C e 800 rpm da síntese sem aditivo.

Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3	
Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n
0,6	1,4679	0,5	1,4694	0,6	1,4689
0,7	1,4664	0,7	1,4691	0,7	1,4669
0,9	1,4662	0,8	1,4669	0,8	1,4663
1,0	1,4661	0,9	1,4663	1,0	1,4662
1,1	1,4655	1,0	1,4661	1,1	1,4661
1,2	1,4647	1,1	1,4658	1,2	1,4658
1,3	1,4638	1,3	1,4646	1,3	1,4647
1,4	1,4631	1,4	1,4634	1,4	1,4634
1,5	1,4621	1,5	1,4631	1,6	1,4632
1,7	1,4601	1,6	1,4619	1,7	1,4619
1,8	1,4581	1,7	1,4596	1,8	1,4588
1,9	1,4565	1,8	1,4577	1,9	1,4570
2,0	1,4547	1,9	1,4561	2,0	1,4543
2,1	1,4526	2,1	1,4538	2,1	1,4532
2,2	1,4513	2,2	1,4529	2,2	1,4522
		2,3	1,4515	2,3	1,4516
		2,4	1,4505	2,5	1,4507

Anexo XXXIX – Índices de refração a 60,0 °C e 800 rpm da síntese com acetato de potássio.

Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3	
Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n
0,6	1,4690	0,6	1,4668	0,6	1,4704
0,7	1,4688	0,7	1,4698	0,7	1,4701
0,8	1,4687	0,8	1,4667	0,8	1,4685
0,9	1,4684	0,9	1,4664	1,0	1,4665
1,0	1,4666	1,0	1,4661	1,1	1,4661
1,1	1,4658	1,2	1,4646	1,2	1,4647
1,2	1,4647	1,3	1,4641	1,4	1,4640
1,3	1,4629	1,4	1,4637	1,5	1,4633
1,4	1,4613	1,5	1,4633	1,6	1,4629
1,5	1,4583	1,6	1,4629	1,7	1,4624
1,7	1,4549	1,7	1,4622	1,8	1,4615
1,8	1,4533	1,8	1,4586	1,9	1,4586
1,9	1,4505	1,9	1,4579	2,0	1,4561
		2,0	1,4554	2,1	1,4542
		2,1	1,4534	2,2	1,4526
		2,2	1,4511	2,3	1,4509

Anexo XL – Índices de refração a 60,0 °C e 800 rpm da síntese com iodeto de potássio.

Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3	
Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n
0,6	1,4659	0,6	1,4671	0,6	1,4666
1,4	1,4595	0,7	1,4665	0,7	1,4665
1,5	1,4567	0,9	1,4662	0,8	1,4662
1,6	1,4548	1,0	1,4648	1,0	1,4651
1,8	1,4530	1,1	1,4641	1,1	1,4643
1,9	1,4514	1,2	1,4636	1,2	1,4637
		1,3	1,4632	1,3	1,4634
		1,4	1,4627	1,4	1,4629
		1,5	1,4614	1,5	1,4623
		1,6	1,4589	1,7	1,4595
		1,8	1,4582	1,8	1,4583
		1,9	1,4556	1,9	1,4556
		2,0	1,4539	2,0	1,4548
		2,1	1,4526	2,1	1,4541
		2,2	1,4513		

Anexo XLI – Índices de refração a 60,0 °C e 800 rpm da síntese com brometo de potássio.

Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3	
Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n
0,5	1,4716	0,5	1,4714	0,6	1,4710
0,6	1,4709	0,7	1,4714	0,7	1,4695
0,7	1,4709	0,8	1,4694	0,8	1,4688
0,8	1,4695	0,9	1,4691	0,9	1,4664
0,9	1,4690	1,0	1,4677	1,1	1,4660
1,0	1,4686	1,1	1,4663	1,2	1,4658
1,1	1,4662	1,2	1,4663	1,3	1,4648
1,2	1,4661	1,3	1,4660	1,4	1,4632
1,4	1,4659	1,5	1,4649	1,5	1,4626
1,5	1,4656	1,6	1,4632	1,6	1,4612
1,6	1,4648	1,7	1,4622	1,7	1,4585
1,7	1,4631	1,8	1,4613	1,8	1,4562
1,8	1,4627	1,9	1,4584	1,9	1,4542
1,9	1,4595	2,0	1,4558	2,1	1,4526
2,0	1,4575	2,1	1,4542		
2,1	1,4557	2,2	1,4533		
2,2	1,4539	2,3	1,4518		
2,3	1,4521				

Anexo XLII – Índices de refração a 60,0 °C e 800 rpm da síntese com cloreto de potássio.

Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3	
Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n
0,6	1,4704	0,5	1,4715	0,6	1,4667
0,7	1,4703	0,6	1,4715	0,7	1,4667
0,9	1,4665	0,7	1,4708	0,8	1,4665
1,0	1,4664	0,8	1,4693	0,9	1,4656
1,1	1,4662	1,0	1,4691	1,1	1,4645
1,2	1,4648	1,1	1,4688	1,2	1,4636
1,3	1,4641	1,2	1,4666	1,3	1,4632
1,5	1,4633	1,3	1,4665	1,4	1,4628
1,6	1,4629	1,4	1,4660	1,5	1,4629
1,7	1,4625	1,5	1,4659	1,6	1,4623
1,8	1,4618	1,6	1,4658	1,7	1,4619
1,9	1,4609	1,7	1,4650	1,9	1,4600
2,0	1,4585	1,8	1,4630	2,0	1,4591
2,1	1,4570	1,9	1,4612	2,2	1,4558
2,2	1,4550	2,0	1,4582	2,3	1,4544
2,3	1,4534	2,1	1,4565	2,4	1,4528
2,4	1,4513	2,2	1,4544	2,5	1,4512
2,5	1,4506	2,3	1,4535	2,6	1,4505

