

Universidade Federal de Santa Catarina
Centro Tecnológico – CTC
Programa de Pós Graduação em Engenharia Química

Raquel Manozzo Galante

**Modelagem e simulação de um
reator tubular contínuo para a
produção de biodiesel**

Florianópolis, 25 de maio de 2012.

Raquel Manozzo Galante

Modelagem e simulação de um reator tubular contínuo para a produção de biodiesel

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como parte integrante dos requisitos exigidos para obtenção do título de doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof^o. Dr. Marinho B. Quadri

Florianópolis, 25 de maio de 2012.

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Galante, Raquel Manozzo

Modelagem e simulação de um reator tubular contínuo para a produção de biodiesel [tese] / Raquel Manozzo Galante; orientador, Marinho Bastos Quadri - Florianópolis, SC, 2012.

146 p. ; 21cm

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. biodiesel. 3. simulação. 4. reator tubular. I. Quadri, Marinho Bastos. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

**Modelagem e simulação de um reator tubular contínuo para
a produção de biodiesel**

Por

Raquel Manozzo Galante

Tese julgada para obtenção do título de **Doutor em Engenharia Química**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Marinho Bastos Qudri
orientador

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto
coordenador

Banca Examinadora:

Dr. Carlos Alberto Claumann

Prof. Dr. Humberto Jorge José

Prof^a. Dr^a. Mara Gabriela Novy Quadri

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado

Prof. Dr. Edson Antonio da Silva

Prof^a. Dr^a. Rosilene Maria Clementin

Florianópolis, 25 de maio de 2012

*Dedico este trabalho à minha
família amada, Urbano, Gloria,
Renan e Iracema, pelo amor
incondicional, apoio e exemplo
para toda a minha vida.*

AGRADECIMENTOS

Ao programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, em especial ao Laboratório de Sistemas Porosos e Laboratório de Controle de Processos, por todos os recursos que permitiram a realização deste trabalho.

À CAPES/REUNI, Programa de Reestruturação e Expansão das Universidades Federais, pelo apoio financeiro.

Muito obrigada ao meu orientador Professor Marinho Bastos Quadri pela incansável orientação e dedicação em todos os momentos de desenvolvimento deste trabalho. Pelo apoio e força nos momentos de incertezas e dificuldades. Obrigada pela amizade, atenção e contribuição para o meu crescimento acadêmico e principalmente pessoal.

À Professora Mara Gabriela Novy Quadri pelo apoio e esclarecimentos.

Ao Professor Ariovaldo Bolzan pelo suporte financeiro.

Minha gratidão à meus pais Urbano e Gloria, e minha tia Iracema, pelo amor, carinho e apoio em todos os instantes. Palavras não são suficientes para expressar o quanto são importantes em minha vida. Com todo meu amor, muito obrigada!

Em especial, quero agradecer meu irmão Renan, que esteve ao meu lado, em todos os momentos, incondicionalmente, me incentivando e apoiando. Obrigada pela parceria e companheirismo, me mostrando sempre o lado positivo das coisas. Muito obrigada meu irmãozinho querido!

Ao meu noivo amado Leandro, obrigada pelo carinho, conforto e compreensão. Obrigada pela paciência e perseverança durante esses anos.

Agradeço aos meus colegas de trabalho, especialmente Solange, Raquel, Andressa e Rafael pela ajuda, companhia, e principalmente pela amizade sincera. Valeu pelos momentos de descontração e alegria!

Agradeço ao meu Senhor Jesus Cristo por estar presente em minha vida guiando meus passos, me dando força e coragem sempre!

“Perceba a perfeição do padrão e do plano que permeiam a sua vida. Nada acontece por acaso. Às vezes parece que acontecem coisas estranhas, mas tudo faz parte do Meu divino plano. Você não estaria fazendo o que faz, neste momento e neste lugar, se Eu não tivesse estendido Minha mão sobre você. Minhas maneiras não são as suas. Procure sempre fazer a Minha vontade. Eu sei o que é melhor para você, por isso não lute, achando que o seu jeito é melhor. Tenha absoluta fé e confiança em Mim. Saiba que EU ESTOU sempre aqui e nunca o deixarei na mão. Procure sempre por Mim. Ouça o que Eu tenho a lhe dizer no silêncio e obedeça ao Meu mais leve murmúrio. A obediência desvenda para você uma vida completamente nova e libera energias que estavam escondidas bem no fundo de você, esperando o momento certo de serem libertadas, o momento em que você estaria preparado para segui-las sem questionamento.”

(Abrindo Portas Interiores)

*"Posso ter defeitos, viver ansioso e ficar irritado algumas vezes, mas não esqueço que a minha vida é a maior empresa do mundo.
E que posso evitar que ela vá à falência.
Ser feliz é reconhecer que vale a pena viver, apesar de todos os desafios.
Ser feliz é deixar de ser vítima dos problemas e tornar-se autor da própria história.
É atravessar desertos fora de si, mas ser capaz de encontrar um oásis no recôndito da alma.
É agradecer a Deus a cada manhã pelo milagre da vida.
Ser feliz é não ter medo dos próprios sentimentos.
É saber falar de si mesmo. É ter coragem para ouvir um "não".
É ter segurança para receber uma crítica, mesmo que injusta.
Pedras no caminho? Guardo todas, um dia vou construir um castelo..."*

(Fernando Pessoa)

RESUMO

O impacto ambiental devido ao uso de combustíveis fósseis e as questões políticas envolvendo seu uso tem impulsionado a busca por combustíveis derivados da biomassa. Desta forma, o biodiesel tem aparecido nesse contexto com o objetivo de substituir, parcialmente ou totalmente, a utilização de combustíveis derivados de petróleo. O biodiesel é definido como uma mistura de ésteres obtidos principalmente a partir da reação de triglicerídeos e álcool. A reação mais comumente utilizada para sua síntese é a transesterificação. Este trabalho tem como objetivo desenvolver um modelo multifísico, empregando o método de elementos finitos, para a produção de biodiesel em reator tubular, considerando escala laboratorial e industrial. A reação de transesterificação foi idealizada segundo uma proporção molar de 1:5 (óleo de colza:metanol), considerando catalisador básico, juntamente com um modelo cinético completo, incluindo as reações diretas e reversas. Foram estudados aspectos da transferência de massa, calor e quantidade de movimento ao longo do reator. Foi analisado o efeito da presença do meio poroso e da prática de mistura prévia dos reagentes à injeção no reator, juntamente com o efeito da perda de calor por fluxo convectivo nas paredes do reator. Verificou-se que a reação do óleo de colza e metanol é muito rápida, atingindo altas conversões (99,44%) em poucos minutos de reação. Com relação à cinética reacional da produção de biodiesel, os dados obtidos por meio do modelo desenvolvido foram validados com dados experimentais da literatura, obtendo-se boa concordância entre estes e o modelo. Verificou-se que o reator tubular estudado possui comportamento teórico de um Reator Perfeitamente Misturado, apresentando um grande desvio do ideal *Plug Flow*. Constatou-se a partir do Planejamento Fatorial 2^3 que as variáveis temperatura e razão molar (metanol:triglicerídeo) são significativas com relação à conversão em biodiesel, juntamente com a interação entre elas, sendo seus efeitos positivos, ou seja, quanto maiores os valores para tais variáveis, maior será a conversão em biodiesel obtida. O modelo de regressão ajustado apresentou um excelente coeficiente de determinação, podendo ser empregado para fins preditivos. A utilização da plataforma multifísica para a simulação por meio do método de elementos finitos se mostrou uma ferramenta valiosa para o estudo da produção de biodiesel em sistemas contínuos, nos quais se pode colocar em evidência aspectos fenomenológicos do escoamento reativo. Tal estudo é importante por

fornecer parâmetros que podem ser empregados para descrever o sistema reacional e auxiliar no projeto e otimização de reatores tubulares, visando condições ótimas de operação.

Palavras-chaves: biodiesel, simulação, reator tubular

ABSTRACT

The environmental impacts due to the use of fossil fuels and the political issues surrounding its use have driven the search for fuels derived from biomass. Thus, biodiesel has appeared in this context in order to replace partially or totally the use of petroleum fuels. Biodiesel is defined as a mixture of esters derived mainly from the reaction of triglycerides and alcohol. The reaction most commonly used for their synthesis is the transesterification. This work aims to develop a multiphysics model using the finite element method for biodiesel production in tubular reactor considering laboratorial and industrial scale. The transesterification reaction was idealized according a molar ratio of 1:5 (rapeseed oil: methanol), considered basic catalyst, together with a complete kinetic model, including direct and reverse reactions. Aspects of mass transfer, heat and momentum along the reactor was studied. The effect of the presence of the porous medium and the mixing process of reactants prior to the injection into the reactor, together with the effect of heat loss by convective flows in the walls of the reactor were analyzed. It was found that the reaction of rapeseed oil and methanol was very fast, reaching high conversions ratio (99.44%) in a few minutes of reaction. About the reactional kinetics for the biodiesel production, the data obtained through the developed model was validated with experimental data from the literature, obtaining good agreement between these and the model. It was found that the studied tubular reactor has the same theoretical behavior of a Perfectly Mixed Reactor with a large deviation from the ideal Plug Flow. It was found from the Factorial Design 2^3 that the variable of temperature and molar ratio (methanol:triglyceride) are significant in relation to the biodiesel conversion, along with the interaction between them and its positive effects, that is, the higher the values for these variables, the greater the conversion of the biodiesel obtained. The adjusted regression model showed an excellent coefficient determination. It can be used for predictive purposes. The use of the multiphysics platform for the simulation using the finite element method has proved a valuable tool for studying the production of biodiesel in continuous systems, in which bringing to light phenomenological aspects of the reactive flow. This study is important to provide parameters that can be used to describe the reaction system and assist in the design and optimization of tubular reactors, aiming at optimal operating conditions.

Keywords: biodiesel, simulação, reator tubular

LISTA DE FIGURAS

Capítulo II

Figura 2.1 – Reação de transesterificação global.....	38
Figura 2.2 – Etapas consecutivas da reação de transesterificação.....	44
Figura 2.3 – Distribuição do reator helicoidal submerso ao banho de água.....	47
Figura 2.4 – Massa de ésteres obtida durante a reação de transesterificação à 293, 313 e 333 K, para razão molar de metanol:óleo de colza de 5:1, em reator batelada.....	49
Figura 2.5 – Concentração de biodiesel obtida ao final do mini reator de fluxo contínuo.....	50
Figura 2.6 – Esquema do sistema reacional em leito fixo catalítico.....	51
Figura 2.7 – Diagrama esquemático do reator em coluna empacotada, onde: A: balão de quatro bocas, B: agitador mecânico, C: bomba, D: controlador de temperatura, E: fita de aquecimento, F: coletor de amostras, R: reator e T: termopar.....	53
Figura 2.8 – Rendimento da reação de transesterificação ao longo do tempo para o sistema em batelada a 60°C.....	54
Figura 2.9 – Efeito da temperatura no rendimento da transesterificação do óleo de soja no reator de coluna empacotada.....	54
Figura 2.10 – Esquema do aparato experimental usado no processo de esterificação.....	55

Capítulo III

Figura 3.1 – Tipos de elementos empregados. (A) Uma dimensão. (B) Duas dimensões. (C) Três dimensões.....	63
Figura 3.2 – Solução aproximada para um elemento de dimensão 1D com dois nós.....	66
Figura 3.3 – Funções de interpolação lineares para um elemento de dimensão 1D com dois nós.....	66
Figura 3.4 – Função peso para o nó i no Método de Galerkin.....	68
Figura 3.5 - Reação de transesterificação completa.....	70

Figura 3.6 – Reator tubular com entradas separadas de reagentes.....	75
Figura 3.7 - Avaliação do coeficiente de dispersão do meio poroso.....	76
Figura 3.8 – Fluxo molar de biodiesel ao longo do eixo central do reator para simulações empregando diferentes qualidades de malha.....	88
Figura 3.9 – Malha tetraédrica para o mini reator. (A) Vista do interior do reator. (B) Vista da parede externa do reator.....	89
Figura 3.10 – Malha tetraédrica para o reator em escala industrial (entrada única). (A) Vista do interior do reator. (B) Vista da parede externa do reator.....	90
Figura 3.11 – Malha tetraédrica para o reator em escala industrial (entradas separadas). (A) Vista do interior do reator. (B) Vista da parede externa do reator.....	91

Capítulo IV

Figura 4.1 - Distribuição de velocidades (m/s) ao longo do reator.....	93
Figura 4.2 – Perfil de velocidade ao longo do eixo y (em $x=0,025$).....	94
Figura 4.3 – Perfil de velocidade ao longo do eixo central do reator.....	94
Figura 4.4 - Perfis estacionários de concentração dos produtos e reagentes ao longo do reator.....	95
Figura 4.5 – Distribuição da concentração (mol/m^3) ao longo do reator. (A) Triglicerídeo. (B) Metanol.....	96
Figura 4.6 – Distribuição da concentração (mol/m^3) ao longo do reator. (A) Diglicerídeo. (B) Monoglicerídeo.....	97
Figura 4.7 - Distribuição da concentração de biodiesel (mol/m^3) ao longo do reator, para diferentes tempos de residência.....	98
Figura 4.8 – Concentração de biodiesel ao longo do eixo central do reator.....	99
Figura 4.9 - Distribuição da concentração de glicerol (mol/m^3) ao longo do reator.....	100
Figura 4.10 - (A) Fluxo convectivo para o triglicerídeo ($\text{mol/m}^2.\text{s}$). (B) Fluxo difusivo para o triglicerídeo ($\text{mol/m}^2.\text{s}$).....	101

Figura 4.11 - (A) Fluxo convectivo para o metanol ($\text{mol/m}^2\cdot\text{s}$). (B) Fluxo difusivo para o metanol ($\text{mol/m}^2\cdot\text{s}$).....	102
Figura 4.12 – Curva de concentração de traçador ao longo do tempo obtida para diferentes valores de coeficiente de dispersão (m^2/s).....	103
Figura 4.13 – Concentração de biodiesel na saída do reator em função do tempo de reação (dados experimentais e simulados)...	105
Figura 4.14 – Concentração de biodiesel em função do tempo de residência calculada para os reatores tubular e batelada (experimental e teórico).....	106
Figura 4.15 - Concentração de biodiesel em função do tempo de reação para o mini reator tubular sob diferentes temperaturas, juntamente com valores obtidos experimentalmente de um reator batelada.....	107
Figura 4.16 - Concentração de biodiesel em função do tempo de residência calculada para diferentes reatores.....	108
Figura 4.17 – Variação da densidade (kg/m^3) ao longo da reação de transesterificação.....	110
Figura 4.18 – Variação da viscosidade (Pa.s) ao longo da reação de transesterificação para a produção de biodiesel.....	110
Figura 4.19 – Variação da condutividade térmica (W/m K) ao longo da reação de transesterificação.....	111
Figura 4.20 – Variação da capacidade calorífica (J/kg K) ao longo da reação de transesterificação para a produção de biodiesel.....	111
Figura 4.21 – Perfis de velocidade (eixo central do reator) obtidos nas simulações empregando propriedades físicas variáveis e médias.....	113
Figura 4.22 – Distribuição de pressão relativa ao longo do reator (Pa), considerando o efeito da gravidade.....	115
Figura 4.23 - Distribuição de concentração de biodiesel (mol/m^3) ao longo do reator em escala industrial. (A) Coeficiente de dispersão de $7,7 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$. (B) Coeficiente de dispersão de $7,9 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$	117
Figura 4.24 – Perfil de velocidades (eixo central) ao longo do reator com entradas individuais de reagentes e presença de meio poroso.....	120
Figura 4.25 - Distribuição de temperatura (K) ao longo do reator com entradas individuais de reagentes.....	121
Figura 4.26 - Distribuição de concentração (mol/m^3) ao longo do reator com entradas individuais de reagentes. (A)	

Triglicerídeo. (B) Metanol.....	121
Figura 4.27 - Distribuição de concentração de biodiesel (mol/m ³) ao longo do reator com entradas individuais de reagentes.....	122
Figura 4.28 - Distribuição de concentração de biodiesel (mol/m ³) ao longo do reator com injeção misturada dos reagentes.....	125
Figura 4.29 – Perfis de temperatura ao longo do eixo central para os casos de reator encamisado e com perda de calor por fluxo convectivo para o meio externo.....	126
Figura 4.30 - Isosuperfícies da porcentagem de conversão em biodiesel com relação às variáveis analisadas no planejamento experimental (Vista A).....	130
Figura 4.31 - Isosuperfícies da porcentagem de conversão em biodiesel com relação às variáveis analisadas no planejamento experimental (Vista B).....	130
Figura 4.32 – Valores observados e valores previstos pelo modelo ajustado.....	131

LISTA DE TABELAS

Capítulo III

Tabela 3.1 – Parâmetros cinéticos.....	71
Tabela 3.2 – Taxas de reação empregadas na simulação.....	72
Tabela 3.3 – Variáveis analisadas e seus níveis de variação.....	78
Tabela 3.4 – Pesos moleculares dos componentes da reação.....	79
Tabela 3.5 – Concentração de entrada dos reagentes.....	85
Tabela 3.6 - Resultado do estudo de adequação de malha.....	87

Capítulo IV

Tabela 4.1 – Valores de conversão em biodiesel simulado e experimental.....	107
Tabela 4.2 - Erros observados para a convergência dos modelos	109
Tabela 4.3 – Valores das propriedades físicas.....	112
Tabela 4.4 – Resultado das simulações com aumento de escala variando o coeficiente de dispersão.....	116
Tabela 4.5 – Dados do planejamento estatístico (valores reais e codificados) juntamente com a conversão em biodiesel.....	128
Tabela 4.6 – Quantificação dos efeitos e seus respectivos índices estatísticos.....	128

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	fator pré-exponencial [$\text{m}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$]
A_a	área [m^2]
ASTM	American Society for Testing and Mate
B	parâmetro das Equações 3.30 e 3.35
Ba	parâmetro das Equações 3.34 e 3.35
Biod	biodiesel
c	variável de campo
C	concentração [mol/m^3]
\hat{c}	solução aproximada
$\hat{c}^{(e)}$	valor da solução aproximada dentro de cada elemento
c_i	valores desconhecidos da variável de campo nos nós da malha
C_i	concentração da espécie i [mol/m^3]
CO_2	dióxido de carbono
$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	hexadecano
C_p	capacidade calorífica [$\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$]
C_p^{TG}	capacidade calorífica do óleo [$\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$]
C_p^{Me}	capacidade calorífica do metanol [$\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$]
C_p^{Biod}	capacidade calorífica do biodiesel [$\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$]
C_p^{GL}	capacidade calorífica do glicerol [$\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$]
C_p^{Si}	capacidade calorífica do silicato [$\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$]
C_T	condutividade térmica [$\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$]
C_T^{TG}	condutividade térmica do óleo [$\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$]
C_T^{GL}	condutividade térmica do glicerol [$\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$]
C_{TG}	concentração do reagente triglicerídeo [mol/m^3]
C_{Me}	concentração do reagente metanol [mol/m^3]
d	diâmetro do reator [m]
D	coeficiente de dispersão [m^2/s]
D_0	difusividade molecular [m^2/s]
DG	diglicerídeo
d_p	tamanho de partícula [m]
E	energia de ativação [J/mol]

EDOs	equações diferenciais ordinárias
EDPs	equações diferenciais parciais
F	função conhecida
f	termo de força [$\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}^2$]
g	aceleração da gravidade [m/s]
GL	glicerol
H	altura do reator [m]
h_e	coeficiente de convecção do ar [$\text{W}/\text{m}^2 \text{ K}$]
I	vetor unitário
i	nó da malha
j	nó da malha
k	constante de velocidade [$\text{m}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$]
k_p	permeabilidade [m^2]
KOH	hidróxido de potássio
L	comprimento [m]
L_p	operador diferencial
$L^{(e)}$	comprimento do elemento
M	massa molecular médio [kg/kgmol]
m	número de nós na malha
MDEA	Metildietanolamina
MEF	Método de Elementos Finitos
Me	metanol
MG	monoglicerídeo
N	parâmetro das Equações 3.31 e 3.33
n	número de nós em cada elemento
N°	parâmetro das Equações 3.32, 3.33, 3.34 e 3.36
NaOH	hidróxido de sódio
NKC-9	resina de troca catiônica
NO	óxido de nitrogênio
N_2	nitrogênio gasoso
N_i	funções de interpolação
$N_i^{(e)}$	função de interpolação do elemento
$N^{\circ 2}$	parâmetro das Equações 3.34 e 3.36
$N^{\circ 3}$	parâmetro das Equações 3.34 e 3.36
N_{moles}	número de moles [mol]
N_D	número de dispersão
N_{Re}	Número de Reynolds
N_{Pe}	Número de Peclet mássico
PZ	piperazina
P_f	propriedade física