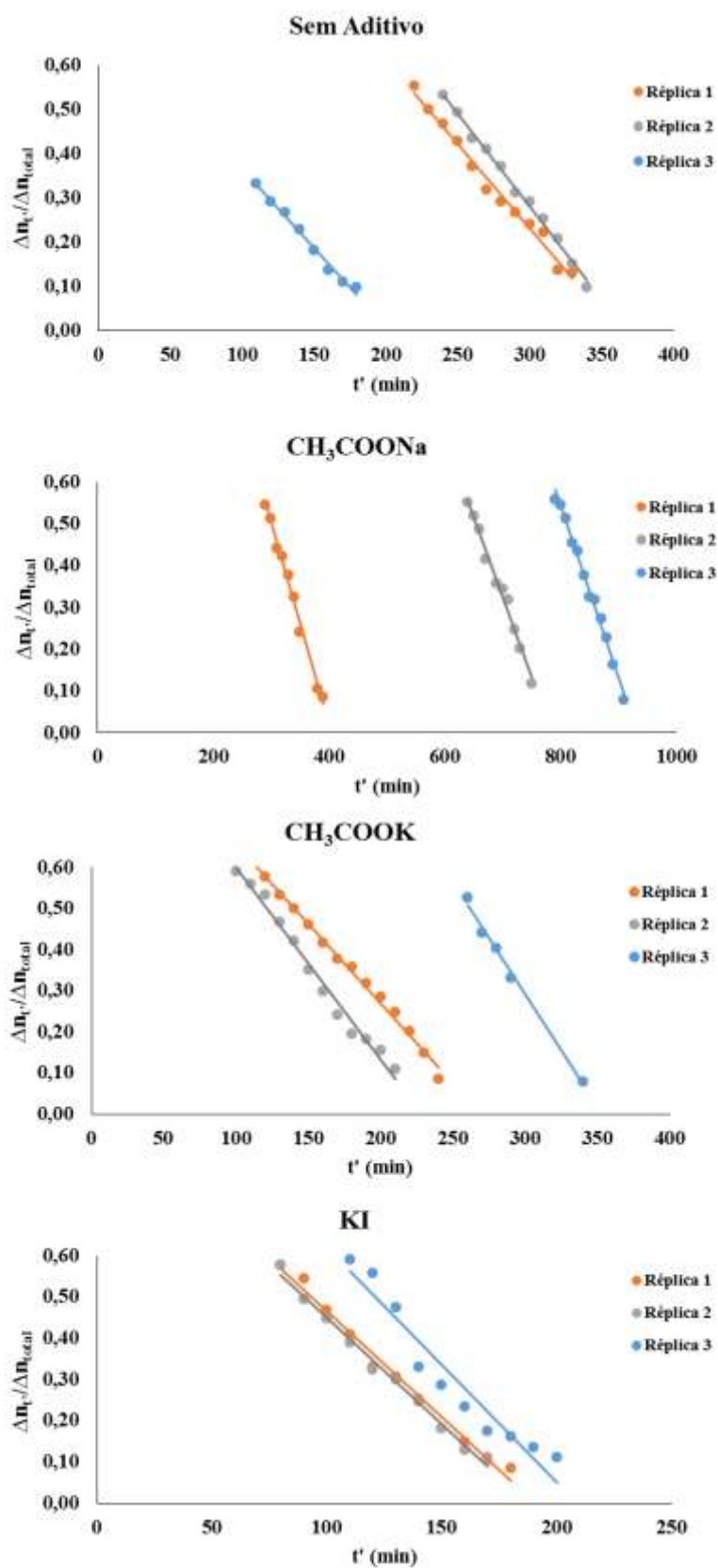
Anexo XLIII – Índices de refração a 60,0 °C e 800 rpm da síntese com cloreto de sódio.

Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3	
Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n
0,7	1,4706	0,6	1,4710	0,5	1,4708
0,8	1,4704	0,7	1,4700	0,7	1,4707
1,0	1,4687	0,8	1,4696	0,8	1,4690
1,1	1,4665	0,9	1,4678	0,9	1,4686
1,2	1,4662	1,0	1,4664	1,0	1,4666
1,3	1,4653	1,2	1,4660	1,1	1,4665
1,5	1,4641	1,3	1,4660	1,2	1,4659
1,6	1,4635	1,4	1,4657	1,3	1,4657
1,7	1,4633	1,5	1,4647	1,4	1,4654
1,8	1,4628	1,6	1,4632	1,5	1,4631
1,9	1,4626	1,7	1,4624	1,6	1,4619
2,0	1,4624	1,8	1,4614	1,7	1,4597
2,1	1,4614	1,9	1,4593	1,8	1,4579
2,2	1,4592	2,0	1,4577	1,9	1,4565
2,4	1,4584	2,1	1,4552	2,0	1,4555
2,5	1,4569	2,2	1,4539		
2,6	1,4556	2,3	1,4525		
2,7	1,4540	2,5	1,4514		
2,8	1,4520				
2,9	1,4509				

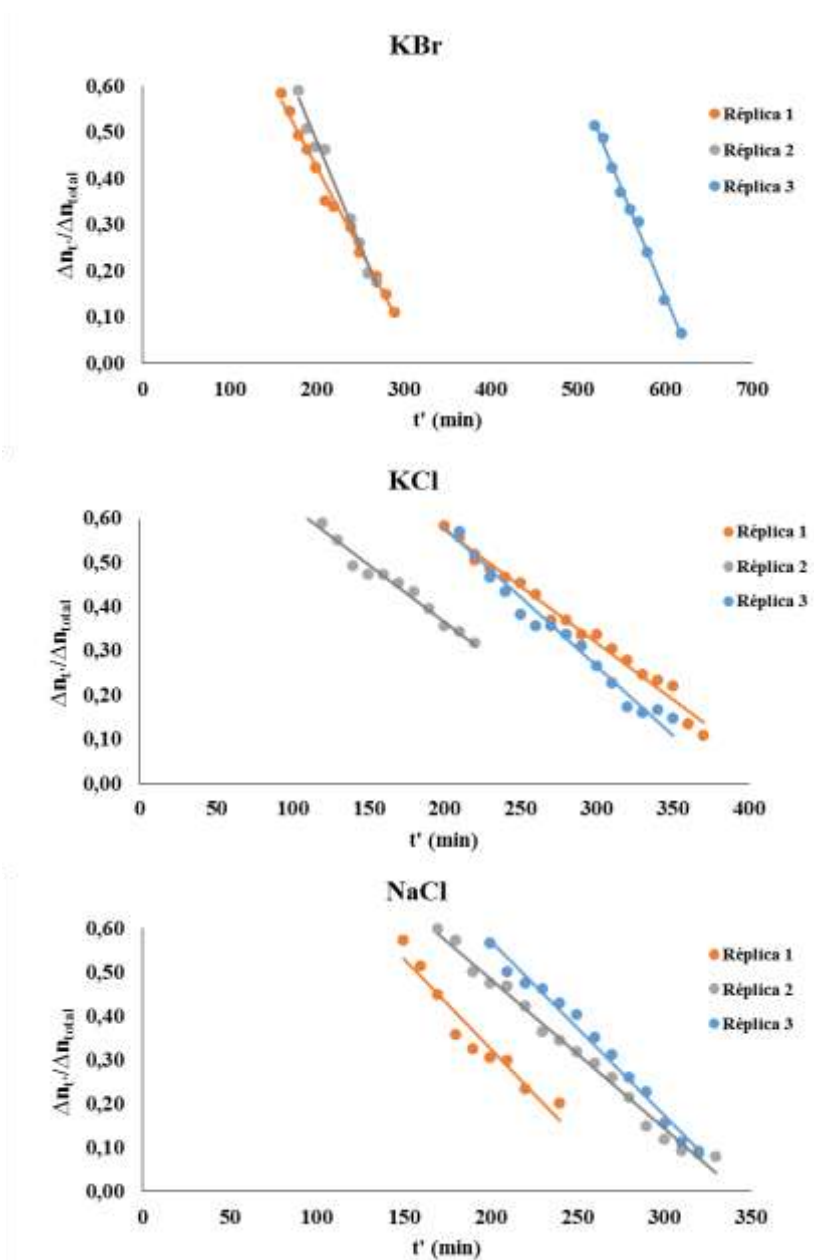
Anexo XLIV – Índices de refração a 60,0 °C e 800 rpm da síntese com acetato de sódio.

Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3	
Tempo	n	Tempo	n	Tempo	n
0,6	1,4674	0,5	1,4693	0,5	1,4671
0,7	1,4675	0,7	1,4672	0,6	1,4665
0,8	1,4669	0,8	1,4667	0,8	1,4658
0,9	1,4667	0,9	1,4655	1,0	1,4645
1,0	1,4664	1,1	1,4646	1,1	1,4639
1,1	1,4654	1,2	1,4639	1,2	1,4635
1,2	1,4648	1,4	1,4636	1,3	1,4632
1,3	1,4641	1,5	1,4630	1,4	1,4628
1,4	1,4640	1,6	1,4626	1,6	1,4620
1,6	1,4637	1,8	1,4620	1,7	1,4593
1,7	1,4633	1,9	1,4592	1,8	1,4589
1,8	1,4631	2,0	1,4585	1,9	1,4572
1,9	1,4625	2,1	1,4565	2,0	1,4558
2,0	1,4611	2,2	1,4541	2,1	1,4545
2,1	1,4592	2,3	1,4525	2,2	1,4526
2,2	1,4579	2,4	1,4518	2,3	1,4513
2,3	1,4558				
2,4	1,4540				
2,5	1,4526				
2,6	1,4513				

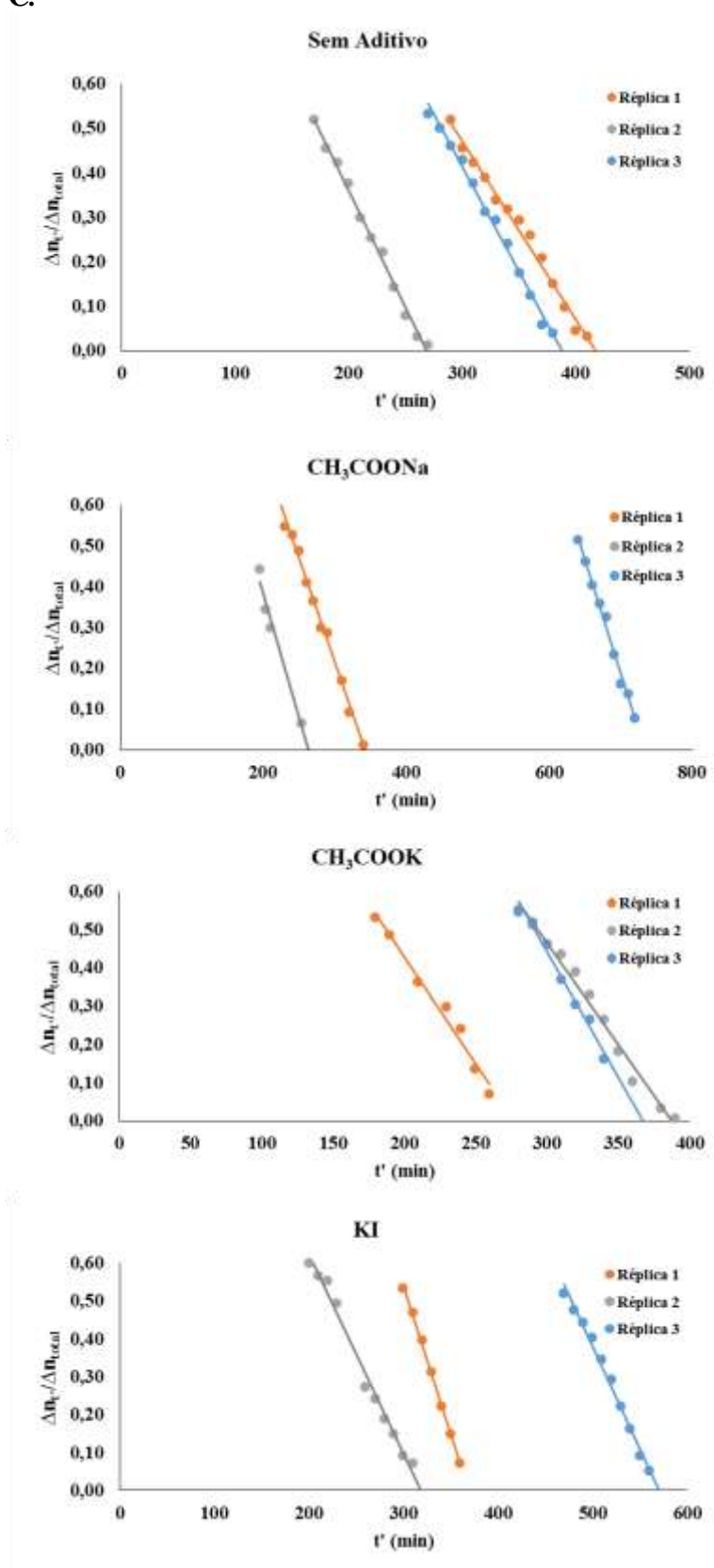
Anexo XLV – Gráficos de $\Delta n_t / \Delta n_{total}$ versus t' no monitoramento sem aditivo e empregando acetato de potássio, acetato de sódio e iodeto de potássio como aditivos a 400 rpm e 40,0 °C.