PM	massa molecular [kg/kgmol]
Q	calor de reação [W/m ³]
Q _m	fonte de massa [kg/s.m ³]
Q _G	vazão volumétrica [m ³ /s]
q ₀	fluxo de calor perdido pelas paredes [W/m ²]
R ²	coeficiente de determinação
RM	razão molar
R _m	erro ou resíduo devido à solução aproximada
r	taxa de reação [mol/m ³ .s]
r (sub-índice)	reação reversa
R _g	constantes dos gases [J/mol.K]
R	taxa de reação individual [mol/m ³ .s]
Rr	raio do reator [m]
SAC-13	resina de sílica suportada Nafion 1
t	tempo [s]
T	temperatura [K]
T _e	temperatura externa [K]
TP	operação de transposição
TG	triglicerídeo
T ₀	parâmetro da Equação 3.36
t _r	tempo de residência [s]
u	vetor velocidade [m/s]
V	Volume [m ³]
v	velocidade de injeção [m/s]
•	vazão molar [mol/s]
v	
W _r	largura do reator [m]
W	função peso
X	conversão [%]
x _i ^(e)	coordenadas dos nós
x _j ^(e)	coordenadas dos nós
y	eixo ao longo do raio do reator [m]
ΔBi	parâmetro das Equações 3.32 e 3.35
ΔHr	entalpia da reação de transesterificação [J/mol]
ΔNi	parâmetro das Equações 3.31 e 3.33
ΔP	gradiente de pressão [Pa]

LISTA DE SÍMBOLOS

Ω	domínio do problema
μ_c	viscosidade cinemática [mm^2/s]
μ_d	viscosidade dinâmica [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]
μ	viscosidade [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]
μ_{TG}	viscosidade dinâmica do óleo [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]
μ_c^{Biod}	viscosidade cinemática do biodiesel [mm^2/s]
μ^{Biod}	viscosidade dinâmica do biodiesel [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]
μ^{Me}	viscosidade dinâmica do metanol [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]
μ^{GL}	viscosidade dinâmica do glicerol [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]
κ	permeabilidade no meio poroso [m^2]
ε	porosidade
ρ	densidade [kg/m^3]
ρ^{Biod}	densidade do biodiesel [kg/m^3]
ρ^{TG}	densidade do óleo [kg/m^3]
ρ^{Me}	densidade do metanol [kg/m^3]
ρ^{GL}	densidade do glicerol [kg/m^3]

SUMÁRIO

Capítulo I: Introdução.....	31
1.1 Introdução.....	31
1.2 Objetivos.....	32
1.2.1 Objetivos Específicos.....	32
1.3 Estrutura do Trabalho.....	33
Capítulo II: Revisão Bibliográfica.....	35
2.1 Biodiesel.....	35
2.1.1 Matérias-primas.....	36
2.1.2 Técnicas de obtenção de biodiesel.....	37
2.1.2.1 Transesterificação.....	37
2.1.2.1.1 Catálise homogênea básica.....	38
2.1.2.1.2 Catálise homogênea ácida.....	38
2.1.2.1.3 Catálise heterogênea.....	39
2.1.2.1.4 Transesterificação enzimática.....	39
2.1.2.1.5 Transesterificação supercrítica.....	40
2.1.3 Fatores que influenciam a reação de transesterificação.....	40
2.1.3.1 Presença de umidade e ácidos graxos livres.....	40
2.1.3.2 Concentração e tipo de catalisador.....	41
2.1.3.3 Razão molar entre álcool e óleo.....	42
2.1.3.4 Influência do tipo de álcool.....	43
2.1.3.5 Tempo de reação.....	43
2.1.3.6 Temperatura.....	43
2.1.3.7 Intensidade de agitação.....	44
2.1.4 Cinética da reação de transesterificação.....	44
2.2 Emprego de reatores tubulares.....	46
2.3 Simulação por meio do método de elementos finitos.....	57
Capítulo III: Metodologia.....	61
3.1 Simulação empregando o método de elementos finitos em plataforma multifísica.....	61
3.1.1 Pré – processamento.....	62
3.1.2 Processamento.....	63

3.1.2.1	Método dos Resíduos Ponderados.....	64
3.1.2.2	Método de Galerkin.....	68
3.1.2.3	Acoplamento das equações.....	68
3.1.3	Pós – processamento.....	69
3.2	Simulação da produção de biodiesel empregando reator tubular.....	69
3.2.1	Simulação de um reator em escala laboratorial.....	69
3.2.2	Cinética da reação de transesterificação.....	70
3.2.3	Validação do modelo.....	72
3.2.4	Simulação com geometria em escala industrial.....	73
3.2.4.1	Geometria com entrada única dos reagentes.....	73
3.2.4.2	Geometria injeção individual dos reagentes e meio poroso.....	74
3.3	Otimização das condições operacionais.....	77
3.4	Modelos das propriedades físicas empregados na simulação..	78
3.5	Fenômenos considerados na simulação.....	83
3.5.1	Transferência de quantidade de movimento.....	83
3.5.2	Transferência de massa.....	85
3.5.3	Transferência de calor.....	86
3.6	Malha.....	86
3.6.1	Malha gerada para o reator em escala laboratorial.....	88
3.6.2	Malha gerada para o reator em escala industrial.....	89
3.7	Métodos de resolução dos modelos matemáticos.....	91

Capítulo VI: Resultados e Discussões..... 93

4.1	Simulação da produção de biodiesel em reator tubular.....	93
4.1.1	Comportamento teórico do reator em escala laboratorial (mini reator).....	100
4.1.2	Validação do estudo de simulação.....	104
4.1.3	Emprego das propriedades físicas variáveis.....	109
4.2	Simulação da produção de biodiesel em reator de escala industrial.....	114
4.2.1	Geometria com entrada única dos reagentes.....	114
4.2.2	Simulação empregando geometria com entradas separadas dos reagentes.....	118
4.2.2.1	Simulação com injeção individual dos reagentes e presença de meio poroso.....	118
4.2.2.2	Simulação com injeção individual dos reagentes em meio livre.....	122

4.2.2.3	Simulação com mistura prévia dos reagentes e meio poroso.....	123
4.2.2.4	Simulação com fluxo convectivo de calor nas paredes do reator.....	125
4.3	Otimização do processo de produção de biodiesel.....	126
Capítulo VI: Conclusões.....		133
5.1	Conclusões.....	133
5.2	Sugestões para trabalhos futuros.....	136
Referências Bibliográficas.....		139

1.1 INTRODUÇÃO

O interesse por combustíveis produzidos a partir de fontes renováveis cresce em todo o planeta devido a uma possível instabilidade no mercado internacional de petróleo e a poluição ocasionada por combustíveis fósseis, provocando o aquecimento global devido ao aumento significativo do efeito estufa. O Brasil possui uma posição de destaque no cenário mundial devido ao grande potencial de produção de etanol e à diversidade para a produção de possíveis oleaginosas para a produção de biocombustíveis.

Vários estudos sobre o emprego de fontes de biomassa para a produção de biodiesel têm sido intensificados nos últimos anos. A idéia principal é transformar a matéria-prima renovável em combustíveis alternativos aos derivados de petróleo, visando baixo custo de produção com alta eficiência e menor impacto ambiental.

As principais matérias-primas para a síntese de biodiesel são os óleos vegetais e os alcoóis. Devido à sua diversidade e alta produtividade de grãos utilizados na fabricação de óleos vegetais, o Brasil possui grande potencial na produção de biodiesel. No entanto, a escolha de uma oleaginosa deve levar em consideração o teor de óleo na planta, características físico-químicas, rendimento agrícola e a disponibilidade de colheita em cada região. Segundo mapeamento apresentado por Pinto et al., (2005), as principais fontes para produção de biodiesel na região Nordeste são a mamona, palma, babaçu, soja e algodão. A utilização de óleos provenientes de frituras também tem se tornado uma alternativa viável para a produção de biodiesel (WUST, 2004; NETO e ROSSI, 2000).

Os alcoóis mais utilizados no processo de transesterificação são o metanol e o etanol. Devido à maior facilidade de aplicação e menor custo, o metanol é largamente utilizado. No entanto, a rota etílica tem recebido especial atenção devido ao caráter não tóxico, à renovabilidade e à grande disponibilidade no Brasil.

Com relação ao processo de produção de biodiesel, o estudo de modelagem e simulação é de grande importância, pois possui a capacidade de predizer o comportamento do sistema de produção, além de auxiliar na solução dos problemas relacionados ao projeto e otimização do processo.

O Método de Elementos Finitos (MEF) tem se destacado nas aplicações da área de engenharia, e mais especialmente nos últimos anos em mecânica dos fluidos. Pacotes comerciais contendo modelos clássicos da literatura, que estabelecem relações para as principais variáveis relacionadas ao escoamento de fluidos e o transporte de calor e massa, têm viabilizado a simulação de problemas considerados de resolução complexa, como por exemplo: sistemas reacionais, sistemas multifásicos, perfis aerodinâmicos, dentre outros.

A aplicação de tal ferramenta na modelagem de reatores químicos pode aperfeiçoar a descrição do escoamento, o qual, à luz da engenharia das reações químicas, geralmente, é tratado segundo uma combinação de modelos altamente idealizados.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é realizar um estudo de simulação do escoamento reacional em reator tubular contínuo para a produção de biodiesel metílico por meio do método de elementos finitos em plataforma multifísica. Desta forma, pretende-se demonstrar a eficiência da metodologia adotada para o desenvolvimento de novas tecnologias de produção de biocombustíveis.

1.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Entre os objetivos específicos deste trabalho, estão:

1. Estudar a fluidodinâmica do sistema reacional, por meio da análise da distribuição dos perfis de velocidade e pressão no reator;
2. Estudar a transferência de massa dos componentes da reação de transesterificação ao longo do reator;
3. Estudar a transferência de calor no reator contínuo, avaliando o efeito da temperatura sobre o sistema reacional;
4. Quantificar o afastamento do comportamento teórico do reator tubular, por meio da análise do coeficiente de dispersão do sistema;
5. Validação da simulação da cinética da reação de transesterificação com dados da literatura, comparando-se dados experimentais e simulados;
6. Análise do efeito das propriedades físicas variáveis: densidade, viscosidade, condutividade térmica e capacidade calorífica;

7. Avaliar o comportamento do sistema reacional para a produção de biodiesel, tendo em vista a ampliação de escala (reator industrial), considerando diferentes geometrias;

8. Estudar o efeito do meio poroso na distribuição de velocidades de escoamento e na mistura dos componentes e suas conseqüências sobre o grau de conversão em biodiesel;

9. Estudar o efeito da utilização do procedimento de mistura dos reagentes previamente à injeção no reator sobre o grau de conversão em biodiesel;

10. Avaliar o efeito da perda de calor no meio reacional devido ao fluxo convectivo da parede do reator para o meio externo;

11. Avaliar o efeito das variáveis de processo na produção de biodiesel e determinar um modelo matemático para o sistema, através de um planejamento estatístico.

1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho está estruturado em cinco capítulos, iniciando-se por este, Capítulo I, o qual apresenta uma introdução referente ao assunto abordado e objetivos do estudo.

O Capítulo II apresenta a revisão bibliográfica, tratando dos principais conceitos relacionados à produção de biodiesel, bem como à simulação por meio do método de elementos finitos em plataforma multifísica.

No Capítulo III, se descreve os modelos utilizados para o estudo do escoamento reacional, juntamente com a metodologia de cálculo dos parâmetros utilizados nas simulações.

No Capítulo IV são apresentados os resultados referentes a todo o estudo de simulação, o qual inclui, os aspectos de transferência de quantidade de movimento, calor e massa do sistema reacional, considerando reator tubular em escala laboratorial e industrial, juntamente com a análise do desvio do comportamento teórico do reator.

E para finalizar, o Capítulo V apresenta as conclusões e as sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A proposta deste capítulo é apresentar uma revisão da literatura sobre os principais assuntos abordados neste trabalho, tais como: definição de biodiesel, incluindo as matérias-primas e técnicas empregadas para sua produção; descrição da cinética da reação de transesterificação; emprego de reatores tubulares e utilização do método de elementos finitos.

2.1 BIODIESEL

A utilização de biocombustível, derivado de biomassa, vem apresentando um potencial econômico promissor no mundo inteiro, sendo um mercado que cresce rapidamente devido: primeiro, a sua enorme contribuição à melhoria das condições ambientais, principalmente nos grandes centros urbanos; em segundo lugar, como fonte estratégica de energia renovável em substituição ao óleo diesel e outros derivados do petróleo (MA e HANNA, 1999)

A lei nº 11.097 datada de 13 de janeiro de 2005 define o biodiesel como sendo: “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” (BRASIL, 2005). Os órgãos americanos *American Society for Testing and Materials* (ASTM) e *Nacional Diesel Board* definiram o biodiesel como derivado mono-alquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal.

Pelas semelhanças de propriedades fluidodinâmicas e termodinâmicas, o biodiesel e o diesel de petróleo possuem propriedades similares, especialmente quando consideradas sob os aspectos de combustibilidade em motores do ciclo diesel. Portanto, os desempenhos e os consumos são praticamente equivalentes, com pouca ou nenhuma necessidade de modificação ou adaptação dos motores para funcionar regularmente com um ou com o outro combustível (DEMIRBAS, 2003, 2008).

2.1.1 MATÉRIAS-PRIMAS

As matérias primas graxas típicas para a produção de biodiesel são os óleos vegetais e a gordura animal. Os óleos são compostos em média por cinco ácidos graxos principais: palmítico, esteárico, oléico, linoléico e linolênico. Esses ácidos compõem mais de 95% do teor de ácidos graxos dos óleos. Entretanto, dependendo da espécie oleaginosa, há variações na composição química do óleo.

Em relação às oleaginosas, destacam-se as principais para produção de biodiesel: soja, algodão, amendoim, dendê, girassol, mamona, pinhão manso e canola. Devido à sua diversidade e alta produtividade de grãos utilizados na fabricação de óleos vegetais, o Brasil possui grande potencial para a produção de biodiesel. No entanto, a escolha de uma oleaginosa deve levar em consideração o teor de óleo na planta, o rendimento agrícola e a disponibilidade de colheita em cada região (OLIVEIRA, 2010).

São também consideradas matérias primas para a produção de biodiesel as gorduras animais, destacando-se o sebo bovino, os óleos de peixes, o óleo de mocotó, a banha de porco, e os óleos e gorduras residuais (descarte) resultantes do processamento doméstico, comercial e industrial (WUST, 2004; NETO e ROSSI, 2000).

Quanto aos alcoóis, os mais freqüentemente empregados são os de cadeia curta, tais como metanol, etanol, propanol e butanol. No mundo, quase a totalidade do biodiesel produzido é pela rota metílica.

O metanol é um líquido incolor, de baixa viscosidade, tóxico por inalação, ingestão ou por contato prolongado com a pele. Atualmente, é produzido através da redução catalítica do monóxido e dióxido de carbono provenientes do gás natural.

O etanol é uma substância incolor e de cheiro característico penetrante. É obtido por via fermentativa a partir de vegetais ricos em açúcares como cana-de-açúcar e beterraba; a partir do amido, extraído do arroz ou do milho; e a partir da celulose, extraída da madeira. Entretanto, no Brasil, o etanol produzido provém da cana-de-açúcar (FERRARI et al., 2005).

Na produção de biodiesel, o metanol proporciona maiores vantagens comparado ao etanol. O metanol é mais barato que o etanol, possui cadeia mais curta e maior polaridade, o que facilita a separação entre os ésteres e a glicerina resultantes da reação de transesterificação. O tempo de reação para uma mesma taxa de conversão é cerca da metade, quando se utiliza o metanol (HOLANDA, 2004).

De outro lado, o etanol torna-se mais atrativo do ponto de vista ambiental, devido ao fato de ser renovável e menos tóxico que o metanol. No entanto, o etanol e a matéria-prima utilizada devem conter um baixo conteúdo de água para facilitar a separação da glicerina. Para atingir esta condição, utiliza-se etanol anidro, implicando em aumento dos custos de produção (HOLANDA, 2004).

2.1.2 TÉCNICAS DE OBTENÇÃO DE BIODIESEL

Quanto ao processo de produção, existem várias técnicas aceitas para a obtenção do biodiesel, tais como: microemulsificações, pirólise, esterificação, transesterificação e reações livre de catalisadores.

O processo de microemulsão é definido como uma dispersão coloidal formada normalmente por dois líquidos imiscíveis: álcool e triglicerídeos. Este processo é empregado para resolver problemas de alta viscosidade dos óleos vegetais puros, reduzindo a viscosidade do óleo com solventes, tais como alcoóis simples (KOH e MOHD GHAZI, 2011; SINGH e SINGH, 2010).

Pirólise é a conversão de uma substância em outra através de aquecimento com ou sem adição de catalisador. Envolve aquecimento na ausência de ar ou oxigênio e quebra de ligações químicas para produção de moléculas menores. O material a ser pirolisado pode ser óleo vegetal, gordura animal, ácidos graxos naturais e ésteres metílicos de ácidos graxos (FUKUDA, et al., 2001; KOH e MOHD GHAZI, 2011; BALAT e BALAT, 2010).

A esterificação é uma das técnicas utilizadas para obtenção de biodiesel e consiste na reação entre os ácidos carboxílicos, encontrados nos óleos vegetais, com metanol ou etanol para formar ésteres metílicos ou etílicos, respectivamente, e água. Geralmente, a reação de esterificação é catalisada por ácidos inorgânicos como o ácido sulfúrico (BOOCOCK et al., 2003).

2.1.2.1 TRANSESTERIFICAÇÃO

O modo mais comum de produzir biodiesel é através do processo de transesterificação, sendo a reação de uma gordura ou de um óleo com um álcool produzindo uma mistura de ésteres (biodiesel) e glicerol (Figura 2.1). O processo é uma sequência de três reações reversíveis e consecutivas, em que os monoglicerídeos e diglicerídeos são os intermediários (SHARMA, et al., 2008; KOH e MOHD GHAZI, 2011).

Devido ao caráter reversível da reação, um excesso de agente transesterificante (álcool) é utilizado. A relação estequiométrica de álcool e óleo é de 3:1, no entanto usa-se geralmente a relação de 6:1 (ENCINAR et al., 2007; MA e HANNA, 1999).

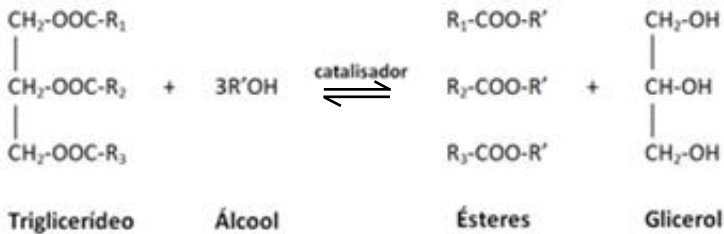


Figura 2.1 – Reação de transesterificação global.

Um catalisador é geralmente usado para acelerar a taxa de velocidade da reação, e, portanto, melhorar o rendimento, podendo ser básico, ácido ou enzimático.

2.1.2.1.1 CATÁLISE HOMOGÊNEA BÁSICA

Catálise homogênea é aquela em que o catalisador e os reagentes estão na mesma fase reacional. Quando se utiliza uma base como catalisador da reação, denomina-se catálise homogênea básica (FREEDMAN et al., 1986).

As reações com catalisadores básicos são mais rápidas e eficazes do que com catalisadores ácidos. Este processo é frequentemente utilizado pois requer moderadas temperaturas, baixas pressões e pequenos tempos de reação, atingindo altas conversões (MATH et al., 2010).

As bases mais empregadas são hidróxido de sódio ou de potássio e os alcóxidos. A grande desvantagem deste processo é a presença de água e de ácidos graxos livres, os quais contribuem para a reação de saponificação (SCHUCHARDT et al., 1998).

2.1.2.1.2 CATÁLISE HOMOGÊNEA ÁCIDA

Na catálise homogênea ácida são empregados ácidos de Brownsted, tais como ácido sulfúrico, clorídrico e fosfórico. Este método para a síntese de biodiesel pode ser utilizado quando se possui

alto teor de ácidos graxos livres e água, como é o caso de óleos já utilizados para frituras (NETO e ROSSI, 2000).

Os catalisadores ácidos fornecem alto rendimento em ésteres monoalquílicos, entretanto, a reação é lenta, e normalmente requerem temperaturas elevadas para atingir uma boa taxa de conversão.

2.1.2.1.3 CATÁLISE HETEROGÊNEA

Com o objetivo de minimizar os problemas associados ao processo homogêneo, sistemas catalíticos heterogêneos têm sido empregados para a alcoólise de triglicerídeos. Tais sistemas permitem um processo mais limpo e com melhor viabilidade econômica e ambiental.

A catálise heterogênea propõe diminuir significativamente o número de etapas no processo, evitar problemas de corrosão na planta de produção, possibilitar a reutilização do catalisador e facilitar a purificação da glicerina.

Entretanto, algumas limitações são encontradas quando utilizados estes catalisadores, como: a redução da atividade catalítica na presença de água, maior tempo de reação e necessidade de temperaturas mais elevadas (SHIBASAKI-KITAKAWA et al., 2007; SHAHID e JAMAL, 2011).

2.1.2.1.4 TRANSESTERIFICAÇÃO ENZIMÁTICA

As enzimas utilizadas nas reações de produção de biodiesel são as lipases. O interesse no estudo da utilização das lipases em reações de produção de biodiesel se refere ao fato destas apresentarem boa atividade catalítica, mesmo em substratos que contenham elevado teor de ácidos graxos livres e de água, tais como os óleos residuais de fritura. O processo catalisado por enzima facilita a separação do glicerol gerado como subproduto, a purificação dos ésteres, e permite o emprego de temperaturas amenas de operação.

De outro lado, o uso da catálise enzimática inclui o alto custo das lipases se comparado com outros catalisadores e a inativação das lipases por contaminações da matéria-prima e por alcoóis polares de baixa massa molar (NELSON et al., 1996; MATH et al., 2010).

2.1.2.1.5 TRANSESTERIFICAÇÃO SUPERCRÍTICA

O processo de transesterificação em condições supercríticas tem como objetivo a obtenção de ésteres de ácidos graxos sem a utilização de catalisadores, não sendo assim necessária a etapa de purificação. A matéria-prima reage com o álcool sob altas pressões e temperaturas, de forma que a mistura fique fluida e homogênea. Dessa forma, os triglicerídeos não polares podem ser bem solvatados pelo fluido supercrítico, podendo formar um sistema unifásico.

A principal característica de um fluido nessa região supercrítica consiste no fato de que propriedades como densidade, poder de solvatação, viscosidade e difusividade, podem ser controladas pela variação da temperatura e pressão do sistema (MADRAS et al., 2004).

2.1.3 FATORES QUE INFLUENCIAM A REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

O processo de transesterificação pode ser afetado por vários fatores, os mais importantes são: presença de ácidos graxos livres, umidade, concentração e tipo de catalisador, razão molar entre álcool e óleo, tipo de álcool, tempo e temperatura de reação, intensidade da agitação do sistema, além do uso de co-solventes orgânicos.

2.1.3.1 PRESENÇA DE UMIDADE E ÁCIDOS GRAXOS LIVRES

O teor de ácidos graxos livres e a umidade são parâmetros importantes para determinar a viabilidade do processo de transesterificação de óleos vegetais, gorduras animais, ou qualquer outro tipo de matéria-prima apropriada para a transesterificação básica. Para produzir uma reação catalisada por base, o teor de ácidos graxos livres precisa estar abaixo de 3%. Quanto mais alta a acidez da matéria-prima, menor é a eficiência de conversão. Ambos, excesso e insuficiência de catalisador podem causar a formação de sabões (MEHER et al., 2006; ATADASHI et al., 2011).

A adição de catalisador básico em excesso pode compensar um índice de acidez alto, porém, o sabão resultante pode provocar o aumento da viscosidade ou formação de géis, os quais interferem na reação, bem como na separação da glicerina (DEMIRBAS, 2008).

O emprego de matérias-primas de baixo custo para a produção de biodiesel, muitas vezes pode gerar problemas, pois estas contêm grande

quantidade de ácidos graxos livres. Assim, como forma de contornar o problema, pode ser empregado previamente o processo de esterificação, o qual elimina a quantidade de ácido graxo existente na matéria-prima (MEHER et al., 2006).

Quando a água está presente, especialmente em elevadas temperaturas, pode ocorrer a hidrólise dos triglicerídeos à diglicerídeos, formando ácidos graxos livres. Entretanto, a presença de água em temperaturas medianas leva à formação excessiva de sabão. Este consome o catalisador e reduz sua eficiência, ocorrendo um decréscimo na produção de ésteres e dificultando a separação do glicerol e do éster durante o processo de lavagem do biodiesel. Portanto, os reagentes devem ser substancialmente anidros (ATADASHI et al., 2011).

A literatura indica que durante a reação de transesterificação uma pequena quantidade de água é gerada, podendo causar formação de sabão durante a transesterificação (MA e HANNA, 1999; SHARMA et al., 2008; BAJPAI e TYAGI, 2006).

Segundo Ferreira (2007) o teor de água na matéria-prima deve estar abaixo de 0,3%. Se a oleaginosa não atende a tais especificações, a mesma pode ser utilizada, mas o rendimento é menor devido à formação de sabão e desativação do catalisador.

2.1.3.2 CONCENTRAÇÃO E TIPO DE CATALISADOR

A reação de transesterificação pode ser catalisada tanto por catalisadores homogêneos quanto heterogêneos. Os catalisadores homogêneos incluem os alcalinos e os ácidos.

Os catalisadores alcalinos são os mais usados uma vez que o processo é mais rápido e as condições reacionais são moderadas. Porém, a sua utilização na transesterificação de óleos vegetais com alto índice de acidez produz sabão pela neutralização dos ácidos graxos no óleo e a saponificação do triglicerídeo. A formação de sabão é uma reação paralela indesejável, porque ela parcialmente consome o catalisador, diminui o rendimento em biodiesel e dificulta as etapas de separação e purificação, pois pode ocorrer a formação de emulsões (MA e HANNA, 1999; ARACIL et al., 2004; MEHER et al., 2006).

Embora a transesterificação via catálise alcalina forneça altas conversões em pequenos tempos reacionais, a reação tem várias desvantagens: a recuperação do glicerol é difícil, o efluente alcalino requer tratamento, além de que os ácidos graxos e a água interferem na reação, como mencionado anteriormente (FUKUDA et al., 2001).

Na catálise alcalina, os catalisadores mais comumente usados são hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, metóxido de sódio e metóxido de potássio. Na grande maioria dos trabalhos encontrados na literatura, a porcentagem de catalisador em massa varia de 0,1% a 1,5% (SHARMA e SINGH, 2008; BOOCOOCK et al., 2003, VICENTE et al., 2005, ENCINAR et al., 2007).

A transesterificação via catálise ácida é muito mais lenta que a via alcalina e também necessita de condições de temperatura e pressão mais extremas.

A catálise ácida é o segundo método mais utilizado para a produção de biodiesel. Os ácidos mais utilizados são: ácido sulfúrico, ácido fosfórico e ácido clorídrico (GOODWIN, et al., 2005; JACOBSON et al., 2008; MA e HANNA, 1999; ARACIL et al., 2004).

Recentemente, tem ocorrido um aumento no desenvolvimento de catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel, uma vez que sua utilização em reações de transesterificação simplifica consideravelmente o pós-tratamento. Além disso, o uso de catalisadores heterogêneos não produz sabões. Entretanto, alguns destes requerem extremas condições de reação, e os rendimentos e tempos reacionais ainda são desfavoráveis quando comparados aos catalisadores básicos (VICENTE et al., 1998).

Os catalisadores heterogêneos mais utilizados são silicatos de titânio, compostos alcalinos terrosos metálicos, resinas trocadoras aniônicas e guanidinas heterogenizadas em polímeros orgânicos.

2.1.3.3 RAZÃO MOLAR ENTRE ÁLCOOL E ÓLEO

A razão estequiométrica para a transesterificação requer três mols de álcool e um mol de óleo para produzir três mols de ésteres e um mol de glicerol. Porém, a transesterificação é uma reação em equilíbrio, que exige um excesso de álcool para deslocar o equilíbrio para a formação de biodiesel.

Para a máxima conversão de ésteres, a relação molar deve ser maior ou igual a 6:1 (álcool:óleo) (MEHER et al., 2006).

Entretanto, segundo Meher et al., (2006), um grande excesso de álcool deve ser evitado, pois, como este aumenta a solubilidade da glicerina no biodiesel, a separação desses produtos da reação torna-se difícil.

2.1.3.4 INFLUÊNCIA DO TIPO DE ÁLCOOL

Os alcoóis mais frequentemente empregados são os de cadeia curta, tais como metanol, etanol, propanol e butanol. O emprego do etanol é vantajoso pois este é um produto obtido através de biomassa, e desta maneira, o processo torna-se totalmente independente do petróleo, promovendo a produção de um combustível completamente agrícola.

A produção de ésteres etílicos via catálise básica é mais difícil se comparada com a produção de ésteres metílicos, devido à formação de emulsão estável indesejada durante a etanolise. Metanol e etanol são imiscíveis em triglicerídeos a temperatura ambiente, sendo as reações normalmente agitadas mecanicamente para aumentar a transferência de massa, formando emulsões durante a reação. Porém, na metanolise, estas emulsões separam-se facilmente em duas camadas, uma inferior (glicerol) e outra superior rica em ésteres; já na etanolise elas são mais estáveis, dificultando a separação e purificação dos ésteres (BOOCOCK et al., 2003; MEHER et al., 2006).

2.1.3.5 TEMPO DE REAÇÃO

Estudos mostram que a conversão aumenta com o tempo de residência. Inicialmente, a reação é lenta devido ao efeito de mistura e dispersão do álcool no óleo. Em seguida a reação se desenvolve rapidamente até alcançar rendimento máximo (KOH e MOHD GHAZI, 2011; BALAT e BALAT, 2010).

A transesterificação catalisada por ácido requer um tempo de reação superior, quando comparado à reação catalisada por base, isto devido à alta reatividade dos catalisadores básicos (KOH e MOHD GHAZI, 2011; BALAT e BALAT, 2010).

Segundo Eevera et al., (2009) apud Leung et al., (2010), um tempo prolongado de reação leva à redução do rendimento dos produtos, devido às reações de hidrólise, causando uma elevação na concentração de ácidos graxos livres e formação de sabão.

2.1.3.6 TEMPERATURA

Em geral, a temperatura tem uma influência positiva na conversão de óleos em ésteres. Temperaturas elevadas diminuem a viscosidade, melhorando assim a transferência de massa entre os componentes. No entanto, altas temperaturas devem ser evitadas, pois podem acelerar a saponificação. Além disso, a temperatura da reação

não deve exceder o ponto de ebulição dos reagentes (MA e HANNA, 1999; LEUNG e GUO, 2006; LEUNG e LEUNG, 2010)

A temperatura padrão para que ocorra a reação, através da catálise alcalina é 60°C, mas dependendo do tipo de catalisador, diferentes temperaturas darão diferentes graus de conversão, e por essa razão a faixa de temperatura deve estar entre 25 e 120°C. Para a catálise ácida a faixa de temperatura varia de 55 a 80°C (ARACIL et al., 2004, KOH e MOHD GHAZI, 2011).

2.1.3.7 INTENSIDADE DE AGITAÇÃO

Como a mistura reacional é constituída inicialmente por duas fases pouco miscíveis, a intensidade de agitação auxilia na transferência de massa entre as fases, aumentando assim a taxa de conversão. Além disso, dependendo da solubilidade do álcool no óleo, a transferência de massa pode se tornar um fator limitante (STAMENKOVIC et al., 2008).

2.1.4 CINÉTICA DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A reação de transesterificação de óleos e gorduras consiste de um conjunto de etapas consecutivas e reversíveis. Primeiramente, as moléculas de triglicerídeos reagem com álcool formando diglicerídeos que, por sua vez, é convertido em monoglicerídeo e, finalmente em glicerol (Figura 2.2). As reações são reversíveis, embora o equilíbrio químico favoreça a formação de glicerol e ésteres.

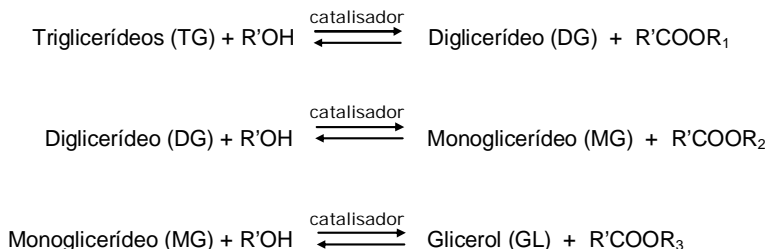


Figura 2.2 – Etapas consecutivas da reação de transesterificação.

O estudo da cinética da reação de transesterificação é importante por fornecer parâmetros que podem ser empregados para descrever

sistemas reacionais ou projetos de reatores para diferentes tempos de residência e condições específicas.

A literatura reporta diferentes estudos da cinética de transesterificação empregando diferentes matérias-primas. Encinar et al. 2007 estudaram a reação de transesterificação com óleo de fritura e etanol nas razões molares de 1:6 e 1:12 (óleo:álcool). Testaram diferentes catalisadores em uma faixa de temperatura de 35 a 78°C.

Freedman et al. (1986) estudaram a metanólise e butanólise do óleo de soja na razão molar butanol:óleo de 30:1 e catalisadores ácidos e básicos. A reação direta foi de pseudo primeira-ordem. As conversões obtidas para reações básicas foram maiores que aquelas das reações ácidas, sendo que a conversão aumentou com o acréscimo da quantidade de catalisador.

A cinética da metanólise básica do óleo de soja também foi estudada por Nouredini e Zhu (1997). Variou-se a intensidade de agitação da mistura (número de Reynolds de 3100-12400) e a temperatura de reação (30-70°C), fixando a razão molar metanol:óleo (6:1) e a quantidade de catalisador NaOH (0,2%). Segundo os autores, os primeiros minutos de reação são controlados pela transferência de massa. Posteriormente, a transesterificação é controlada pela cinética de reação e a temperatura influi de forma significativa nas taxas de reação. O modelo de segunda-ordem para as três reações consecutivas descreveu de forma adequada a transesterificação do óleo de soja. As constantes da taxa e energias de ativação foram determinadas.

Ribeiro de Lima (2008) estudou a etanólise do óleo residual utilizando como catalisadores hidróxido de sódio e de potássio. Os resultados mostraram que uma quantidade de KOH de 1,3% em massa, temperatura de 30°C e razão molar etanol:óleo residual de 8:1 foram adequados para uma maior conversão e rendimento de ésteres obtidos. O autor concluiu que as concentrações de todos os componentes sofreram grandes alterações nos primeiros minutos de reação e a partir de 15 minutos entraram em equilíbrio. As constantes da taxa encontradas pelo autor na temperatura de 30 °C foram de 0,6935; 0,6394; 0,0789 mol/L.min para as três reações diretas, e de 0,3726; 0,4264 e de 0,0165 mol/L.min para as três reações reversas. Os valores de energia de ativação encontrados foram de 216,69; 4564,53 e 1613,97 cal/mol para as reações diretas, e de 3643,04; 1040,95 e 2259,72 cal/mol para as reações reversas.

2.2 EMPREGO DE REATORES TUBULARES

O trabalho desenvolvido por Avellaneda e Salvadó (2011) empregou óleo reciclado para a produção de biodiesel, sendo esta uma matéria-prima de baixo custo. Foram comparados, em escala laboratorial, os processos de transesterificação utilizando reator batelada e tubular em fluxo contínuo. No processo em batelada empregou-se um reator de vidro com refluxo, o qual permitia o controle de temperatura e agitação, além de observar a evolução da reação. Os experimentos foram realizados usando duas razões molares entre metanol e óleo (6:1 e 12:1), e duas concentrações em massa de catalisador (0,6 e 1%, com relação à massa de óleo), à temperatura constante de 60°C e tempo de reação de 75 minutos.

Para a transesterificação em modo contínuo (reator helicoidal), a primeira parte do reator tubular consiste em duas linhas de fluxo longitudinais e independentes, as quais não foram submersas no banho de aquecimento. O óleo reciclado escoava através de uma das linhas e a mistura de metanol e NaOH escoava por meio da outra linha. Foi empregada uma bomba dosadora que permite que o fluxo para a reação de transesterificação seja mantido.

O reator helicoidal é composto de uma série de espirais de comprimento L , sendo que cada uma é conectada a uma peça de quatro saídas, as quais são para se conectar a próxima espiral, outra para retirada de amostras e também para o acoplamento de um termopar. Esta seção do experimento mostrada na Figura 2.3 é submersa no banho de aquecimento, de modo a manter a temperatura constante.

O sistema reacional foi dividido em cinco seções (T, S_I, S_{II}, S_{III}, S_{IV}), sendo os comprimentos e seus respectivos tempos de residência (t_r) apresentados a seguir:

- T(1^a): 0,88 m, t_r : 1 minutos
- S_I(2^a): 3,03 m, t_r : 4 minutos
- S_{II}(3^a): 5,93 m, t_r : 8 minutos
- S_{III}(4^a): 11,05 m, t_r : 16 minutos
- S_{IV}(5^a): 21,56 m, t_r : 32 minutos

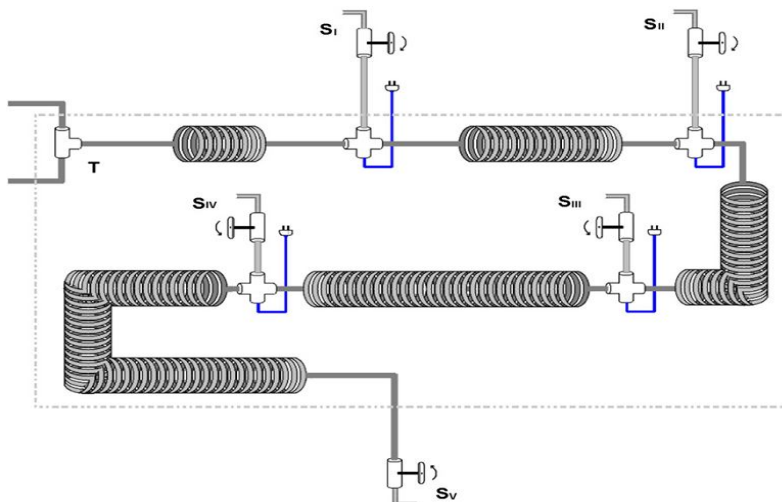


Figura 2.3 – Distribuição do reator helicoidal submerso no banho de água. Fonte: AVELLANEDA e SALVADÓ (2011)

De modo a se obter diferentes tempos de residência, com altas concentrações de triglicerídeos e baixas de mono, di, triglicerídeos e glicerol residual, foram testados quatro diferentes configurações de reator e analisadas as diferenças no produto obtido. A configuração de fluxo de linha E1-T é a mais simples de todas, na qual o reator é submerso no banho de 60°C, sem nenhum equipamento adicional. A configuração E2-TU é a mesma que a E1-T, exceto pelo fato de haver um ultra-som para o aquecimento do banho mantido à 60°C. Na configuração E3-M o fluxo de linha se inicia com um micro misturador (M). Já a última configuração estudada emprega um micro misturador e o ultra-som (E4-MU). As configurações seguem os esquemas abaixo:

$$E1-T = T + S_I + S_{II} + S_{III} + S_{IV}$$

$$E2-TU = T + S_I + S_{II} + S_{III} + S_{IV} \text{ (com ultra-som)}$$

$$E3-M = M + S_I + S_{II} + S_{III} + S_{IV}$$

$$E4-MU = M + S_I + S_{II} + S_{III} + S_{IV} \text{ (com ultra-som)}$$

Para a produção de biodiesel em reator helicoidal empregou-se os parâmetros: temperatura da reação de 60°C, razão molar de metanol-óleo (6:1), concentração de catalisador de 0,6% e vazão volumétrica de 2,5 ml/min.

Os resultados obtidos pelos autores para os experimentos realizados no reator em batelada mostraram que o acréscimo da

quantidade de catalisador reduziu a quantidade de produto final. Já o aumento da concentração de metanol não foi favorável à produção de biodiesel.

Os autores observaram que independente da configuração estudada, o biodiesel é obtido desde o primeiro minuto de circulação no reator helicoidal. Porém, neste pequeno tempo de residência a reação de transesterificação é incompleta. Após as separações dos produtos finais, a conversão obtida da primeira configuração (E1-T) foi de 87%. Este resultado é muito similar ao encontrado pelo reator batelada (89,5%) sob as mesmas condições. A conversão de biodiesel obtida (g biodiesel/100g de óleo usado) nas quatro configurações foi de cerca de 81% a 90%.

Os pesquisadores concluíram que, embora sendo a configuração mais simples e econômica, a primeira configuração (E1-T) foi a que apresentou os melhores resultados. O micromisturador e o ultra-som não melhoraram os resultados. A quantidade de biodiesel obtida no reator em fluxo contínuo foi equivalente ao encontrado no reator batelada, porém com uma redução no tempo de residência e espaço ocupado pelo equipamento.

Gunvachai et al., (2007) estudaram a formação de biodiesel a partir de óleo de colza e metanol, na presença de hidróxido de sódio, na faixa de temperatura de 293 K a 333 K. Realizaram-se inicialmente experimentos em reator batelada, com jaqueta térmica, de 1L de capacidade. Durante a reação, a temperatura foi mantida a 293, 313 e 333 K, sob agitação constante. A razão molar de metanol:óleo de colza empregada foi de 5:1. Empregou-se hidróxido de sódio como catalisador a concentração de 5% em massa de metanol. Amostras foram coletadas após 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20 e 25 minutos.

A transesterificação realizada a 333 K foi repetida em um mini reator de fluxo contínuo (diâmetro de 0,008 m e comprimento de 0,05 m), empregando a mesma razão molar utilizada no processo em batelada. O mini reator foi mantido dentro de uma estufa para manter a temperatura constante. A vazão volumétrica foi calculada de modo a se obter um tempo de residência de 5 minutos. Amostras foram coletadas no final do reator.