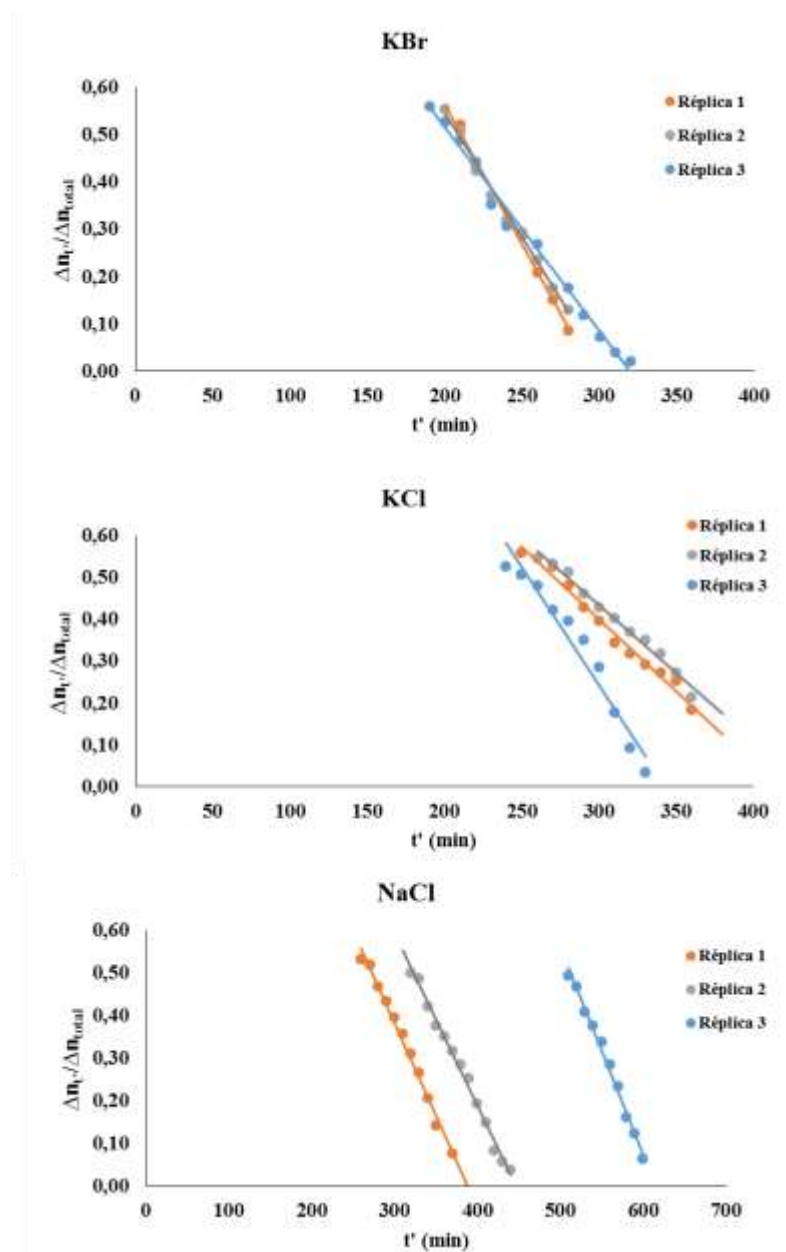
Anexo XLVI – Gráficos de $\Delta n_t / \Delta n_{total}$ versus t' no monitoramento empregando brometo de potássio, cloreto de potássio e cloreto de sódio como aditivos a 400 rpm e 40,0 °C.



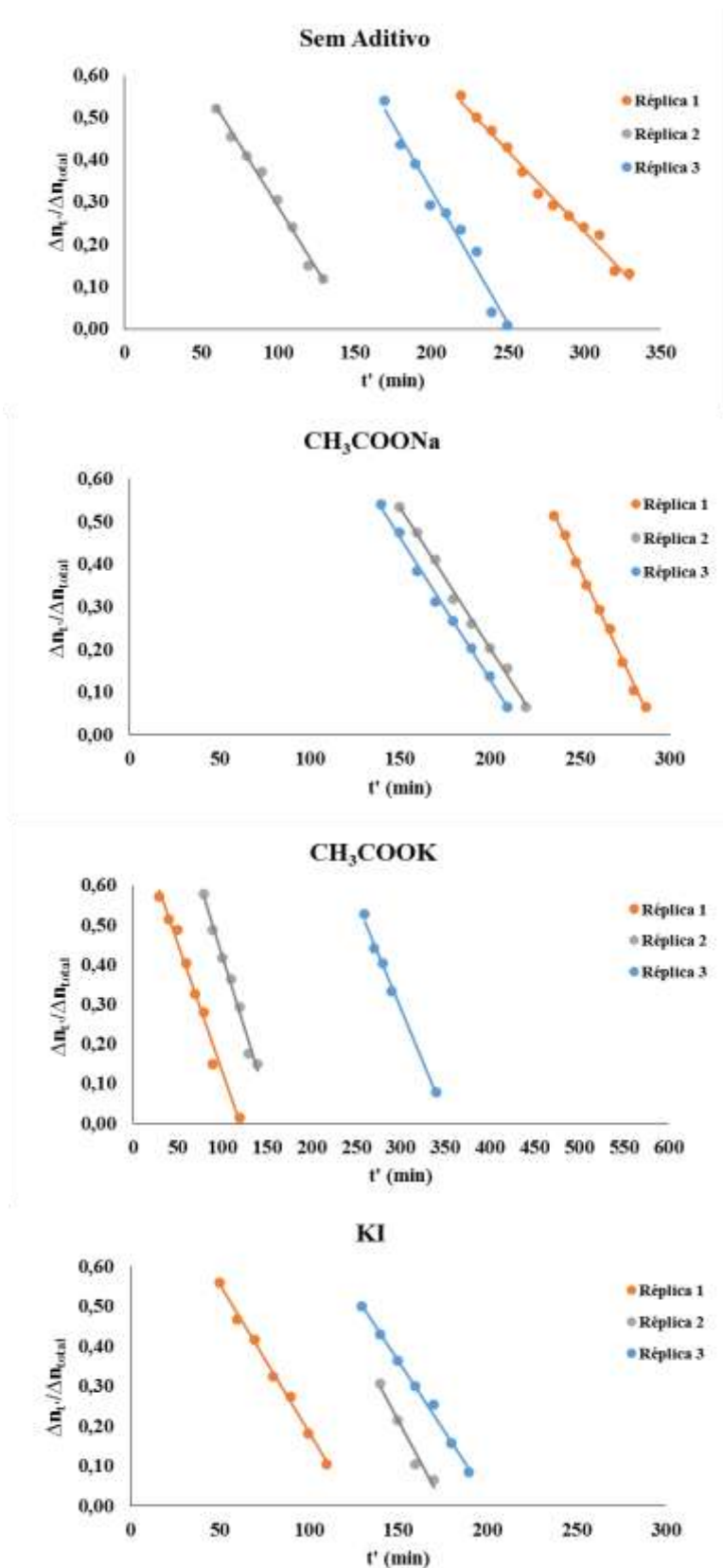
Anexo XLVII – Gráficos de $\Delta n_t / \Delta n_{total}$ versus t' no monitoramento sem aditivo e empregando acetato de potássio, acetato de sódio e iodeto de potássio como aditivos a 400 rpm e 50,0 °C.