A massa de ésteres obtida para o reator batelada como função do tempo, à temperatura constante, é mostrada na Figura 2.4.

A 333 K a reação ocorreu muito rapidamente, sendo a conversão final alcançada em apenas 2 minutos após a reação ter sido iniciada, atingindo o valor máximo de $0,165 \times 10^{-3}$ kg de biodiesel.

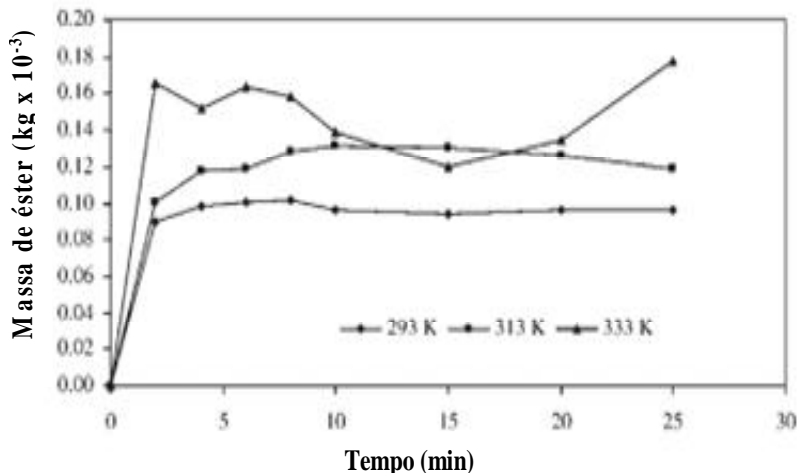


Figura 2.4 – Massa de ésteres obtida durante a reação de transesterificação à 293, 313 e 333 K, para razão molar de metanol:óleo de colza de 5:1, em reator batelada. Fonte: GUNVACHAI et al., (2007)

Devido à reação em batelada ter sido muito rápida, não foi possível estudar a cinética do início da reação. Assim, os autores realizaram experimentos em um mini reator tubular contínuo. Este tipo de reator não somente facilita a obtenção de mais pontos experimentais na fase inicial da reação, como também permite parar a reação imediatamente após a mistura sair do reator. A Figura 2.5 mostra a concentração de biodiesel obtida durante a reação de transesterificação realizada a 333 K, para uma razão molar de metanol:óleo de colza de 5:1 em um mini reator de fluxo contínuo.

Para o estudo cinético da reação de transesterificação do óleo de colza com metanol, para uma mesma temperatura, o valor da constante da taxa de reação resultante do experimento realizado em reator de fluxo contínuo é maior do que o obtido em reator batelada, em aproximadamente duas ordens de grandeza. Isto pode ser explicado, segundo os autores, com base na hipótese de que a cinética da reação de transesterificação compreende três etapas: 1-etapa controlada pela solubilidade (lenta), 2-etapa controlada pela cinética (rápida) e 3-etapa de equilíbrio.

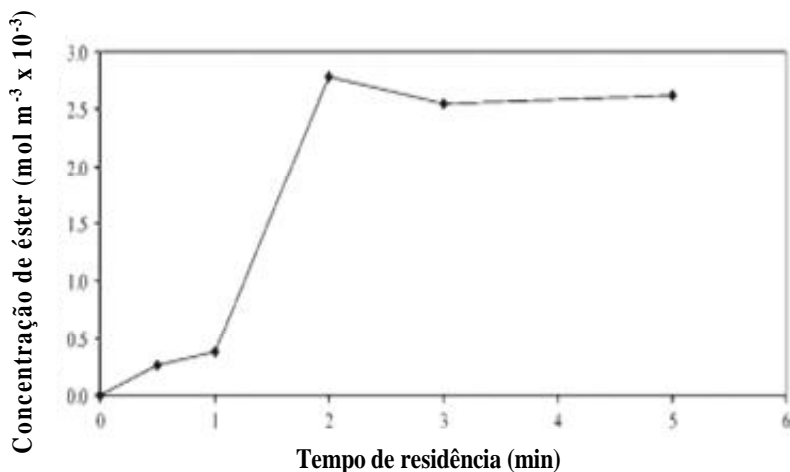


Figura 2.5 – Concentração de biodiesel obtida ao final do mini reator de fluxo contínuo. Fonte: GUNVACHAI et al., (2007)

Os autores concluíram que reatores em batelada não permitem a obtenção de dados cinéticos para reação de transesterificação rápida, devido à escala de tempo de coleta e possivelmente à variação espacial da amostra. Mini reatores tubulares em fluxo contínuo permitem maior controle das variáveis do processo e a determinação da cinética na etapa rápida da reação (etapa inicial).

Os autores Ni e Meunier (2007) trabalharam com o processo de esterificação do ácido palmítico dissolvido em óleo de girassol comercial, tendo como objetivo determinar a atividade e duração de catalisadores sólidos, especificamente a resina de sílica suportada Nafion 1 (SAC-13). As propriedades do SAC-13 foram comparadas com as de outros catalisadores sólidos em termos de atividade e ativação. Foi empregado o sistema de reação com reator em batelada e em leito fixo, de modo a evidenciar os efeitos da falta de miscibilidade entre o óleo e o álcool, juntamente com os efeitos de transferência de massa sobre as taxas de reação.

O objetivo de se usar um reator de leito fixo foi de minimizar os danos mecânicos ao composto SAC-13. Foi analisado o grau de redução da taxa de reação quando empregada a configuração em leito fixo em relação ao reator agitado. Os autores estudaram os catalisadores: zircônia sulfatada, zircônia com tungstênio, sílica-alumina, sílica suportada Nafion 1 (SAC-13) e ácido sulfúrico.

Os experimentos em batelada foram realizados a temperatura de 60°C, sob constante agitação. Empregou-se 30 mililitros de uma mistura de óleo de girassol contendo 10% em massa de ácido palmítico, juntamente com 9 mililitros de metanol misturado com o catalisador. Os catalisadores foram utilizados na forma de pó (tamanho de partícula menor que 0,1 mm), exceto para o SAC-13, o qual consistiu de cilindros extrudados de 1 mm de diâmetro e 3 mm de comprimento.

O aparato usado para a reação em leito fixo foi basicamente o mesmo empregado na reação em batelada, exceto pelo tubo de aço inoxidável de 0,013 m de diâmetro, adaptado a uma das aberturas do balão (Figura 2.6). O catalisador (2 gramas) foi colocado no interior do tubo metálico entre dois filtros porosos. Empregou-se a vazão de 6,1 ml/s e temperatura constante de 60°C. Utilizaram-se 6 mililitros da mistura de óleo contendo ácido palmítico, juntamente com 18 ml de metanol.

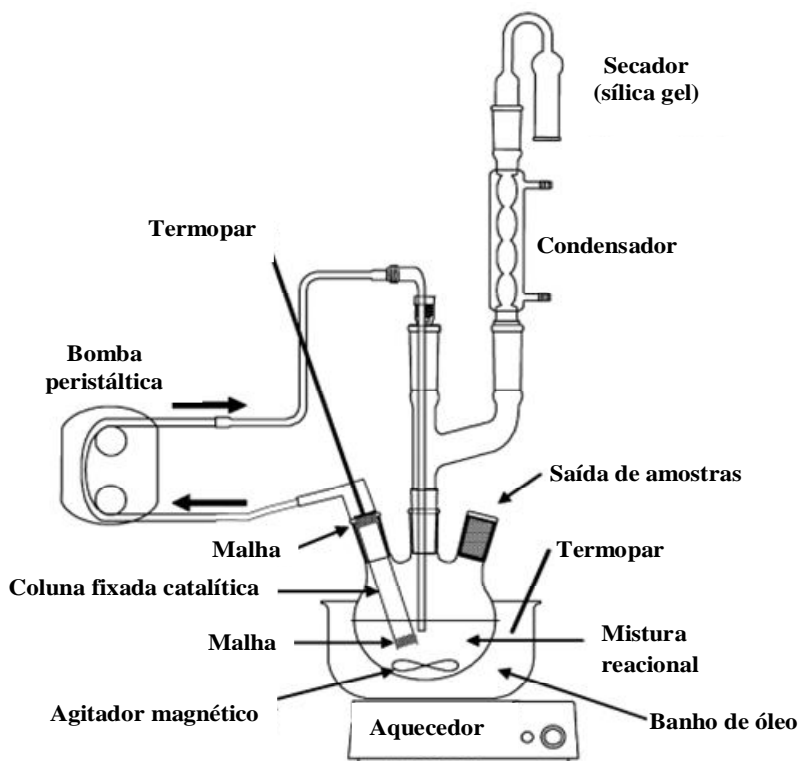


Figura 2.6 – Esquema do sistema reacional em leito fixo catalítico.
Fonte: NI e MEUNIER (2007)

Com base na conversão do ácido palmítico para diferentes catalisadores utilizados, os autores observaram que a atividade da zircônia sulfurada e o SAC-13 foi de uma ordem de grandeza superior quando comparada à atividade da zircônia com tungstênio e sílica-alumina.

O SAC-13 se mostrou o mais promissor dos catalisadores, o qual não requer nenhuma ativação preliminar, ao contrário da zircônia sulfatada que deve ser ativada em torno de 400°C.

Para os experimentos realizados no reator de leito fixo, os autores salientaram que a configuração deste é mais complexa do que o reator em batelada, além de que a possibilidade de segregação dos componentes (óleo e metanol) aumenta. Entretanto, no sistema em fluxo contínuo, não houve a necessidade de separação da mistura reacional e do catalisador após a reação. Neste caso, diminuiu a possibilidade de perdas de partículas do catalisador ou contaminação (água, por exemplo) durante a operação.

A atividade do SAC-13 medido com reator em batelada foi igual à obtida usando o reator de leito fixo com sistema de recirculação. Também não houve diferença na taxa de conversão com uso do catalisador extrudado e em forma de pó.

Estas observações, segundo os autores, abrem caminho para estudos simplificados de sistemas similares em termos de separação de catalisador e produtos, juntamente com a estabilidade mecânica das partículas do catalisador.

Os autores concluíram que a unidade composta pela combinação do SAC-13 e o sistema com reator de leito fixo permitiria, de forma prática e econômica, a remoção de ácidos graxos livres anteriormente à reação de transesterificação para a produção de biodiesel.

Hsieh et al., (2010) estudaram a produção de biodiesel metílico em reator de coluna empacotada de fluxo contínuo. A razão molar entre metanol e óleo, temperatura e influência do tempo de retenção, foram investigados com o objetivo de otimizar as condições da reação.

A reação foi realizada em um reator cilíndrico de aço inoxidável com 60 ml de volume (1,71 cm de diâmetro e 26 cm de comprimento), como mostra a Figura 2.7. A razão molar estudada foi da faixa de 1:6 a 1:36 (óleo:metanol). A temperatura da reação foi mantida abaixo do ponto de bolha do metanol (65°C), para prevenir a formação de duas fases. Empregou-se $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2)_2/\text{CaCO}_3$ como catalisador.

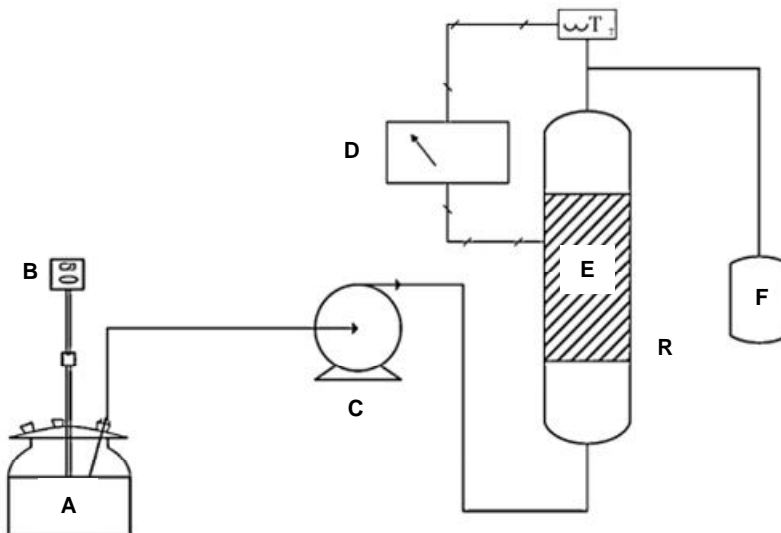


Figura 2.7 – Diagrama esquemático do reator em coluna empacotada, onde: A: balão de quatro bocas, B: agitador mecânico, C: bomba, D: controlador de temperatura, E: fita de aquecimento, F: coletor de amostras, R: reator e T: termopar. Fonte: HSIEH et al., (2010)

Os autores também estudaram a atividade do óleo de soja, canola, girassol e o composto trioleína para a reação de transesterificação, empregando catalisador $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$, em reator batelada.

A Figura 2.8 mostra o rendimento dos óleos testados, juntamente com a trioleína, para uma razão molar de óleo e metanol de 1:30 e 1% em massa de catalisador, à 60°C . Os autores observaram que a taxa de reação inicial a 60°C é muito rápida. Porém, ao final de 3 horas de reação, o óleo de soja atinge 100% de rendimento, já o óleo de girassol e trioleína apresentaram um rendimento próximo de 80%.

A Figura 2.9 mostra o efeito da temperatura na conversão em biodiesel, empregando reator de fluxo contínuo. Este estudo foi realizado variando a temperatura de 40°C a 70°C e mantendo fixa uma razão molar de 30:1 (metanol:óleo), com vazão volumétrica de 1ml/min. Os autores observaram que com o aumento da temperatura, houve um acréscimo do rendimento da produção de biodiesel.

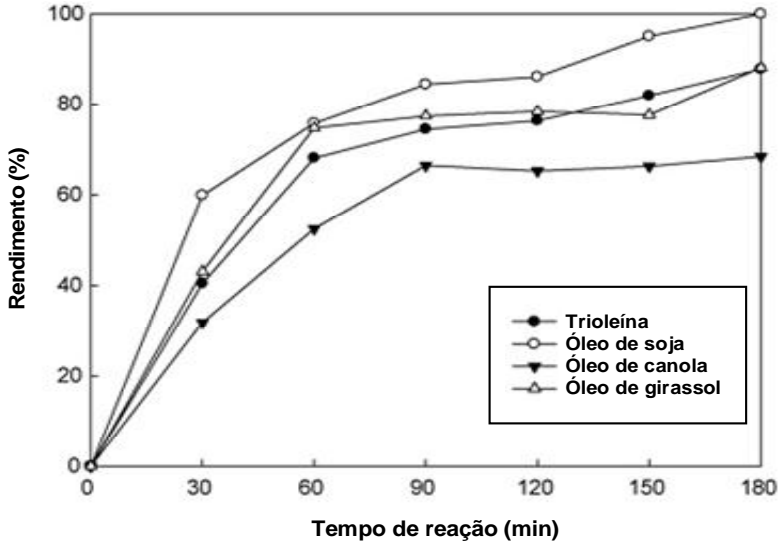


Figura 2.8 – Rendimento da reação de transesterificação ao longo do tempo para o sistema em batelada a 60°C. Fonte: HSIEH et al., (2010)

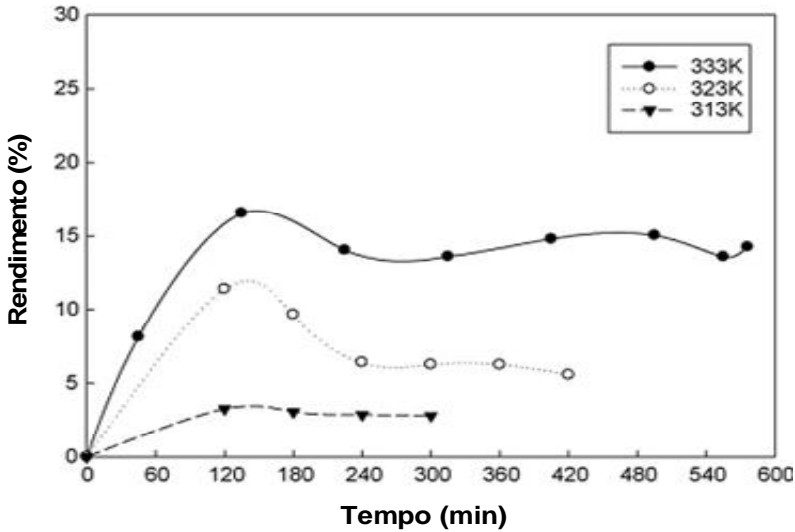


Figura 2.9 – Efeito da temperatura no rendimento da transesterificação do óleo de soja no reator de coluna empacotada. Fonte: HSIEH et al., (2010)

Os autores concluíram que o óleo de soja apresenta o maior rendimento para a produção de biodiesel, dentre os óleos estudados, devido à pequena cadeia de carbono do ácido graxo. O aumento na razão de alimentação entre metanol e óleo aumentou o rendimento da reação de transesterificação.

O emprego do catalisador $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2/\text{CaCO}_3$ no sistema de fluxo contínuo, permitiu a produção de 95% de biodiesel de óleo de soja, a 60°C , com razão molar de 30:1 (metanol:óleo), com 168 minutos de tempo de retenção.

O trabalho apresentado por Feng et al., (2011) estudou a esterificação contínua de ácidos graxos livres contidos em óleos vegetais para a produção de biodiesel metílico, sendo este realizado em um reator de leito fixo com resina de troca catiônica NKC-9, de diâmetro interno de 25 mm e comprimento de 450 mm (Figura 2.10).

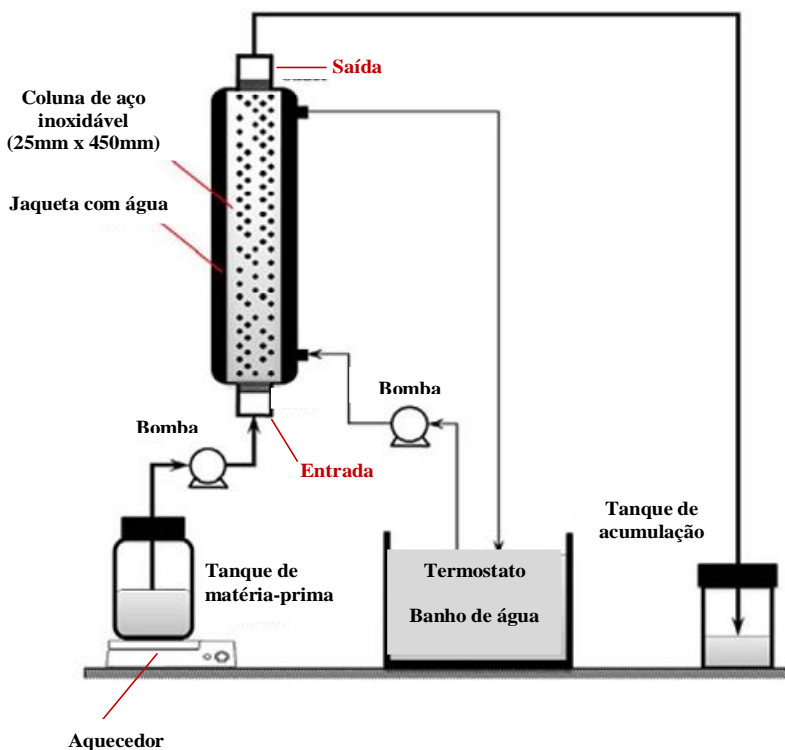


Figura 2.10 – Esquema do aparato experimental usado no processo de esterificação. Fonte: FENG et al., (2011)

O efeito do conteúdo inicial de água na matéria-prima sob a conversão em biodiesel foi estudado com uma vazão volumétrica de 1,12 ml/min, razão mássica de 1,25:1 (metanol:óleo), temperatura de 65°C e comprimento da coluna catalítica de 33 cm.

Os autores observaram que houve um decréscimo na conversão de 94,3% para 55,3% com o aumento do conteúdo de água de 0,3 para 5% em massa. Isso se deve ao fato das moléculas de água terem sido absorvidas nos sítios ativos da superfície da resina, formando uma camada aquosa bloqueando o acesso dos reagentes nos sítios ativos.

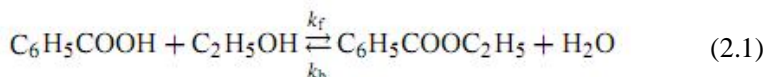
Com relação à vazão volumétrica empregada durante a esterificação, a conversão caiu de 94,4% para 81,1% com o acréscimo da vazão de 0,82 para 2,32 ml/min. Um decréscimo significativo na conversão de biodiesel foi observado quando a vazão volumétrica foi superior a 1,12 ml/min.

A variação de conversão com relação à razão mássica de metanol e óleo também foi analisada pelos autores. Houve um acréscimo da conversão de 89,5% para 94,3% com o aumento da razão mássica de 0,35:1 para 1,25:1 (metanol:óleo). Segundo os autores, de acordo com o princípio de LeChatelier, o excesso de metanol foi usado para modificar o equilíbrio da reação reversível em direção à formação do éster. Entretanto, os autores notaram que com um novo aumento da razão mássica dos reagentes, a conversão se manteve praticamente constante.

Com relação à temperatura, este foi o parâmetro que apresentou maior efeito sobre a conversão durante a esterificação. A conversão aumentou de 17,1% para 94,0% com o aumento da temperatura de 25°C para 65°C.

No que se refere à coluna catalítica, a conversão aumentou significativamente de 75,1% para 96,2% com o aumento do comprimento desta de 11,0 cm para 44,0 cm. A conversão foi superior a 90% quando a coluna foi de comprimento superior a 33 cm. Os autores salientaram que o uso de uma coluna catalítica longa permite um aumento no tempo de residência e mais sítios ativos para promover a reação entre o óleo e o metanol, a uma dada vazão volumétrica.

Pipus et al., (2000) estudaram a esterificação do ácido benzóico com etanol para a formação de etil-benzoato, sendo esta reação mostrada abaixo:



A esterificação foi realizada em um reator tubular de fluxo contínuo (diâmetro interno de 1,07 cm e comprimento 42 cm) aquecido por microondas. A reação foi catalisada por ácido sulfúrico (catálise homogênea) e por resina de troca iônica (catálise heterogênea). Os parâmetros cinéticos da esterificação foram determinados em um tanque agitado de vidro, usando aquecimento convencional. Um modelo matemático foi proposto para descrever os perfis de temperatura e a conversão em um reator tubular de fluxo contínuo utilizando aquecimento por microondas.

A potência empregada no microondas foi de 1700 W, operando a 2450 MHz. A reação ocorreu em temperaturas superiores a 140°C, a uma vazão volumétrica de 1L/h.

Todos os experimentos foram realizados com razão molar de 10:1 de etanol e ácido benzóico. Ácido sulfúrico foi adicionado como catalisador homogêneo (2,1% em massa). Já a resina de troca iônica usada foi Amberlyst-15.

A conversão de esterificação em reator tubular de fluxo contínuo foi prevista pelo modelo considerando os perfis de temperatura para a esterificação catalisada com ácido sulfúrico e para a reação catalisada com a coluna de leito fixo de Amberlyst-15.

Os autores observaram uma boa concordância entre as concentrações medidas e calculadas pelo modelo. A baixas vazões volumétricas, as conversões obtidas experimentalmente são mais baixas do que o esperado para esterificação com catalisador homogêneo. Na mesma vazão volumétrica, as conversões da reação em reator tubular de fluxo contínuo são similares para ambos os catalisadores.

As taxas de reação para experimentos realizados em batelada, com catalisador Amberlyst-15, foram significativamente inferiores àquelas realizadas com ácido sulfúrico. Entretanto, quando a reação é realizada em reator tubular de fluxo contínuo, empregando a coluna empacotada de Amberlyst-15, as taxas de reação foram superiores aos experimentos em batelada, devido à concentração de sítios ácidos no leito fixo ser maior.

2.3 SIMULAÇÃO POR MEIO DO MÉTODO DE ELEMENTOS FINITOS

Simulação em plataforma multifísica com base no método de elementos finitos, refere-se a uma metodologia de análise dos fenômenos que envolvem escoamento de fluido associados ou não com

a transferência simultânea de calor e massa, com ou sem reação química, mudança de fase, fenômenos de interface, entre outros, por meio de simulações numéricas com computador.

Atualmente existem muitos programas e pacotes computacionais desenvolvidos por grandes companhias, os quais são empregados na resolução de uma grande variedade de problemas. Apesar de existirem diferenças entre os programas, todos eles são baseados nos mesmos princípios físicos e matemáticos, e o que muda, muitas vezes, de um para outro, é a forma de implementação numérica e o tratamento gráfico das soluções. Assim, as seguintes ações estão envolvidas, independente do tipo de simulação ou programa empregado (WENDT, 2009; NORILER, 2003; DATE, 2005; ZIMMERMAN, 2004; LEWIS et al., 2004):

1. **Discretização:** Consiste no processo de transformar o domínio geométrico contínuo em uma malha de elementos finitos. Nesta etapa deve-se determinar o tipo de elemento, a forma e o tamanho. Os critérios principais para a geração da malha levam em conta a minimização dos erros e o equilíbrio entre o erro de aproximação e o tempo de simulação necessário para encontrar a solução do problema.

2. **Determinação das equações para cada elemento:** Nesta etapa são aplicadas a cada elemento, as equações dos modelos que representam os fenômenos estudados, juntamente com as condições de contorno e condições iniciais.

3. **Montagem:** Após a obtenção das equações dos elementos individuais, estas devem ser reunidas de forma a caracterizar o comportamento unificado do sistema inteiro. Como o sistema geométrico é contínuo, o método de elementos finitos deve atender às condições de continuidade nas fronteiras entre os elementos.

4. **Solução das equações do sistema:** Nesta fase ocorre a resolução do sistema de equações previamente determinado, empregando os algoritmos computacionais baseados no método dos elementos finitos.

5. **Pós-processamento:** Nesta etapa ocorre a visualização dos resultados analisados na forma de mapas de cores, gráficos e animações gráficas.

A seguir serão apresentados exemplos afins da utilização do método de elementos finitos que podem ser encontrados na literatura.

Idem et al. (2009) estudaram a cinética de reação entre dióxido de carbono (CO_2) e solução mista de metildietanolamina (MDEA) e piperazina (PZ), experimentalmente em um aparato de injeção laminar. Os dados cinéticos experimentais foram obtidos a uma temperatura

média de 313 a 333 K, razão de concentração em massa de MDEA/PZ a 27/3, 24/6 e 21/9, e carregamento de CO₂ de 0,0095 a 0,33 mols por mol de amina. Os autores desenvolveram um modelo que abrange a cinética e a taxa de absorção, que leva em conta o acoplamento entre o equilíbrio químico, transferência de massa e todas as reações químicas possíveis, envolvendo a reação de CO₂ com o solvente MDEA/PZ. As equações diferenciais parciais do modelo foram resolvidas numericamente por meio do método de elementos finitos, utilizando o *software* COMSOL. Os dados cinéticos obtidos experimentalmente foram interpretados com o modelo desenvolvido de forma a se obter os parâmetros cinéticos da absorção do CO₂ na solução. Os autores conseguiram excelente concordância entre os dados experimentais de absorção e o modelo cinético.

Bakalis et al. (2009) estudaram o cozimento do arroz e a absorção de água, levando em conta o modelo de Fick. A difusão efetiva foi considerada uma função do teor de umidade. Para a resolução da equação de transferência de massa foi utilizado o *software* COMSOL, baseado no método de elementos finitos. O valor de difusividade efetiva da água foi estimado na ordem de $7 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

Borsato et al. (2009) realizaram a modelagem e simulação da perda de água e o ganho de açúcar durante a desidratação osmótica de pedaços de abacaxi, usando o método de elementos finitos, por meio do *software* COMSOL 3.2. A transferência de soluto para a fruta e de água para a solução baseou-se na segunda Lei de Fick. O coeficiente de difusão e o número de Biot foram determinados pela simulação.

Theeraek et al., 2011 empregaram o método dos elementos finitos, combinado à técnica de malhas adaptativas para a resolução de uma equação envolvendo reação- convecção-difusão em duas dimensões.

A técnica de malhas adaptativas gerou um pequeno agrupamento de elementos nas regiões de grande gradiente de solução, como intuito de melhorar a precisão. Elementos grandes foram gerados em outras regiões para reduzir o tempo computacional e memória do computador. Cinco casos foram testados para avaliar a performance do método dos elementos finitos combinado à técnica de malhas adaptativas. Os autores mostraram que os métodos combinados podem aumentar a precisão da solução. Foi alcançada uma precisão na ordem de 10^{-2} para o tempo e espaço, aplicando uma expansão em série de Taylor ao longo das linhas características locais.

Hernández Carrucci et al., (2009) caracterizaram e testaram microcanais cobertos de Ag/Al₂O₃ para a redução catalítica seletiva de

NO_x , empregando uma simulação de um motor a diesel de exaustão, na faixa de temperatura de 150-550°C, a pressão atmosférica. Hexadecano, considerado como um óleo diesel de alta qualidade, foi usado como agente redutor.

A descrição do fluxo não reativo no interior dos microcanais foi feita empregando as Equações de Navier-Stokes, sendo os perfis de pressão e velocidade no interior dos canais obtidos teoricamente. Tais simulações foram realizadas por meio da técnica de fluido dinâmica computacional, empregando o método dos elementos finitos em duas dimensões.

O fluxo reativo foi investigado empregando o modelo matemático de fluxo laminar com difusão radial e difusão na camada de catalisador para a redução catalítica de NO_x . Os perfis de concentração radial para os reagentes (NO e $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$) e produtos (N_2 e CO_2) foram determinados. Os autores concluíram que a difusão radial nos microcanais foi razoavelmente pequena. Consequentemente, o efeito difusivo na camada catalítica foi estimado como sendo secundário e o uso de um modelo de reator *plug-flow* para microcanais foi considerado válido.

CAPÍTULO III METODOLOGIA

Este capítulo apresentará inicialmente uma breve introdução ao método de elementos finitos. Serão detalhados os parâmetros experimentais considerados nas simulações empregando o reator em escala laboratorial e industrial, além da descrição dos fenômenos considerados. Por fim, serão apresentados os métodos de resolução dos modelos matemáticos

3.1 SIMULAÇÃO EMPREGANDO O MÉTODO DE ELEMENTOS FINITOS EM PLATAFORMA MULTIFÍSICA

Para o estudo da produção de biodiesel, empregou-se um pacote computacional em plataforma multifísica, COMSOL - versão 3.5, o qual utiliza o Método de Elementos Finitos (MEF) para a resolução das equações referentes aos modelos considerados.

O MEF consiste em diferentes métodos numéricos que aproximam a solução de problemas de valor de contorno descritos tanto por equações diferenciais ordinárias (EDOs) quanto por equações diferenciais parciais (EDPs).

Neste método, duas formas de resolução de problemas descritos por EDOs e por EDPs se desenvolveram. A chamada “forma forte” consiste na resolução direta das equações que governam o problema físico e suas condições de contorno. Já a “forma fraca” evoluiu de métodos numéricos aproximados que são representações integrais das equações diferenciais que governam o problema físico.

A “forma forte” em contraste com a “forma fraca” requer continuidade nas soluções das variáveis dependentes. Independentemente das funções que definem essas variáveis, elas devem ser diferenciáveis pelo menos até a ordem da equação diferencial que define o problema. A obtenção da solução exata pela “forma forte” é, em geral, difícil e limitada a casos especiais.

A “forma fraca” permite a aplicação de um método único para resolver diferentes tipos de problemas físicos, na medida em que os métodos para transformação das equações diferenciais na forma integral são genéricos e podem ser usados em diversos tipos de equações diferenciais. Os principais métodos usados na resolução pela “forma

fraca” são o Método Variacional e os Métodos dos Resíduos Ponderados.

O MEF divide o domínio (geometria) da solução em formas simples de regiões ou elementos. Uma solução aproximada das EDPs pode ser desenvolvida para cada um destes elementos. A solução total é então gerada, colocando-as juntas ou montando-as. Utilizando as soluções individuais, deve-se assegurar a continuidade dos contornos entre os elementos. Assim, as EDPs são satisfeitas em forma de fatias.

O uso de elementos, em vez de malhas retangulares, fornece melhor aproximação em sistemas com formatos irregulares, além de valores desconhecidos poderem ser gerados continuamente por meio do domínio da solução inteira, em vez de pontos isolados.

A seguir serão apresentadas as etapas que estão envolvidas na aplicação do Método de Elementos Finitos.

3.1.1 PRÉ – PROCESSAMENTO

Toda atividade envolvida na montagem e elaboração de um problema antes da etapa de solução numérica é denominada de pré-processamento.

O tratamento do problema físico usando a plataforma multifísica envolve, inicialmente, a definição geral do mesmo, com o estabelecimento do tipo de problema: transiente ou estacionário, a definição das variáveis envolvidas e da geometria.

O passo seguinte consiste na geração da malha e na especificação do escoamento de tal forma a estabelecer as equações governantes, as condições inicial e de contorno, as propriedades físicas (constantes ou não) e as relações constitutivas (equações de estado, equações de transporte e equações de taxas de reações químicas).

A geração da malha consiste na divisão do domínio em elementos finitos, e podem ser em uma, duas ou três dimensões. Os pontos de interseção das linhas que descrevem os lados dos elementos são referenciados como nós, e os lados são chamados de linhas ou planos nodais. A Figura 3.1 apresenta exemplos de elementos em diferentes dimensões.

Teoricamente, quanto maior o número de subdivisões numa geometria, melhor esta é representada, pois cada porção estará cada vez mais tendendo a um valor infinitesimal, o que, a princípio, leva a resultados mais precisos. Todavia, na prática, isto nem sempre ocorre: malhas muito refinadas (com muitas subdivisões) aumentam o tempo de

processamento; na situação oposta, malhas grosseiras ou com poucos elementos podem levar a resultados imprecisos ou a não convergência para a solução do problema.

Na montagem da malha, deve ser levado em consideração o fenômeno físico envolvido, para que se possa refiná-la nas regiões de gradientes elevados a fim de permitir a convergência para a solução correta.

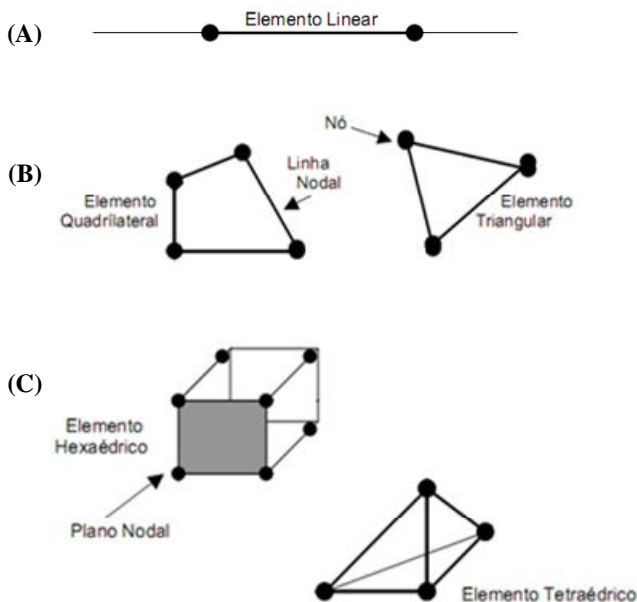


Figura 3.1 – Tipos de elementos empregados. (A) Uma dimensão. (B) Duas dimensões. (C) Três dimensões.

Fonte: CHAPRA e CANALE (1997)

3.1.2 PROCESSAMENTO

Uma vez estabelecida a geometria e a malha, as etapas seguintes envolvem o desenvolvimento das equações, a fim de aproximar a solução de cada elemento. Isso envolve dois sub-passos. Primeiro, escolhe-se a função apropriada com coeficientes desconhecidos, que serão usados para aproximar a solução. Por último, avaliam-se os coeficientes em que as funções se aproximam da solução de forma considerada ótima.

3.1.2.1 MÉTODO DOS RESÍDUOS PONDERADOS

No estudo em questão empregou-se o Método dos Resíduos Ponderados para a definição da solução aproximada. Quando esta solução é substituída na equação diferencial governante do problema, um erro ou resíduo ocorre em cada ponto do domínio do sistema.

De acordo com o desenvolvimento e simbologia encontrados em Istok (1989), faz-se com que a média ponderada dos resíduos para cada nó da malha de elementos finitos tenda a zero. Considerando uma equação diferencial da seguinte forma (Equação 3.1):

$$Lp(c(x, y, z)) - F(x, y, z) = 0 \quad (3.1)$$

onde: Lp : operador diferencial; c : variável de campo; F : função conhecida.

Definindo uma solução aproximada \hat{C} (Equação 3.2):

$$\hat{c}(x, y, z) = \sum_{i=1}^m N_i(x, y, z)c_i \quad (3.2)$$

onde: N_i : funções de interpolação; c_i : valores desconhecidos da variável de campo nos nós da malha; m : número de nós na malha.

Quando a solução aproximada (Equação 3.2) é substituída na Equação 3.1, a equação diferencial não é mais satisfeita:

$$Lp(\hat{c}(x, y, z)) - F(x, y, z) = R_m(x, y, z) \neq 0 \quad (3.3)$$

onde: R_m : erro ou resíduo devido à solução aproximada.

O resíduo varia de ponto a ponto dentro do domínio do problema. Podendo ser grande ou pequeno em alguns pontos. Entretanto, faz-se com que o resíduo se aproxime de zero para certos pontos específicos, pois o erro pode se tornar inaceitavelmente grande em alguns lugares do domínio.

Logo, no método dos resíduos ponderados, faz-se com que a média ponderada dos resíduos nos nós seja igual a zero, conforme Equação 3.4:

$$\int_{\Omega} W(x, y, z) R_m(x, y, z) d\Omega = 0 \quad (3.4)$$

onde: W : função peso; Ω : domínio do problema. O domínio pode ser o comprimento em um problema de dimensão 1D, a área em problemas 2D, ou um volume em problemas 3D.

Substituindo a Equação 3.3 na Equação 3.4, se obtém a Equação 3.5:

$$\int_{\Omega} W(x, y, z) [Lp(\hat{c}(x, y, z)) - F(x, y, z)] d\Omega = 0 \quad (3.5)$$

Para avaliar a Equação 3.5, deve-se especificar a forma matemática da solução aproximada (\hat{c}) e a função peso (W). Para o valor de \hat{c} , dentro de cada elemento, $\hat{c}^{(e)}$ é dado pela Equação 3.6:

$$\hat{c}^{(e)}(x, y, z) = \sum_{i=1}^n N_i^{(e)} \cdot c_i \quad (3.6)$$

onde: $N_i^{(e)}$: função de interpolação do elemento (sendo uma função de interpolação por nó); c_i : valores desconhecidos da variável de campo nos nós da malha; n : número de nós em cada elemento.

Considerando, como forma de exemplificar e demonstrar o método, a solução aproximada para um elemento de dimensão 1D (Figura 3.2), com dois nós (i e j), pode ser representada pela Equação 3.7. Tal equação também pode ser chamada de polinômio interpolador de primeira ordem de Lagrange.

$$\hat{c}^{(e)}(x) = N_i^{(e)}(x) c_i + N_j^{(e)}(x) c_j \quad (3.7)$$

ou na forma de matricial:

$$\hat{c}^{(e)}(x) = [N^{(e)}] \{c\} \quad (3.8)$$

onde: $[N^{(e)}] = [N_i^{(e)}(x) \ N_j^{(e)}(x)] \quad (3.9)$

$$\{c\} = \begin{Bmatrix} c_i \\ c_j \end{Bmatrix} \quad (3.10)$$

Para o elemento da Figura 3.2 a função de interpolação é uma função linear de x .

$$N_i^{(e)}(x) = \frac{x_j^{(e)} - x}{L^{(e)}} \quad N_j^{(e)}(x) = \frac{x - x_i^{(e)}}{L^{(e)}} \quad (3.11)$$

onde: $x_i^{(e)}$ e $x_j^{(e)}$ são as coordenadas dos nós e $L^{(e)}$ é o comprimento do elemento ($L^{(e)} = x_j^{(e)} - x_i^{(e)}$).

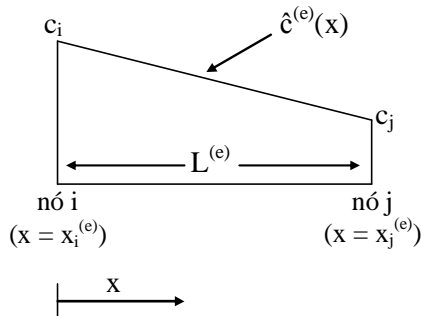


Figura 3.2 – Solução aproximada para um elemento de dimensão 1D com dois nós. Fonte: ISTOK (1989)

As funções de interpolação (Equação 3.11) estão representadas na Figura 3.3:

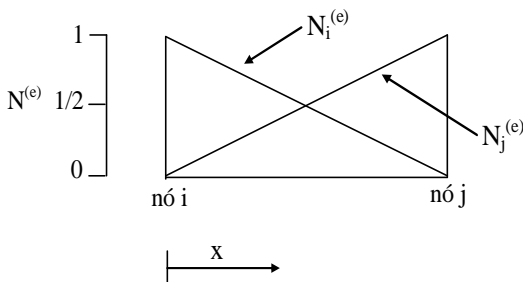


Figura 3.3 – Funções de interpolação lineares para um elemento de dimensão 1D com dois nós. Fonte: ISTOK (1989)

O valor de $N_i^{(e)}$ é 1 no nó i e decresce linearmente a zero até o nó j , enquanto que o valor de $N_j^{(e)}$ é 1 no nó j e decresce linearmente a zero até o nó i .