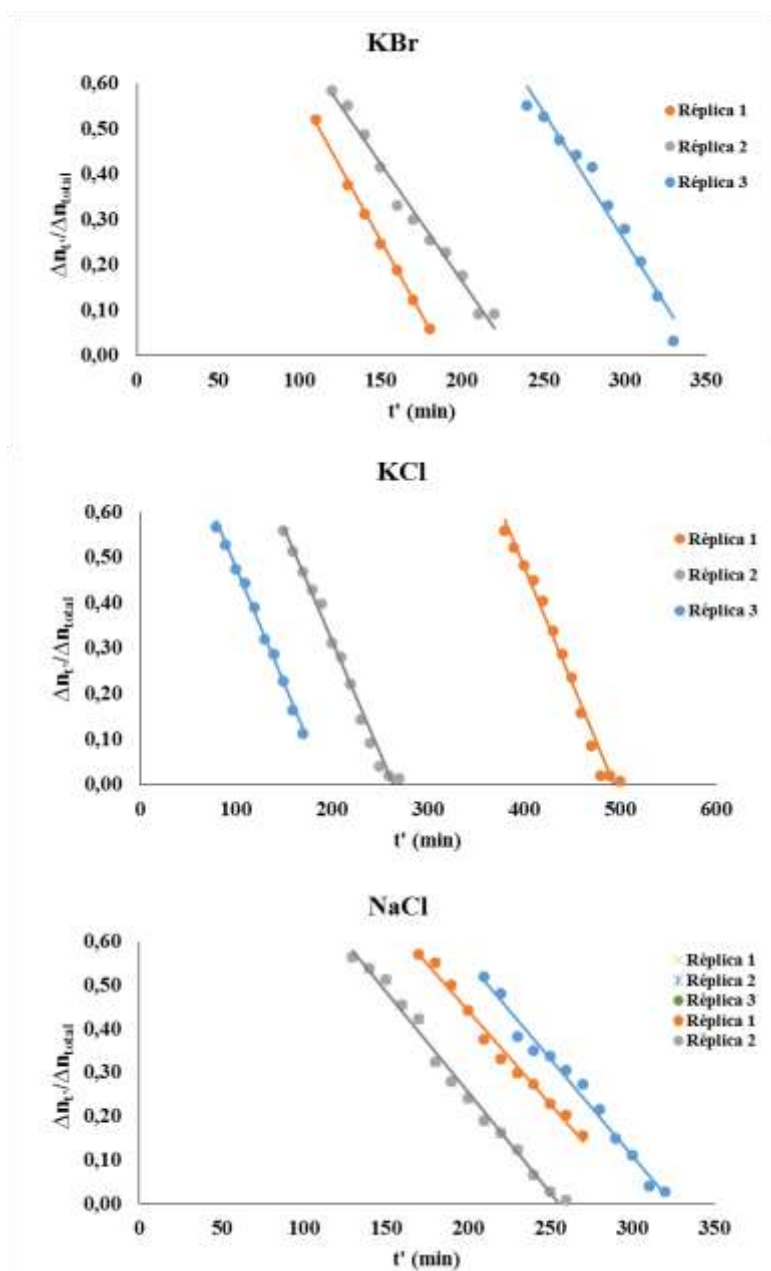
Anexo XLVIII – Gráficos de $\Delta n_t/\Delta n_{total}$ versus t' no monitoramento empregando brometo de potássio, cloreto de potássio e cloreto de sódio como aditivos a 400 rpm e 50,0 °C.



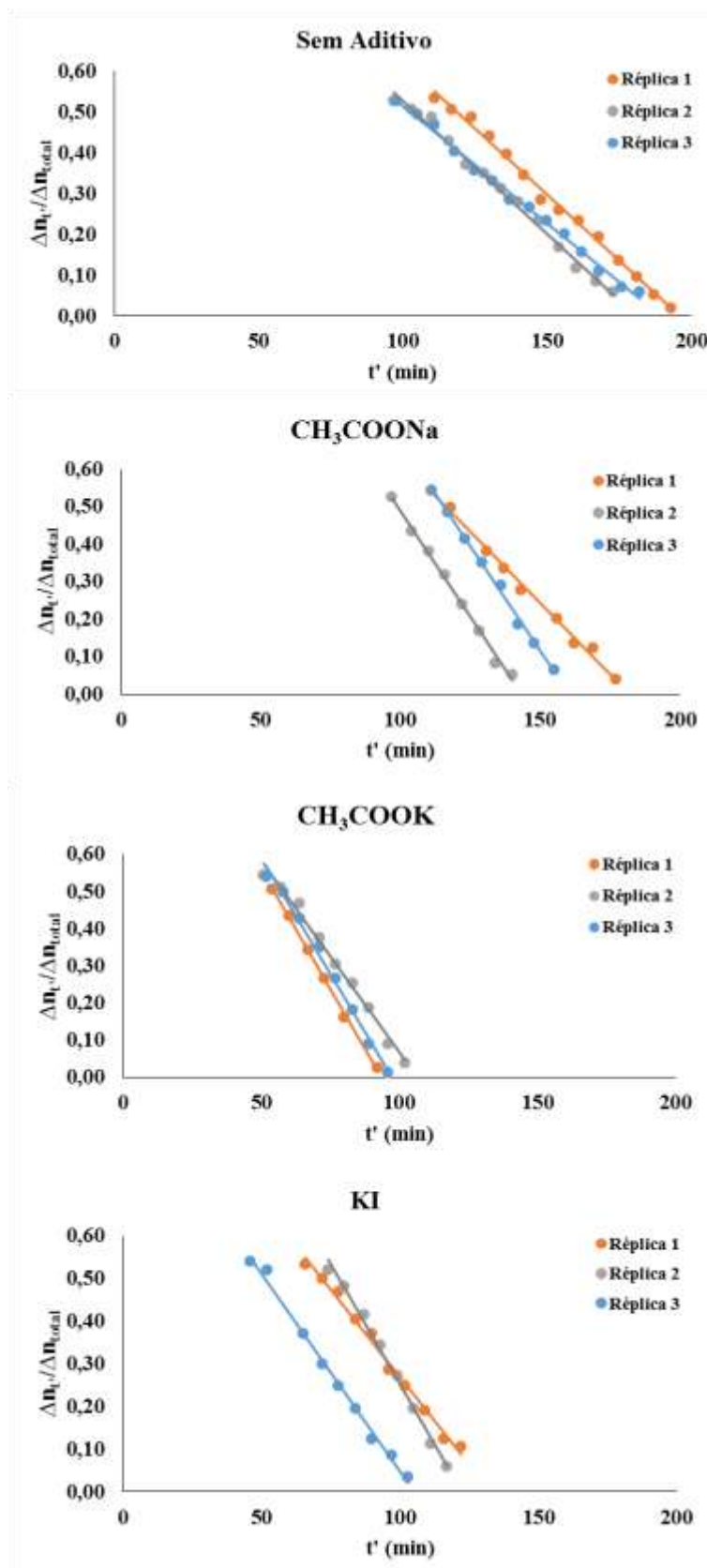
Anexo XLIX – Gráficos de $\Delta n_t/\Delta n_{total}$ versus t' no monitoramento sem aditivo e empregando acetato de potássio, acetato de sódio e iodeto de potássio como aditivos a 400 rpm e 60,0 °C.