No nó i ($x = x_i^{(e)}$):

$$\hat{c}^{(e)}(x_i) = N_i^{(e)}(x_i) c_i + N_j^{(e)}(x_i) c_j \quad (3.12)$$

$$\hat{c}^{(e)}(x_i) = c_i \quad (3.13)$$

No nó j ($x = x_j^{(e)}$):

$$\hat{c}^{(e)}(x_j) = N_i^{(e)}(x_j) c_i + N_j^{(e)}(x_j) c_j \quad (3.14)$$

$$\hat{c}^{(e)}(x_j) = c_j \quad (3.15)$$

No meio do elemento $\left(x = \frac{x_j^{(e)} + x_i^{(e)}}{2} \right)$:

$$\hat{c}^{(e)}(x) = N_i^{(e)}(x) c_i + N_j^{(e)}(x) c_j \quad (3.16)$$

$$\left(\hat{c}^{(e)}(x) = \frac{c_i + c_j}{2} \right) \quad (3.17)$$

Muitos outros tipos de funções de interpolação podem ser usados para obter uma solução aproximada da função, sendo empregadas em problemas de diferentes dimensões.

Além das funções de interpolação, a forma da função peso (W) também deve ser especificada. Vários métodos de resíduos ponderados podem ser empregados como função peso. Neste trabalho empregou-se o Método de Galerkin.

3.1.2.2 MÉTODO DE GALERKIN

No Método de Galerkin a função peso para um nó é idêntica à função de interpolação usada para definir a solução aproximada. Para um elemento em dimensão 1D com dois nós, consideram-se as Equações 3.18 e 3.19, sendo que estas equações são representadas graficamente na Figura 3.4.

$$W_i(x) = \frac{x_j - x}{L} \quad \text{para } x \geq x_i \quad (3.18)$$

$$W_j(x) = \frac{x - x_i}{L} \quad \text{para } x \geq x_i \quad (3.19)$$

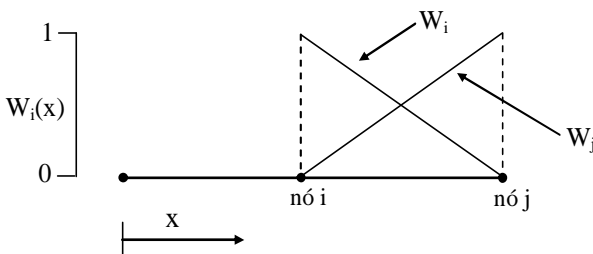


Figura 3.4 – Função peso para o nó i no Método de Galerkin.
Fonte: ISTOK (1989)

3.1.2.3 ACOPLAMENTO DAS EQUAÇÕES

Após a obtenção das equações individuais dos elementos, estas devem ser acopladas, para caracterizar o comportamento unificado do sistema inteiro. O processo de acoplamento é governado pelo conceito de continuidade. Ou seja, as soluções de elementos ligados uns aos outros são combinadas, e os valores desconhecidos de seus nós em comum são equivalentes. Assim, a solução total será contínua.

Nesta etapa são especificadas as condições de contorno em cada seção da geometria e as propriedades dos materiais considerados na simulação. Fatores como precisão, número máximo de iterações e parâmetros usados nos métodos numéricos também são ajustados.

Algumas características da modelagem pretendida devem ser avaliadas no momento da escolha de um programa de simulação em

plataforma multifísica, entre elas pode-se citar: a complexidade da geometria, o número e grau de acoplamento dos fenômenos físicos envolvidos, a ocorrência de reações químicas, o custo computacional na obtenção das soluções e a disponibilidade de *hardware* entre outras.

3.1.3 PÓS - PROCESSAMENTO

Nesta etapa as soluções são expressas graficamente e/ou por meio de tabelas. Outros cálculos também podem ser realizados a partir dos resultados obtidos, como o de valores médios das variáveis de interesse, além da representação dos perfis destas variáveis através de gráficos e superfícies de contorno. Campos vetoriais e linhas de corrente também podem ser construídas e apresentadas.

3.2 SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL EMPREGANDO REATOR TUBULAR

3.2.1 SIMULAÇÃO DE UM REATOR EM ESCALA LABORATORIAL

Para a simulação do escoamento reativo em regime laminar, empregaram-se os parâmetros experimentais do trabalho desenvolvido por Gunvachai et al., (2007), no qual a reação de transesterificação foi realizada utilizando um mini reator tubular de volume $2,52 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ (raio de 0,004 m e comprimento de 0,05 m). Considerou-se simetria axial no reator, utilizando-se para as simulações apenas um quarto da geometria, segundo um corte longitudinal (Figura 3.9).

Os reagentes foram injetados na proporção molar de 1:5 (óleo de colza : metanol), na velocidade de $1,66 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ e tempo de residência de 300 segundos. Considerou-se a concentração de metanol em excesso. Este procedimento é comumente empregado, uma vez que o excesso de metanol evita as reações reversas (RIBEIRO DE LIMA, 2008). As concentrações iniciais dos reagentes foram de $867,41 \text{ mol/m}^3$ e $4108,23 \text{ mol/m}^3$ para o triglicéride e metanol, respectivamente.

Com relação à temperatura de reação, considerou-se processo isotérmico, sendo a temperatura de injeção dos reagentes, a temperatura inicial (tempo igual a zero) e da parede do reator mantidas a 333,15 K.

Considerou-se que o catalisador básico (dissolvido no metanol) atua com 100% de eficiência sobre o sistema reacional, sendo que o seu efeito se reflete sobre as taxas de reação implementadas no modelo. Experimentalmente, Gunvachai et al., (2007) empregaram hidróxido de sódio como catalisador na concentração de 5%, em massa, baseado no metanol.

O valor do coeficiente de dispersão, do modelo de transferência de massa, foi um parâmetro ajustado na simulação.

Para todas as simulações realizadas neste trabalho, empregou-se a Equação 3.20 para calcular o calor de reação. Por se tratar de uma reação exotérmica, o calor é liberado para o meio reacional.

$$Q = \Delta H_r \rho \frac{1}{t} \frac{1}{M} \quad (3.20)$$

onde: Q: calor de reação (W/m^3); ρ : densidade média (kg/m^3); t: tempo (s); M: massa molecular médio (kg/kgmol); ΔH_r : entalpia da reação de transesterificação, sendo este: -172400 J/mol (Martins et al., 2006).

3.2.2 CINÉTICA DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Para todas as simulações realizadas neste trabalho, considerou-se a cinética da reação de transesterificação completa, incluindo as reações diretas e reversas, as quais são representadas na Figura 3.5.

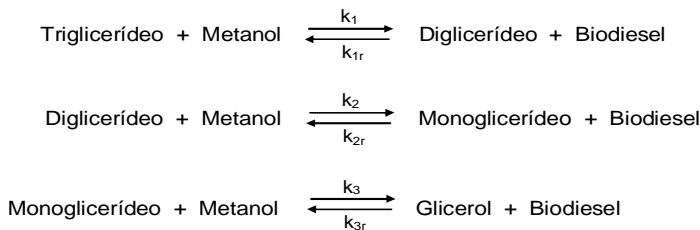


Figura 3.5 – Reação de transesterificação completa.

Empregou-se um modelo de segunda ordem (STAMENKOVIC et al., 2008; NOUREDDINI e ZHU, 1997), o qual depende das concentrações de ambos os reagentes, como representado pela Equação 3.21, que exemplifica a taxa da primeira etapa da reação direta:

$$r_1 = k_1 C_{TG} C_{Me} \quad (3.21)$$

onde: r_1 : taxa de reação ($\text{mol}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$), k_1 : constante de velocidade ($\text{m}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$), C_{TG} e C_{Me} : concentrações dos reagentes triglicerídeo e metanol, respectivamente (mol/m^3).

Como a constante de velocidade (k) é dependente da temperatura, utilizou-se a equação de Arrhenius (Equação 3.22) para determinar a variação da constante de velocidade da reação ao longo do processo, sendo os parâmetros cinéticos (fator pré-exponencial e energia de ativação) das seis reações obtidos do trabalho de Noureddini e Zhu (1997). Tais parâmetros foram obtidos pelos autores considerando a transesterificação do óleo de soja com metanol na proporção molar de 1:6, respectivamente, empregando hidróxido de sódio como catalisador (0,2% em massa de óleo).

$$k = A \exp [- E/R_g T] \quad (3.22)$$

onde: A : fator pré-exponencial ($\text{m}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$); E : energia de ativação (J/mol); R_g : constantes dos gases ideais ($\text{J}/\text{mol} \cdot \text{K}$); T : temperatura (K) e k : constante de velocidade ($\text{m}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$).

Não se empregou nas simulações os mesmos parâmetros cinéticos obtidos por Gunvachai et al., (2007), apesar de ser o trabalho usado para a validação do modelo, pois este utilizou cinética de pseudo-primeira ordem; considerou apenas a reação global (desconsiderando os componentes intermediários), e também desconsiderou as reações reversas. Portanto, apesar de não ter sido obtida nas mesmas condições operacionais utilizadas nas simulações, a cinética obtida por Noureddini e Zhu (1997) é mais completa.

A Tabela 3.1 apresenta os dados cinéticos para a simulação da reação de transesterificação para a produção de biodiesel, conforme Noureddini e Zhu (1997). Já a Tabela 3.2 apresenta as taxas de reação empregadas nas simulações.

Tabela 3.1 – Parâmetros cinéticos.

$A_1 = 4,50 \times 10^4$	$E_1 = 5,51 \times 10^4$
$A_2 = 7,00 \times 10^9$	$E_2 = 8,32 \times 10^4$
$A_3 = 8,00$	$E_3 = 2,69 \times 10^4$
$A_{1r} = 6,13 \times 10^{-3}$	$E_{1r} = 4,16 \times 10^4$
$A_{2r} = 8,46 \times 10^1$	$E_{2r} = 6,13 \times 10^4$
$A_{3r} = 2,32 \times 10^{-4}$	$E_{3r} = 4,01 \times 10^4$

Tabela 3.2 – Taxas de reação empregadas na simulação.

$r_1 = k_1 \cdot C_{TG} \cdot C_{Me}$	$r_{1r} = k_{1r} \cdot C_{DG} \cdot C_{Biod}$
$r_2 = k_2 \cdot C_{DG} \cdot C_{Me}$	$r_{2r} = k_{2r} \cdot C_{MG} \cdot C_{Biod}$
$r_3 = k_3 \cdot C_{MG} \cdot C_{Me}$	$r_{3r} = k_{3r} \cdot C_{GL} \cdot C_{Biod}$
<hr/>	
$R_{TG} = -r_1 + r_{1r}$	
$R_{Me} = -r_1 + r_{1r} - r_2 + r_{2r} - r_3 + r_{3r}$	
$R_{DG} = r_1 - r_{1r} - r_2 + r_{2r}$	
$R_{MG} = r_2 - r_{2r} - r_3 + r_{3r}$	
$R_{Biod} = r_1 - r_{1r} + r_2 - r_{2r} + r_3 - r_{3r}$	
$R_{GL} = r_3 - r_{3r}$	

onde: A: fator pré-exponencial ($m^3/mol.s$); E: energia de ativação (J/mol); r: taxa de reação ($mol/m^3.s$); R: taxa de reação individual ($mol/m^3.s$); sub-índices: r: reação reversa; TG: triglicerídeo; Me: metanol; DG: diglicerídeo; MG: monoglicerídeo; Biod: biodiesel; GL: glicerol.

3.2.3 VALIDAÇÃO DO MODELO

Para as simulações de validação do modelo, empregaram-se os parâmetros experimentais do trabalho de Gunvachai et al., (2007). Os autores, como descrito no Item 3.2.1, estudaram a obtenção de biodiesel a partir de óleo de colza e metanol, na proporção molar de 1:5, respectivamente, juntamente com a presença de hidróxido de sódio como catalisador. A reação de transesterificação foi realizada a 333,15 K em um mini reator de fluxo contínuo, mantendo um tempo de residência de 300 segundos.

Para estas simulações, empregaram-se os dados cinéticos obtidos por Nouredini e Zhu (1997).

Os dados de concentração de biodiesel (experimentais e simulados) foram obtidos na saída do reator nos tempos de 30, 60, 120, 180 e 300 segundos. Como forma de validação, os resultados de simulação foram comparados com aqueles obtidos experimentalmente.

3.2.4 SIMULAÇÃO COM GEOMETRIA EM ESCALA INDUSTRIAL

Realizaram-se simulações considerando um reator tubular em escala industrial, com o objetivo de avaliar o comportamento do escoamento reacional frente à ampliação da escala. Também foram analisadas simulações considerando o efeito da força da gravidade sobre o sistema reacional.

O volume do reator foi calculado com base na produção diária de biodiesel de $1,73 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{s}$ (15000 L/dia) obtida em Biodieselbr (2011), mantendo aproximadamente a mesma razão entre raio e comprimento do mini reator empregado nas simulações descritas no Item 3.2.1. Considerou-se que o processo de produção operasse durante 24 horas diariamente, com 100% de conversão.

A proporção molar empregada entre os reagentes foi de 1:5 (óleo de colza : metanol), considerando catalisador básico, e processo isotérmico com temperatura de reação de 333,15 K, conforme descrito no Item 3.2.1. Com relação à cinética de reação, consideraram-se os mesmos parâmetros descritos na Tabela 3.1.

3.2.4.1 GEOMETRIA COM ENTRADA ÚNICA DOS REAGENTES

Para as simulações considerando entrada única dos reagentes, empregou-se um reator de volume $5,21 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ (raio de 0,11 m e comprimento de 1,39 m). Considerou-se simetria axial no reator, utilizando-se para as simulações metade da geometria, segundo um corte longitudinal (Figura 3.10). Não se considerou um quarto, conforme empregado nas simulações com o mini reator, pois nas simulações em escala industrial, também procurou-se avaliar o efeito da gravidade, a qual atua ao longo do eixo y.

A velocidade de injeção dos reagentes foi de $4,63 \times 10^{-3} \text{ m/s}$. As concentrações iniciais foram de $858,92 \text{ mol/m}^3$ e $4301,34 \text{ mol/m}^3$ para o triglicerídeo e metanol, respectivamente.

Estudou-se o aumento de escala empregando diferentes valores para o coeficiente de dispersão. Para o primeiro valor testado, manteve-se o mesmo Número de Peclet mássico entre o mini reator e o reator em escala industrial, de modo a se obter o mesmo comportamento de escoamento nos dois reatores.

O segundo coeficiente de dispersão estudado foi obtido da correlação apresentada por Portier et al., (2005), representada pela

Equação 3.23, sendo esta um modelo hidrodinâmico geral para reatores aerados de canais, levando em conta parâmetros operacionais (vazão de líquido e gases), e os parâmetros geométricos (comprimento, largura e altura). Os autores realizaram experimentos em reatores biológicos do tipo lodo ativado, em escala laboratorial e industrial, com geometria retangular. O reator em escala laboratorial possui as paredes equipadas com tubos de aço inoxidável, nos quais foram perfurados buracos de 1 mm para a injeção de ar. Já o reator em escala industrial possui um sistema de difusão de ar fixado na base. O tamanho das bolhas de ar, na entrada do reator, é da mesma ordem de grandeza em ambos os reatores.

Baseados nos resultados destes experimentos, Portier et al., (2005) determinaram a relação empírica para uma ampla faixa de parâmetros operacionais e geométricos.

$$D = (0,2032 W_r - 0,008569) \left(\frac{Q_G}{L} \right)^{0,5} (100 H)^{4,73 \times 10^{-3}} W_r^{-1,99} \quad (3.23)$$

onde: D: coeficiente de dispersão (m²/s); Q_G: vazão volumétrica (m³/s); L: comprimento do reator (m); H: altura do reator (m); W_r: largura do reator (m).

Como a correlação foi determinada para um reator com geometria retangular, de forma a adaptar ao reator cilíndrico empregado neste estudo, considerou-se a área de entrada de ambos os reatores iguais. Considerando que o reator empregado no artigo possua entrada quadrada, ou seja, a altura (H) seja igual à largura (W_r), o raio do reator a ser simulado pode ser calculado por:

$$Rr = \frac{H}{\sqrt{\pi}} \quad (3.24)$$

Para os parâmetros vazão volumétrica e comprimento do reator, empregaram-se os mesmos descritos para o reator cilíndrico.

3.2.4.2 GEOMETRIA COM INJEÇÃO INDIVIDUAL DOS REAGENTES E MEIO POROSO

Para as simulações com entradas separadas dos reagentes, empregou-se um reator de volume $5,21 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ (raio de 0,11 m e comprimento de 1,39 m). Considerou-se meio poroso em toda extensão

do reator, exceto na porção de entrada e saída, conforme pode ser visto na Figura 3.6.

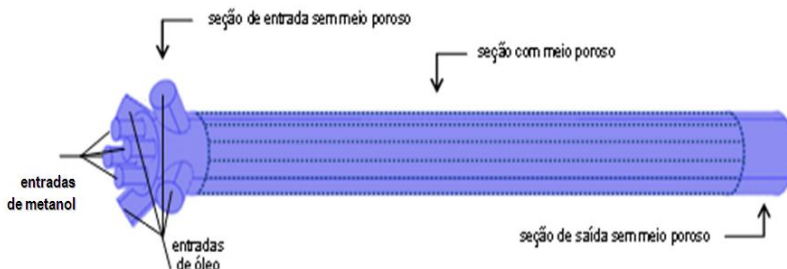


Figura 3.6 – Reator tubular com entradas separadas de reagentes.

De forma a manter a proporção molar entre os reagentes e a mesma velocidade de injeção para ambos, empregou-se áreas proporcionais para os bocais de entrada, considerando o volume utilizado de cada reagente. Assim, a área de injeção dos reagentes é de $3,05 \times 10^{-2} \text{ m}^2$ e $6,46 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ para o óleo e o metanol, respectivamente. Considerou-se para as simulações apenas um quarto da geometria, conforme a Figura 3.11.

A velocidade de injeção dos reagentes foi de $4,63 \times 10^{-3} \text{ m/s}$. As concentrações de entrada foram de $1040,95 \text{ mol/m}^3$ e $24658,27 \text{ mol/m}^3$ para o triglicerídeo e metanol, respectivamente.

Para a seção com meio poroso, empregou-se o valor de porosidade de 0,59 (GALANTE, 2008) e permeabilidade de $1,06 \times 10^{-4} \text{ m}^2$, calculada segundo a Equação 3.25.

$$k_p = \frac{\mu L v}{-\Delta P} \quad (3.25)$$

onde: k_p : permeabilidade (m^2); μ : viscosidade média (0,0202 Pa.s); L : comprimento do reator (1,39 m); v : velocidade de injeção ($4,63 \times 10^{-3} \text{ m/s}$); ΔP : diferença de pressão (Pa).

O valor empregado para o gradiente de pressão, foi tomado como base, a diferença de pressão entre a entrada e a saída encontrada para o reator em escala industrial com entrada única dos reagentes.

Para a geometria com entradas individuais de reagentes, o coeficiente de dispersão na seção do reator com meio poroso, foi calculado segundo a metodologia descrita por Pfannkuch (1963), empregando o gráfico da Figura 3.7, que relaciona o coeficiente de

dispersão aparente em função do número de Peclet, parametrizado pelo valor da difusividade molecular (D_0).

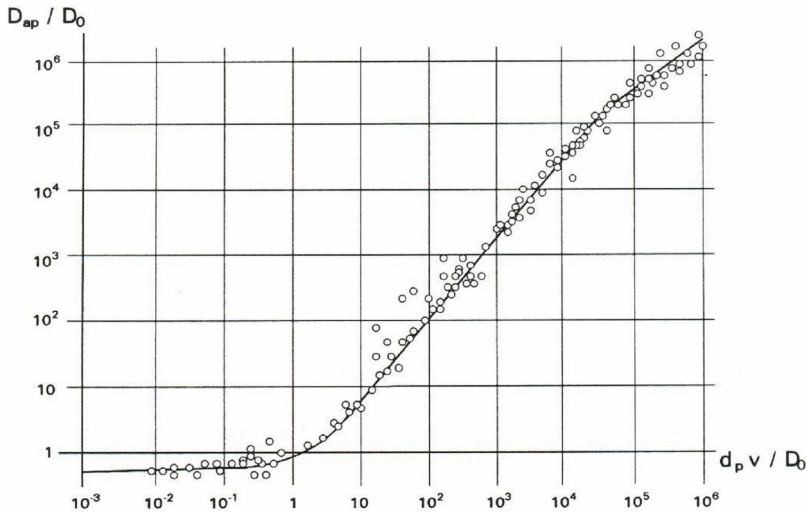


Figura 3.7 - Avaliação do coeficiente de dispersão do meio poroso.
Fonte: PFANNKUCH (1963)

O eixo das abscissas (Figura 3.7) é composto pelo número de Peclet, calculado pela razão entre o produto do diâmetro da partícula pela velocidade e a difusividade molecular (D_0). No eixo das ordenadas lê-se o valor da razão entre o coeficiente de dispersão aparente e a difusividade molecular.

O diâmetro de partícula empregado (d_p) foi de 2×10^{-3} m, considerando que o meio poroso seja formado de esferas rígidas sem porosidade interna. O valor da difusividade molecular foi estimado como sendo igual à difusividade típica de solutos em meios líquidos, 1×10^{-9} m²/s (PERRY e GREEN, 2008).