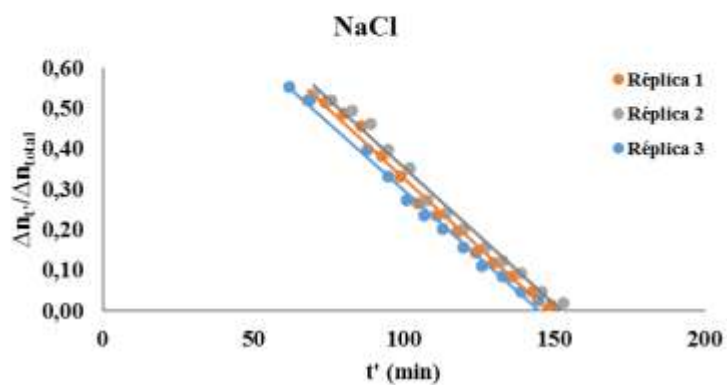
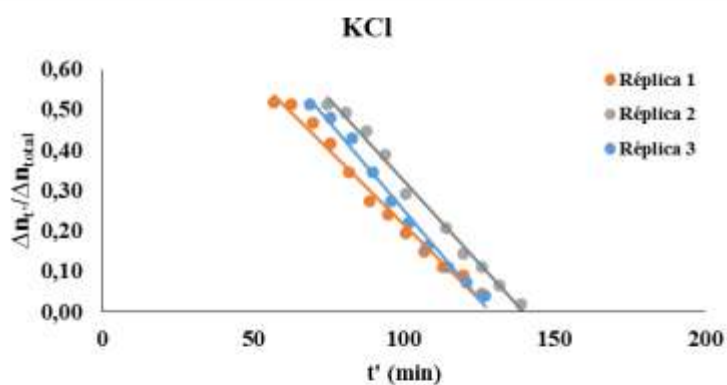
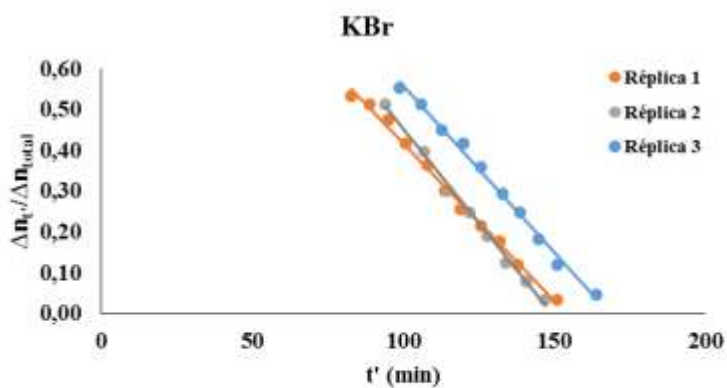
Anexo L – Gráficos de $\Delta n_t / \Delta n_{total}$ versus t' no monitoramento empregando brometo de potássio, cloreto de potássio e cloreto de sódio como aditivos a 400 rpm e 60,0 °C.



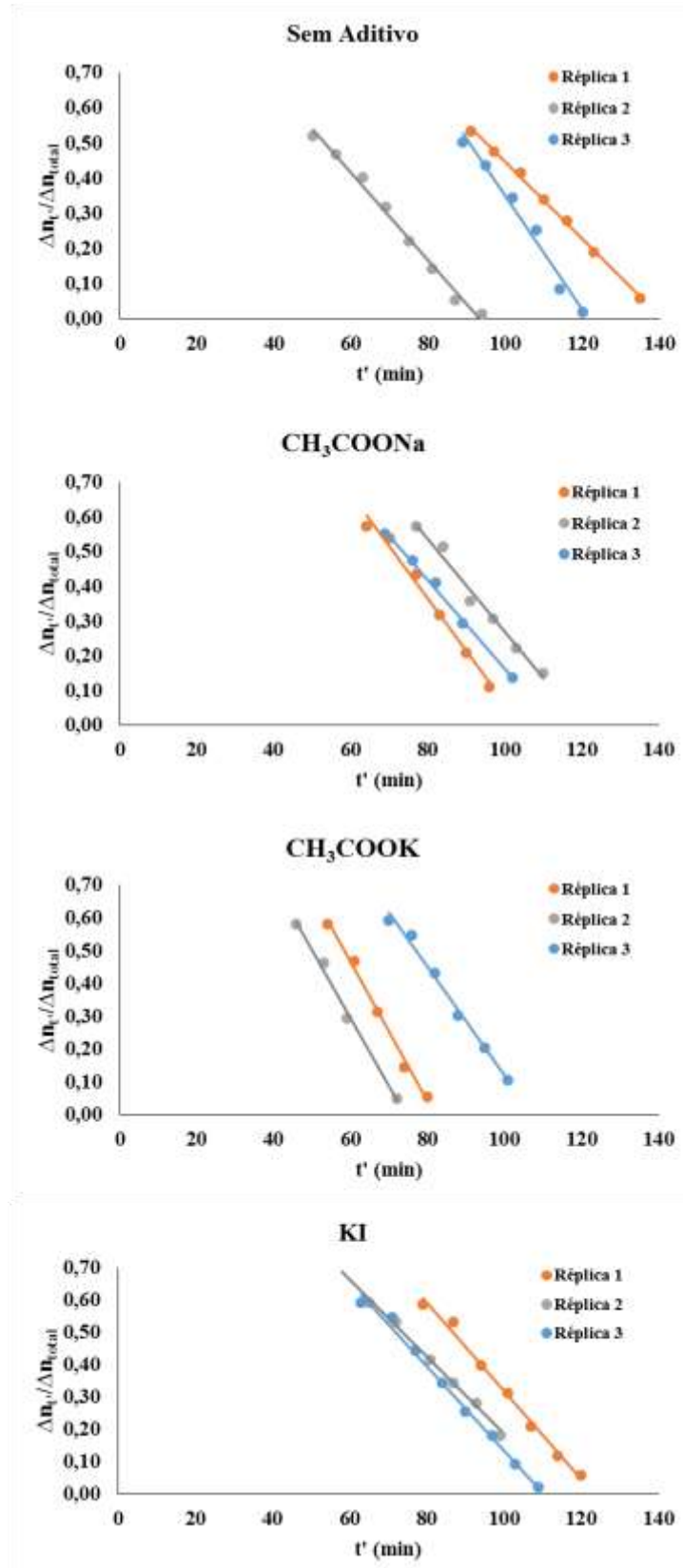
Anexo LI – Gráficos de $\Delta n_t/\Delta n_{total}$ versus t' no monitoramento sem aditivo e empregando acetato de potássio, acetato de sódio e iodeto de potássio como aditivos a 800 rpm e 40,0 °C.



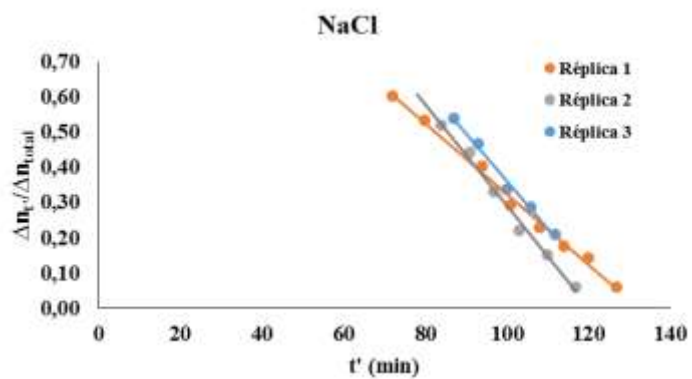
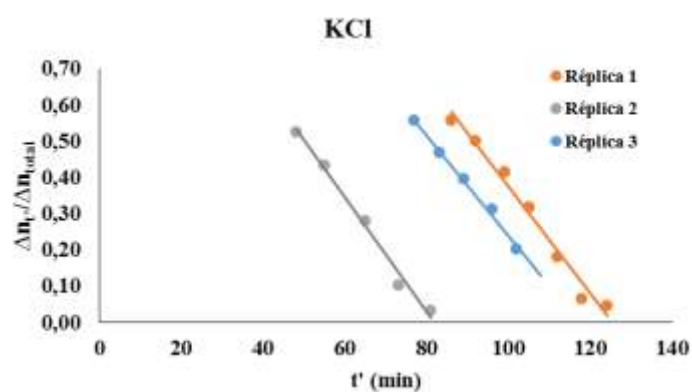
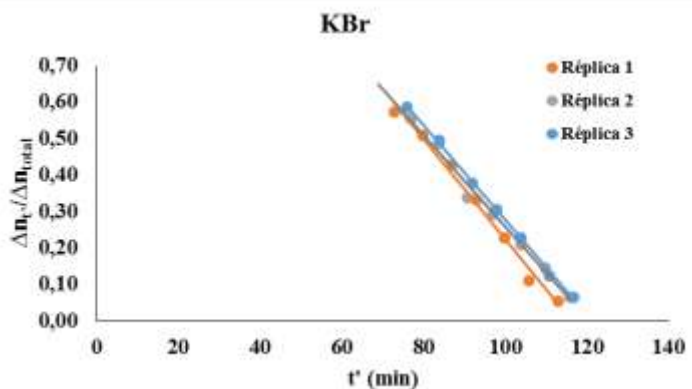
Anexo LII – Gráficos de $\Delta n_t / \Delta n_{total}$ versus t' no monitoramento empregando brometo de potássio, cloreto de potássio e cloreto de sódio como aditivos a 800 rpm e 40,0 °C.



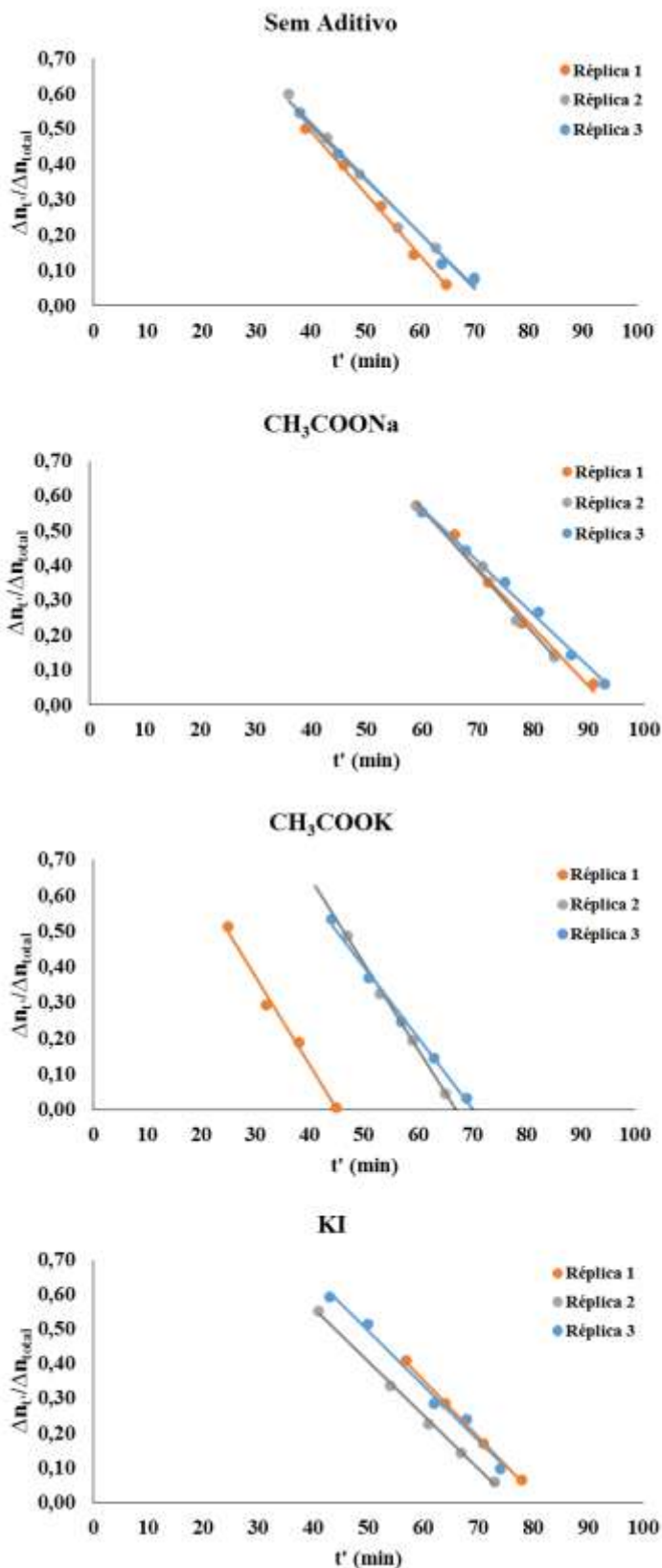
Anexo LIII – Gráficos de $\Delta n_t/\Delta n_{total}$ versus t' no monitoramento sem aditivo e empregando acetato de potássio, acetato de sódio e iodeto de potássio como aditivos a 800 rpm e 50,0 °C.