Já nas seções com fluxo livre, o coeficiente de dispersão foi ajustado de forma que este fosse maior do que o valor empregado no mini reator, já que se trata de um aumento de escala, e também permitisse uma convergência coerente dos modelos considerados

Tendo em vista a geometria proposta com entradas separadas dos reagentes, foram realizados diferentes estudos, descritos a seguir:

(1) Foram realizadas simulações considerando o reator com e sem meio poroso, de forma a se avaliar a influência do elemento poroso

nos perfis de velocidade de escoamento, na dispersão das espécies químicas e eficiência na produção de biodiesel.

(2) Testou-se a injeção dos reagentes de forma separada e com a mistura destes antes de serem injetados no reator. O objetivo foi verificar a eficiência do processo de mistura e seu impacto sobre o grau de conversão dos reagentes.

A concentração de entrada dos reagentes para o caso com injeção misturada foi de $859,13 \text{ mol/m}^3$ para o triglicerídeo e de $4302,37 \text{ mol/m}^3$ para o metanol.

(3) Como forma de analisar o efeito térmico ao se empregar um reator encamisado, simulou-se o reator considerando o fluxo convectivo de calor nas paredes, o qual é dado pela Equação 3.26:

$$q_0 = h_e(T - T_e) \quad (3.26)$$

onde: q_0 : fluxo de calor perdido pelas paredes (W/m^2); h_e : coeficiente de convecção do ar ($\text{W/m}^2 \text{ K}$); T_e : temperatura externa (K); T : temperatura (K).

3.3 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS

Visando avaliar a influência de uma determinada variável sobre o rendimento da reação de transesterificação, juntamente com a flexibilidade do modelo em representar diferentes condições, foi realizado um planejamento estatístico empregando a metodologia de análise do Planejamento Composto Central e do Planejamento Fatorial Completo 2^3 .

Através de um levantamento bibliográfico, selecionaram-se as variáveis que mais influenciam no processo de produção de biodiesel, abrangendo uma faixa ampla de variação para cada variável (MA e HANNA, 1999; MEHER et al., 2006; SHARMA et al., 2008; PINTO et al., 2005; FUKUDA et al., 2001).

O planejamento experimental foi empregado para três variáveis, sendo estas: temperatura de reação, razão molar entre reagentes e tempo de residência.

O efeito da temperatura foi avaliado na faixa de 20 a 60°C . O valor máximo adotado atende a recomendações da literatura de não se utilizar temperatura superior ao ponto de ebulição do álcool (SHARMA et al., 2008). No caso do metanol, o ponto de ebulição é de 65°C .

A faixa empregada para avaliação da razão molar entre os reagentes foi de 1:3 a 1:30 (óleo:álcool), pois o emprego de álcool em excesso na reação de transesterificação evita as reações reversas, favorecendo a formação dos produtos finais (MA e HANNA, 1999; FUKUDA et al., 2001).

A análise do efeito do tempo de residência sobre a conversão em biodiesel foi realizada na faixa 1 a 30 minutos. Apesar da reação de transesterificação ser rápida (GUNVACHAI et al., 2007), verifica-se que quanto maior o tempo de contato entre os reagentes, maiores conversões são alcançadas (MA E HANNA, 1999).

Com o objetivo de realizar uma varredura ampla nos fatores, considerando cinco níveis, empregou-se inicialmente o Planejamento Composto Central, o qual consistiu de um Planejamento Fatorial Completo 2^3 , com 8 simulações (níveis -1 e +1), mais 6 simulações representando os pontos axiais (níveis -1,68, 0 e 1,68), juntamente com duplicata no ponto central, totalizando 16 simulações. A Tabela 3.3 apresenta os níveis de variação e os valores das variáveis utilizados no planejamento de experimentos.

Tabela 3.3 – Variáveis analisadas e seus níveis de variação.

Variáveis	-1,68	-1	0	+1	+1,68
Temperatura (°C)	23,2	30	40	50	56,8
Razão molar	1:3,24	1:8	1:15	1:22	1:26,76
Tempo de residência (min)	1,56	7	15	23	28,44

As simulações foram realizadas considerando inicialmente os parâmetros experimentais de Gunvachai et al., (2007), conforme descrito no Item 3.2.1, variando-os conforme o planejamento experimental apresentado na Tabela 3.3.

3.4 MODELOS DAS PROPRIEDADES FÍSICAS EMPREGADOS NA SIMULAÇÃO

Com relação às propriedades dos componentes envolvidos na reação, empregou-se um modelo de propriedades variáveis (densidade, viscosidade dinâmica, condutividade térmica e capacidade calorífica), sendo estes dependentes da temperatura e concentração dos principais componentes ao longo do reator, segundo a média ponderada dada pela

Equação 3.27. As propriedades referentes aos produtos intermediários diglicerídeo e monoglicerídeo foram empregadas como sendo iguais ao do óleo.

$$P_f = \frac{P_{fTG} C_{TG} PM_{TG} + P_{fMe} C_{Me} PM_{Me} + P_{fBiod} C_{Biod} PM_{Biod} + P_{fGL} C_{GL} PM_{GL}}{C_{TG} PM_{TG} + C_{Me} PM_{Me} + C_{Biod} PM_{Biod} + C_{GL} PM_{GL}} \quad (3.27)$$

onde: P_f : propriedade física a ser calculada; C : concentração (mol/m^3); PM : massa molecular (kg/kgmol). Sub-índices: TG: triglicerídeo; Me: metanol; DG: diglicerídeo; MG: monoglicerídeo; Biod: biodiesel; GL: glicerol.

Os valores das massas moleculares empregados na simulação são apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Massas moleculares dos componentes da reação.

Massa molecular do óleo: 879 kg/kgmol (KOMERS et al., 2010)
Massa molecular do metanol: 32,04 kg/kgmol (PERRY e GREEN, 2008)
Massa molecular do glicerol: 92,07 kg/kgmol (PERRY e GREEN, 2008)
Massa molecular do biodiesel: 292,2 kg/kgmol (UNIVERSITY OF STRATHCLYDE GLASGOW, 2008)

Para o cálculo da viscosidade dinâmica do óleo, utilizou-se a equação dada por Abramovic e Klofutar (1998):

$$\mu_{TG} = 0,001 e^{\left(3,0044 + \frac{3,1068 \times 10^{-3}}{T} + \frac{10,0457 \times 10^{-5}}{T^2} \right)} \quad (3.28)$$

onde: μ_{TG} : viscosidade dinâmica do óleo (Pa.s) e T : temperatura (K).

A viscosidade dinâmica do metanol foi calculada pelas Equações 3.29 a 3.35 (PERRY e GREEN, 2008).

$$\log \mu_{Me} = B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) - 3 \quad (3.29)$$

$$\Delta N_i = 10,606 - 0,276 N \quad (3.30)$$

$$\Delta B_i = -589,44 + 70,519 N^\circ \quad (3.31)$$

$$N^\circ = N + \sum \Delta N_i \quad (3.32)$$

$$B_a = 24,79 + 66,885 N^\circ - 1,3173 (N^\circ)^2 - 0,00377 (N^\circ)^3 \quad (3.33)$$

$$B = B_a + \sum \Delta B_i \quad (3.34)$$

$$T_o = 28,86 + 37,439 N^\circ - 1,3547 (N^\circ)^2 - 0,02076 (N^\circ)^3 \quad (3.35)$$

onde: μ_{Me} : viscosidade dinâmica do metanol (Pa.s) e N: parâmetro da Equação 3.30 e 3.32, sendo este igual a 1.

Calculou-se a viscosidade dinâmica do biodiesel, utilizando a equação dada por Tat e Van Gerper (1999):

$$\mu_c^{Biod} = 1 \times 10^{-6} e^{\left(0,7883 - \frac{1,638 \times 10^3}{T} + \frac{5,828 \times 10^5}{T^2} \right)} \quad (3.36)$$

onde:

$$\mu_c^{Biod} = \frac{\mu^{Biod}}{\rho^{Biod}} \quad (3.37)$$

onde: μ_c^{Biod} : viscosidade cinemática do biodiesel (m^2/s); μ^{Biod} : viscosidade dinâmica do biodiesel (Pa.s) e ρ^{Biod} : densidade do biodiesel (kg/m^3).

A viscosidade dinâmica do glicerol foi calculada pela equação descrita no trabalho desenvolvido por Ming Chen e Pearlstein (1987):

$$\mu_{GL} = 1 \times 10^{-4} e^{\left(4,5490 - 0,12309 T + 9,1129 \times 10^{-4} T^2 - 4,7562 \times 10^{-6} T^3 + 1,3296 \times 10^{-8} T^4 \right)} \quad (3.38)$$

onde: μ_{GL} : viscosidade dinâmica do glicerol (Pa.s).

Para o cálculo da densidade do óleo, utilizou-se equação dada por Noureddini et al., (1992), representado pela Equação 3.39.

$$\rho_{TG} = 1 \times 10^3 (0,93441 - 6,764 \times 10^{-4} T) \quad (3.39)$$

onde: ρ_{TG} : densidade do óleo (kg/m^3).

A densidade do metanol foi calculada pela Equação 3.40 (DOSSIN et al., 2006).

$$\rho_{Me} = 1079 - 0,971 T \quad (3.40)$$

onde: ρ_{Me} : densidade do metanol (kg/m^3).

Calculou-se a densidade do biodiesel, segundo Tate et al., (2006):

$$\rho_{Biod} = 879,71 - 1,24 T \quad (3.41)$$

A densidade do glicerol foi calculada de acordo com a equação fornecida na documentação teórica de COMSOL Multiphysics 3.5 (2008):

$$\rho_{GL} = 1444,9559 - 0,6173 T \quad (3.42)$$

onde: ρ_{GL} : densidade do glicerol (kg/m^3).

Para o cálculo da condutividade térmica do óleo, utilizou-se o método descrito por Brock et al., (2008), segundo a equação:

$$C_T^{TG} = 0,1925 - 0,5 \times 10^{-3} (T + 273,15) \quad (3.43)$$

onde: C_T^{TG} : condutividade térmica do óleo (W/m.K).

A condutividade térmica do glicerol foi calculada de acordo com a documentação teórica de COMSOL Multiphysics 3.5 (2008), segundo:

$$C_T^{GL} = -2,63 + 2,858 \times 10^{-2} T - 9,342 \times 10^{-5} T^2 + 1,018 \times 10^{-7} T^3 \quad (3.44)$$

onde: C_T^{GL} : condutividade térmica do glicerol (W/m.K).

Foram empregados valores constantes para a condutividade térmica do biodiesel e do metanol, sendo de 0,175 W/m.K (CASTRO et al., 2005) e 0,173 W/m.K (PERRY e GREEN, 2008), respectivamente.

Para o cálculo da capacidade calorífica do óleo, utilizou-se o método descrito por Morad et al., (2000), conforme:

$$C_p^{TG} = 1909,1 + 2,54 (T + 271,15) \quad (3.45)$$

onde: C_p^{TG} : capacidade calorífica do óleo (J/kg.K).

A capacidade calorífica do metanol foi calculada segundo JOVANOVIC et al., 2009:

$$\frac{1}{C_p^{\text{Me}}} = -1,42183 \times 10^{-2} + \frac{0,131040}{T} - \frac{1,54993 \times 10^3}{T^2} + 4,9451 \times 10^{-9} T \quad (3.46)$$

onde: C_p^{Me} : capacidade calorífica do metanol (J/kg.K).

Calculou-se a capacidade calorífica do biodiesel, utilizando a equação dada por Dzida e Prusakiewicz (2008):

$$C_p^{\text{Biod}} = 1111,1 + 2,9355 T \quad (3.47)$$

onde: C_p^{Biod} : capacidade calorífica do biodiesel (J/kg.K).

A capacidade calorífica do glicerol foi calculada de acordo com a documentação teórica de COMSOL Multiphysics 3.5 (2008):

$$C_p^{\text{GL}} = 502,69 + 6,4228 T \quad (3.48)$$

onde: C_p^{GL} : capacidade calorífica do glicerol (J/kg.K).

As propriedades condutividade térmica, capacidade calorífica, viscosidade dinâmica e densidade foram calculadas por meio de uma média ponderada entre as concentrações molares de cada componente presente na mistura, juntamente com os respectivas massas moleculares.

Nas simulações realizadas com meio poroso, foi considerada a densidade e a condutividade térmica do material constituinte do meio poroso. O valor dessas propriedades foi introduzido no cálculo da média ponderada para os componentes da reação. Considerou-se que o meio poroso era constituído de pérolas de vidro, logo as propriedades são referentes ao material silicato e foram obtidas da documentação teórica de COMSOL Multiphysics 3.5 (2008).

Para a densidade do silicato foi empregado o valor constante de $2,4 \times 10^3$ (kg/m³). Já para a condutividade térmica do mesmo foi considerada a equação:

$$C_T^{\text{Si}} = 3,6143 - 0,0288 T + 1,1981 \times 10^{-4} T^2 - 1,9062 \times 10^{-7} T^3 + 1,0530 \times 10^{-10} T^4 \quad (3.49)$$

onde: C_T^{Si} : condutividade térmica do silicato (W/m.K).

3.5 FENÔMENOS CONSIDERADOS NA SIMULAÇÃO

3.5.1 TRANSFERÊNCIA DE QUANTIDADE DE MOVIMENTO

Utilizou-se a equação de Brinkman para o estudo da transferência de quantidade de movimento, a qual descreve o fluxo em meio poroso. Este modelo matemático é uma extensão da Lei de Darcy, sendo este utilizado para modelar domínios com meio poroso e fluxo livre de forma justaposta.

Considerou-se que o fluxo é governado pela combinação da equação da continuidade e equação do balanço de momento, Equações 3.50 e 3.51.

$$\frac{\rho}{\varepsilon} \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \frac{\mathbf{u}}{\varepsilon} \right) = -P + \nabla \cdot \left[\frac{1}{\varepsilon} \left\{ \mu \left(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^{TP} \right) - \frac{2}{3} \mu (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbf{I} \right\} \right] - \left(\frac{\mu}{\kappa} + Q_m \right) \mathbf{u} + \mathbf{f} \quad (3.50)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon \rho) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = Q_m \quad (3.51)$$

Para fluxo incompressível, a densidade é constante, o que resulta em:

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = Q_m / \rho \quad (3.52)$$

Para subdomínios com fluxo livre, sem meio poroso, as Equações (3.50) e (3.51) se transformam na Equação de Navier-Stokes:

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = \nabla \cdot \left[-P \mathbf{I} + \mu \left(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^{TP} \right) - \frac{2}{3} \mu (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbf{I} \right] + \mathbf{f} \quad (3.53)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (3.54)$$

Para o caso em regime estacionário: $\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = 0$; $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$

onde: μ : viscosidade dinâmica (kg/m.s), \mathbf{u} : vetor velocidade (m/s), \mathbf{I} : vetor unitário; ρ : densidade do fluido (kg/m³), P : pressão (Pa), ε : porosidade, κ : permeabilidade no meio poroso (m²), Q_m : fonte de

massa (kg/s.m^3), f : termo de força ($\text{kg/m}^2.\text{s}^2$) e TP: operação de transposição.

O termo Q_m (fonte de massa) inclui quantidade de massa depositada ou criada no subdomínio, o qual, neste estudo, foi considerado nulo.

- *Condição inicial*: em $t = 0$, a pressão relativa e a velocidade são iguais a zero para qualquer ponto no interior do domínio, para ambos os estudos com mini reator e com aumento de escala.

No estudo incluindo o efeito da gravidade, o qual foi realizado somente no reator em escala industrial com entrada única dos reagentes, considerou-se velocidade inicial igual a zero no domínio, já para a pressão inicial considerou-se um perfil estático dado pela equação:

$$P(t=0) = \rho \cdot g \cdot (Rr - y) \quad (3.55)$$

onde: $P(t=0)$: pressão no tempo igual a zero (Pa); ρ : densidade média ($693,21 \text{ kg/m}^3$); g : aceleração da gravidade ($9,8 \text{ m/s}$); Rr : raio do reator em escala industrial ($0,11 \text{ m}$); y : eixo ao longo do raio do reator (m).

- *Condições de contorno*: Na entrada estipulou-se um valor de velocidade de injeção de fluido, sendo de $1,66 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ para o estudo com o mini reator, e de $4,63 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ para as simulações considerando o reator em escala industrial. Na saída impôs-se pressão igual a zero. Para as paredes, utilizou-se condição de velocidade igual a zero. Empregou-se perfil uniforme de velocidade na entrada do reator, pois foi considerado injeção misturada dos reagentes, simulando apenas o reator e desconsiderando o comportamento de equipamentos prévios ao mesmo.

Para o estudo onde foi avaliado o efeito da gravidade, empregaram-se as mesmas condições descritas no parágrafo anterior, exceto a condição de pressão na saída, para a qual se empregou a Equação 3.55, porém considerando a densidade variável com a temperatura e a concentração de cada componente ao longo da reação, em vez da densidade média constante.

3.5.2 TRANSFERÊNCIA DE MASSA

O modelo de convecção e difusão foi empregado para descrever a transferência de massa, o qual se baseia na Lei de Fick para descrever a componente difusiva. A equação do balanço de massa com reação química pode ser expressa por:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_i \nabla C_i) = R_i - u \nabla \cdot C_i \quad (3.56)$$

Para o caso de regime estacionário: $\frac{\partial C_i}{\partial t} = 0$

onde: C_i : concentração da espécie i (mol/m^3), R_i : taxa da reação para a espécie i ($\text{mol/m}^3 \cdot \text{s}$); D_i : coeficiente de dispersão (m^2/s), u : vetor velocidade (m/s).

- *Condição inicial*: Houve a necessidade de estipular uma pequena concentração inicial (da ordem de $0,1 \text{ mol/m}^3$) para os componentes, apesar do reator dar a partida vazio, pois ocorreram problemas de divergência do modelo quando empregada concentração nula.

- *Condições de contorno*: Na entrada estipularam-se valores para a concentração de metanol e triglicerídeo, os quais dependem do caso estudado, conforme a Tabela 3.5. Para os demais componentes considerou-se concentração igual a zero. Na saída do reator, admitiu-se fluxo convectivo. Nas paredes considerou-se condição de simetria ou isolamento.

Tabela 3.5 – Concentração de entrada dos reagentes.

Caso estudado	C_{TG} (mol/m^3)	C_{Me} (mol/m^3)
Mini reator - entrada única	867,41	4108,23
Escala industrial - entrada única	858,92	4301,34
Escala industrial - entradas separadas (injeção individual)	1040,95	24658,27
Escala industrial - entradas separadas (injeção misturada)	859,13	4302,37

Legenda: C_{TG} : concentração de triglicerídeo (mol/m^3);

C_{Me} : concentração de metanol (mol/m^3).

3.5.3 TRANSFERÊNCIA DE CALOR

Adotou-se o modelo de convecção e condução para o estudo da transferência de calor nas simulações do escoamento reacional. Considerando desprezível o aquecimento viscoso e a pressão de trabalho, o balanço diferencial de energia é dado por:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (-C_T \nabla T) = Q - \rho C_p \mathbf{u} \cdot \nabla T \quad (3.57)$$

Para o caso em regime estacionário: $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$

onde: ρ : densidade (kg/m^3), C_p : capacidade calorífica à pressão constante (J/kg.K), C_T : condutividade térmica (W/m.K), T : temperatura (K), Q : fonte de calor (W/m^3), \mathbf{u} : vetor velocidade (m/s).

- *Condição inicial*: em $t = 0$, a temperatura é a mesma da reação, podendo ser de 293,15 K; 313,15 K ou 333,15 K, dependendo do caso estudado.

- *Condições de contorno*: Na entrada estipulou-se a temperatura dos reagentes como sendo a mesma da reação, variando para cada caso estudado. Na saída, adotou-se fluxo convectivo. Já para as paredes, nas simulações empregando reator encamisado, considerou-se a mesma temperatura da reação, variando para cada caso estudado.

Para a análise do efeito térmico nas paredes, adotou-se fluxo convectivo de calor nas mesmas, conforme Equação 3.26 (Item 3.2.4.2).

3.6 MALHA

A geração da malha é uma etapa importante no processo de simulação em plataforma multifísica. A exatidão dos cálculos e o tempo de resolução dos modelos dependem em grande parte da forma e qualidade da malha.

Com o objetivo de encontrar a malha mais adequada para a resolução do sistema, foram realizadas simulações, com o mini reator, considerando diferentes formas de construção de malha e de elementos. Observou-se que considerando elementos tetraédricos construída na

forma padrão, apresentava resultados semelhantes aos demais. Logo, foram testadas diferentes qualidades de malha, considerando apenas elementos tetraédricos.

A Tabela 3.6 apresenta os valores dos erros com relação ao fluxo de entrada de reagentes e o tempo de simulação para cada malha testada. Já a Figura 3.8 apresenta o fluxo molar de biodiesel ao longo do eixo central do reator para simulações empregando diferentes tipos de malhas. Verificou-se que ao reduzir a qualidade da malha, a quantidade de reagentes injetados reduziu com relação ao estipulado como condição de entrada.