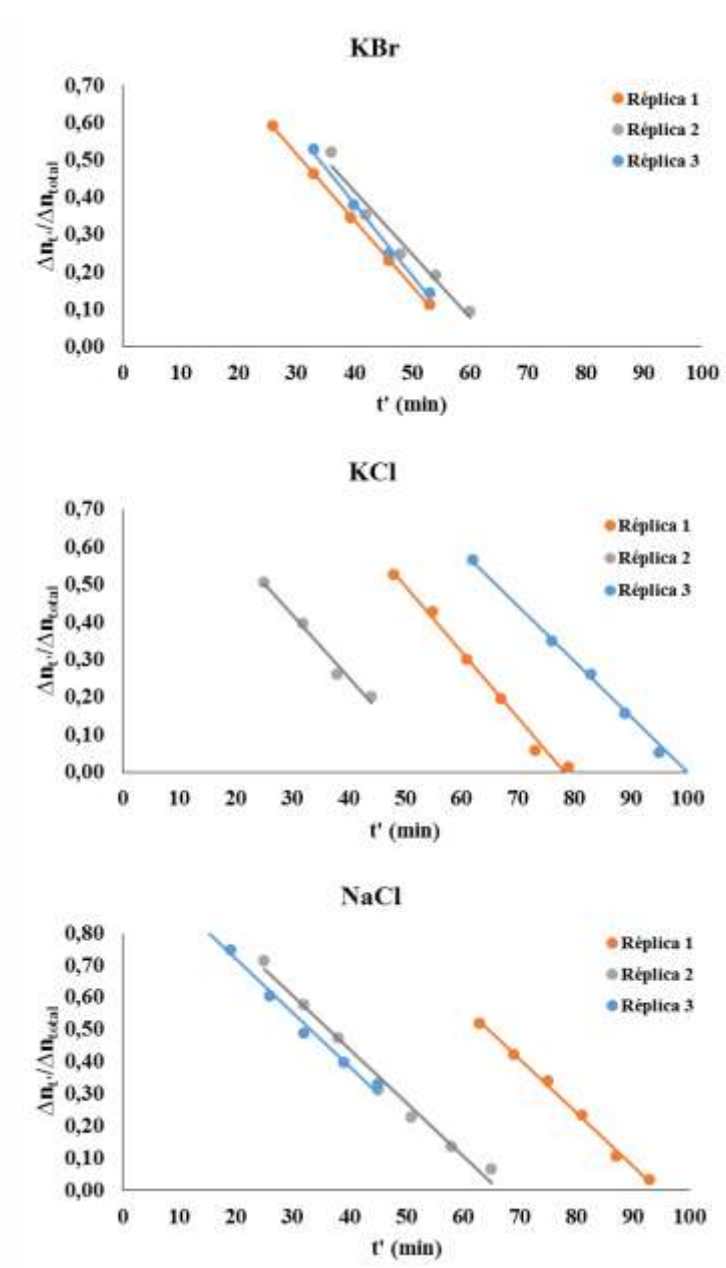
Anexo LIV – Gráficos $\Delta n_{t'}/\Delta n_{total}$ versus t' no monitoramento empregando brometo de potássio, cloreto de potássio e cloreto de sódio como aditivos a 800 rpm e 50,0 °C.



Anexo LV - Gráficos de $\Delta n_t / \Delta n_{total}$ versus t' no monitoramento sem aditivo e empregando acetato de potássio, acetato de sódio e iodeto de potássio como aditivos a 800 rpm e 60,0 °C.



Anexo LVI – Gráficos de $\Delta n_t / \Delta n_{total}$ versus t' no monitoramento empregando brometo de potássio, cloreto de potássio e cloreto de sódio como aditivos a 800 rpm e 60,0 °C.



Anexo LVII – Contantes de velocidade observadas (ms^{-1})

AGITAÇÃO (rpm)	ADITIVO	TEMPERATURA (°C)		
		40,0	50,0	60,0
400	Sem aditivo	$3,9 \pm 0,3$	$4,7 \pm 0,6$	$6,0 \pm 0,2$
	CH ₃ COOK	$4,7 \pm 0,8$	$5,8 \pm 0,7$	$7,3 \pm 0,8$
	CH ₃ COONa	$4,3 \pm 0,5$	$5,6 \pm 0,5$	$6,63 \pm 0,04$
	KI	$5,2 \pm 0,3$	$6,2 \pm 1,5$	$7,5 \pm 0,8$
	KBr	$4,2 \pm 0,6$	$4,8 \pm 0,5$	$5,8 \pm 0,7$
	KCl	$2,8 \pm 0,3$	$4,1 \pm 1,3$	$5,13 \pm 0,17$
	NaCl	$3,8 \pm 0,4$	$4,4 \pm 0,4$	$4,45 \pm 0,17$
	800	Sem aditivo	$6,25 \pm 0,4$	13 ± 3
CH ₃ COOK		$11,9 \pm 1,3$	20 ± 3	23 ± 3
CH ₃ COONa		10 ± 2	$13,8 \pm 1,2$	$16,6 \pm 1,4$
KI		$9,6 \pm 1,5$	$12,9 \pm 0,8$	$15,9 \pm 0,5$
KBr		$8,4 \pm 0,8$	$13,1 \pm 0,6$	$18,1 \pm 1,2$
KCl		$8,2 \pm 0,7$	$14,8 \pm 1,0$	$16,3 \pm 1,5$
NaCl		$6,75 \pm 0,09$	12 ± 2	$16,7 \pm 0,1$

Anexo LVIII – Energias de ativação (KJ mol⁻¹)

Aditivo	400 rpm	800 rpm
Sem aditivo	19,4 ± 2,1	41,2 ± 13,0
CH ₃ COOK	19,4 ± 0,5	28,6 ± 7,9
CH ₃ COONa	19,3 ± 2,0	21,9 ± 2,9
KI	16,2 ± 0,9	21,9 ± 1,8