Tabela 3.6 – Resultado do estudo de adequação de malha.

Qualidade de malha	Número de elementos	Erro no fluxo de entrada de reagentes (%)	Tempo de simulação (s)
Extremamente fina	11.312	1,3	1323
Extra fina	3.257	2,1	350
Fina	741	4,6	100
Normal	425	8,17	71
Grosseira	329	7,8	61
Extra grosseira	177	16,0	40
Extremamente grosseira	72	16,0	28

Verifica-se pela Figura 3.8, juntamente com o valor do erro no fluxo de entrada de reagentes apresentado na Tabela 3.6, que ao reduzir a qualidade da malha de “extremamente fina” para “fina” não houve um decréscimo acentuado no fluxo molar de biodiesel, porém, ao reduzir para qualidade “normal” o decréscimo no fluxo molar foi significativo.

Por outro lado, analisando todos os tipos de malhas testadas, a redução do número de elementos da malha implica em uma considerável queda no tempo de simulação, mas também um aumento no erro e diminuição do fluxo molar de biodiesel.

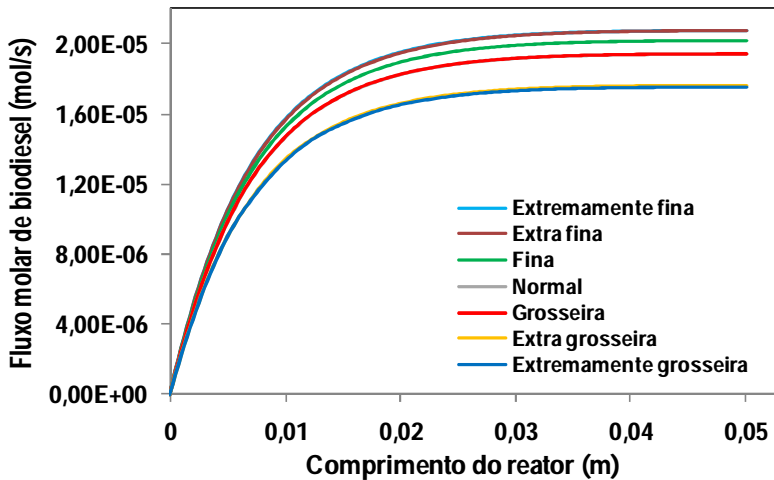


Figura 3.8 – Fluxo molar de biodiesel ao longo do eixo central do reator para simulações empregando diferentes qualidades de malha.

Portanto, apesar de exigir um tempo superior de simulação, foi empregada em todos os estudos realizados a malha do tipo “extremamente fina”, pois esta apresentou o menor erro e tempo de simulação viável de ser realizado com o *hardware* disponível (Intel Core i7 com 8 Gb de RAM).

3.6.1 MALHA GERADA PARA O REATOR EM ESCALA LABORATORIAL

A Figura 3.9 representa a malha gerada para o mini reator, sendo esta composta de 11312 elementos tetraédricos e 184484 graus de liberdade representando o domínio fluidodinâmico do reator.

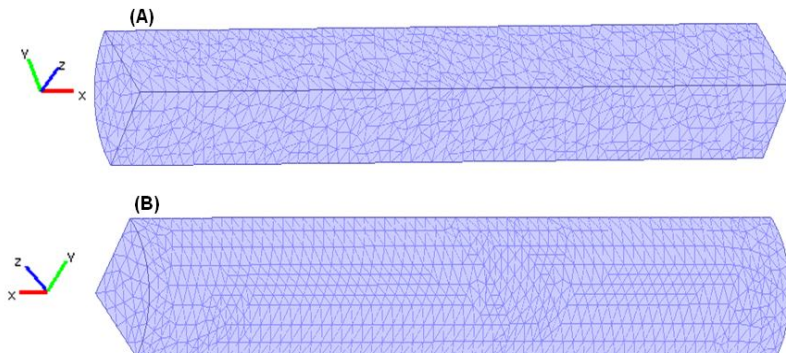


Figura 3.9 – Malha tetraédrica para o mini reator. (A) Vista do interior do reator. (B) Vista da parede externa do reator.

Para a geração da malha utilizaram-se os seguintes parâmetros. Tais parâmetros caracterizam a malha padrão “Extremamente Fina”.

- Fator de escala para o tamanho máximo do elemento de 0,2. Sendo o valor padrão igual a 1, para o qual quanto menor o valor maior o refinamento da malha.

- Taxa de crescimento do elemento de 1,3. Este parâmetro determina a taxa máxima que o tamanho do elemento pode aumentar, a partir de uma região com elementos pequenos para uma com elementos maiores. Este deve ser maior ou igual a 1, sendo o padrão de 1,5.

- Fator de curvatura da malha de 0,2. O valor padrão é de 0,6; sendo que quanto menor, mais fina a malha ao longo das fronteiras curvas.

- Fator de corte da curvatura da malha de 0,001. Este parâmetro evita a geração de muitos elementos em torno de pequenas regiões curvas da geometria, sendo o valor padrão de 0,03. Para um maior refinamento da malha, deve-se diminuir o valor deste parâmetro.

- Resolução de regiões estreitas de 1. Este parâmetro controla o número de camadas de elementos que serão criados em regiões estreitas da geometria. Quanto maior o valor, maior o refinamento da malha.

3.6.2 MALHA GERADA PARA O REATOR EM ESCALA INDUSTRIAL

Para o estudo do reator em escala industrial com apenas uma entrada de reagentes, empregou-se uma malha em três dimensões,

composta de 22560 elementos tetraédricos e 52679 graus de liberdade (Figura 3.10).

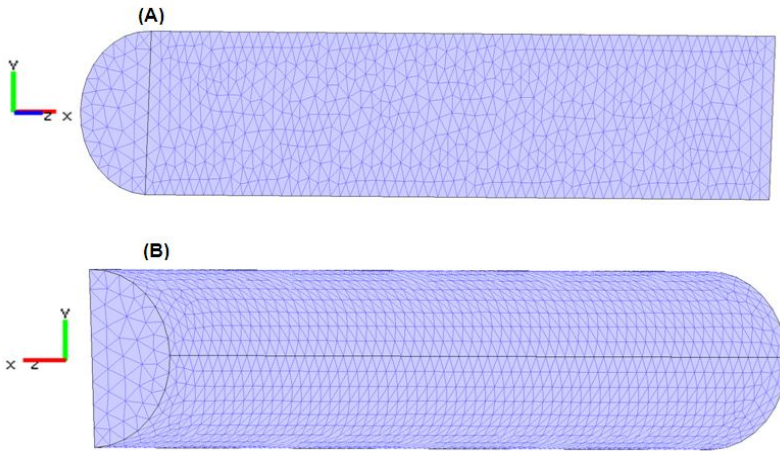


Figura 3.10 – Malha tetraédrica para o reator em escala industrial (entrada única). (A) Vista do interior do reator. (B) Vista da parede externa do reator.

Nas simulações do estudo em escala industrial e entradas separadas dos reagentes, empregou-se uma malha composta de 34155 elementos tetraédricos e 81664 graus de liberdade (Figura 3.11).

Para a geração da malha, no estudo em escala industrial, utilizaram-se os parâmetros descritos a seguir, caracterizando a malha padrão “Extremamente Fina”: fator de escala para o tamanho máximo do elemento de 0,2; taxa de crescimento do elemento de 1,3; fator de curvatura da malha de 0,2; fator de corte da curvatura da malha de 0,001; e resolução de regiões estreitas de 1.

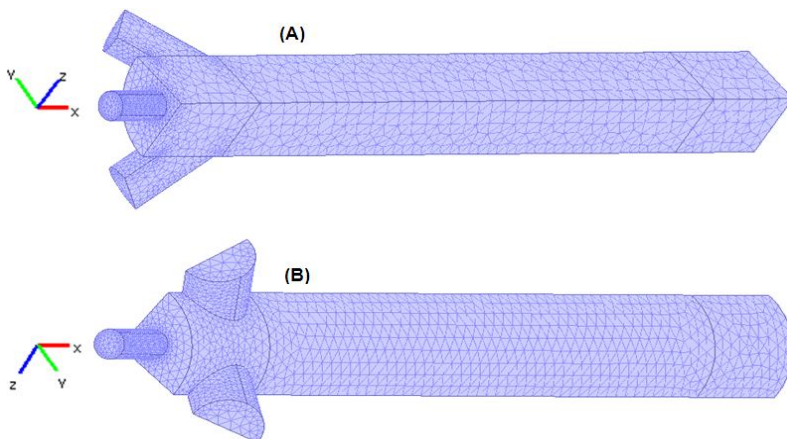


Figura 3.11 – Malha tetraédrica para o reator em escala industrial (entradas separadas). (A) Vista do interior do reator. (B) Vista da parede externa do reator.

3.7 MÉTODOS DE RESOLUÇÃO DOS MODELOS MATEMÁTICOS

Utilizou-se para todas as simulações realizadas neste trabalho, em regime transiente, o solver Dependente do Tempo Segregado, passo de 1 segundo e tolerância de 10^{-3} . Para os casos realizados em regime estacionário, empregou-se o solver Estacionário Segregado.

Os solvers Dependente do Tempo Segregado e Estacionário Segregado são empregados para encontrar a solução de problemas lineares e não lineares, sendo que as etapas da solução são divididas em sub-etapas. Estes solvers permitem escolher um sistema linear para a resolução de cada etapa, independentemente das outras que serão calculadas. Além disso, permite economia de memória. Neste trabalho utilizamos três etapas, de forma desacoplada: 1º: transferência de quantidade de movimento, 2º: transferência de calor e 3º: transferência de massa.

Para as simulações empregando o mini reator (Item 3.2.1), empregou-se o método de resolução de sistema linear *Direct Pardiso* para todos os modelos estudados.

O Método *Direct Pardiso* resolve o sistema linear por eliminação de Gauss. Este permite resolver de modo eficiente sistemas simétricos e

não simétricos, sendo mais rápido que métodos iterativos, na maioria dos casos.

Como método de estabilização, empregou-se o Método dos Mínimos Quadrados de Galerkin.

Nas simulações empregando o mini reator, a configuração dos elementos (polinômio interpolador) nos modelos de transferência de calor e massa foi de Lagrange quadrático. Já para o modelo de transferência de quantidade de movimento a configuração dos elementos foi de Lagrange P_2P_1 , sendo de segunda ordem para a velocidade e linear para pressão.

Para as simulações em escala industrial, utilizou-se o mesmo método de resolução do sistema linear e de estabilização empregado nas simulações com mini reator. A configuração dos elementos para todos os modelos estudados nestes casos foi de Lagrange linear.

CAPÍTULO IV RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados das simulações do escoamento reativo para a produção de biodiesel empregando o método de elementos finitos, nas quais foram considerados os modelos de transferência de massa, calor e quantidade de movimento. Empregou-se a proporção molar de metanol e óleo de colza de 1:5 (óleo : álcool), considerando um modelo cinético completo, incluindo as reações diretas e reversas. O estudo foi realizado considerando o reator tubular em escala laboratorial e industrial.

4.1 SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM REATOR TUBULAR

Com relação ao comportamento fluidodinâmico do escoamento reacional, pode-se constatar a partir das Figuras 4.1 e 4.2, que a velocidade resultante ao longo do raio varia continuamente segundo um perfil parabólico, característica do modelo onde a velocidade na parede é nula, crescendo a partir daí sob a influência das forças cisalhantes no meio fluido até um valor máximo no eixo central. No eixo central, a velocidade de entrada é de $1,66 \times 10^{-4}$ m/s, aumenta ao longo do comprimento de entrada, atingindo o valor máximo de $3,22 \times 10^{-4}$ m/s, como pode ser verificado pela Figura 4.3.

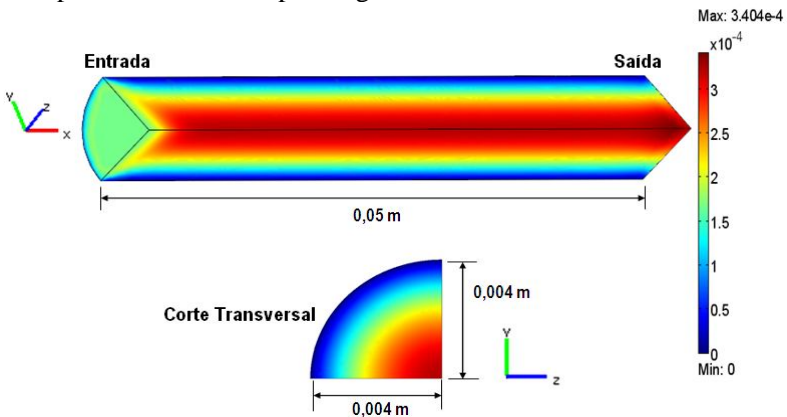


Figura 4.1 - Distribuição de velocidades (m/s) ao longo do reator.

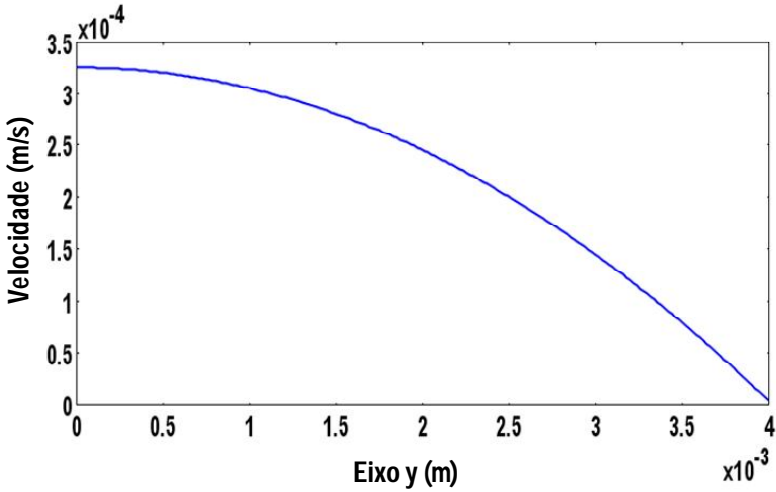


Figura 4.2 – Perfil de velocidade ao longo do eixo y (em $x=0,025$).

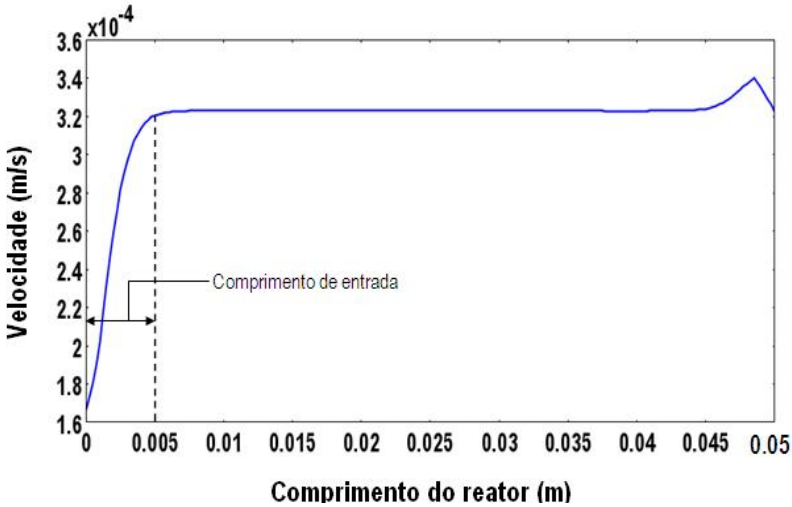


Figura 4.3 – Perfil de velocidade ao longo do eixo central do reator.

Verifica-se que na porção de saída do reator, o perfil de velocidade apresenta uma perturbação, com um pico de valor máximo de $3,4 \times 10^{-4}$ m/s e decrescendo em seguida. Isso se deve à condição de

saída do reator (pressão igual a zero, com relação à 1 atm de referência), imposta nas condições de contorno do modelo.

Optou-se pela representação gráfica ao longo do eixo central para analisar o mini reator devido ao fato deste apresentar comportamento de mistura perfeita, conforme discussão apresentada na seqüência deste capítulo.

Quanto à pressão, também ao longo do eixo central verificou-se como era de se esperar um decréscimo desta ao longo do comprimento do reator, sendo máxima na entrada e mínima na saída.

No que se refere à temperatura, não houve variação significativa ao longo do reator, devido ao fato dos reagentes serem injetados na temperatura de 333,15 K e as paredes mantidas no mesmo valor. Além disso, a entalpia de reação considerada ($\Delta H_r = -172400 \text{ J/mol}$) não produziu nenhuma elevação sensível de temperatura no sistema.

A Figura 4.4 apresenta os perfis de concentração ao longo do reator de todos os componentes envolvidos na reação. Para melhor visualização, o eixo das ordenadas foi apresentado em escala logarítmica. Tais perfis foram obtidos no tempo de 600 segundos, tempo no qual o sistema atingiu o estado estacionário.

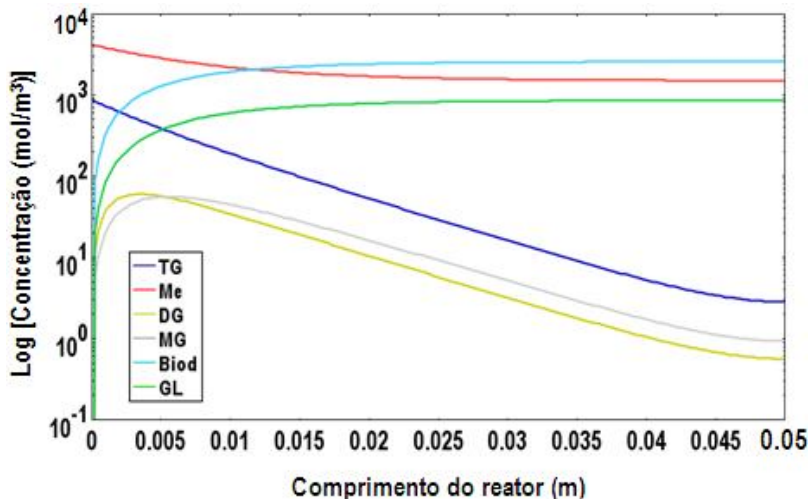


Figura 4.4 - Perfis estacionários de concentração dos produtos e reagentes ao longo do reator.

Legenda: TG: triglicerídeo, Me: metanol, DG: diglicerídeo, MG: monoglicerídeo, Biod: biodiesel, GL: glicerol.

Verificou-se que a reação de transesterificação com óleo de colza e metanol é muito rápida, atingindo altas conversões (97%) em apenas 5 minutos. Este desempenho decorre ao menos em parte devido ao fato dos reagentes terem sido injetados misturados, o que torna o contato entre os reagentes ideal.

A distribuição de concentração do óleo, para o tempo de residência de 600 segundos, pode ser observada na Figura 4.5A, onde o mesmo é praticamente consumido em sua totalidade, restando apenas um resíduo de $2,88 \text{ mol/m}^3$ na saída do reator.

Com relação ao metanol, este também foi rapidamente consumido, restando na saída do reator uma concentração de $1482,50 \text{ mol/m}^3$ (Figura 4.5B), resultado do excesso injetado no reator mais o que não foi convertido ao longo da reação.

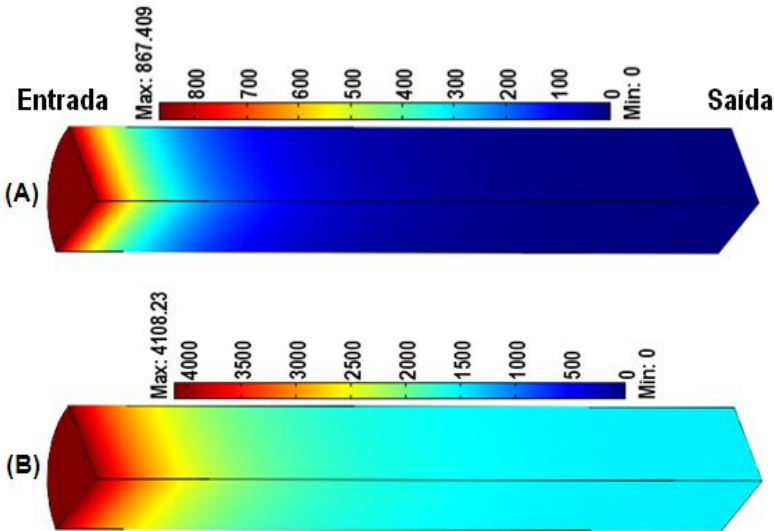


Figura 4.5 – Distribuição da concentração (mol/m^3) ao longo do reator.
(A) Triglicerídeo. (B) Metanol.

Com relação à produção dos produtos intermediários, a formação de diglicerídeos ocorre na porção de entrada do reator (Figura 4.6A), atingindo a concentração máxima de $59,75 \text{ mol/m}^3$, sendo praticamente todo convertido em monoglicerídeo, restando na saída do reator uma concentração de $0,57 \text{ mol/m}^3$.

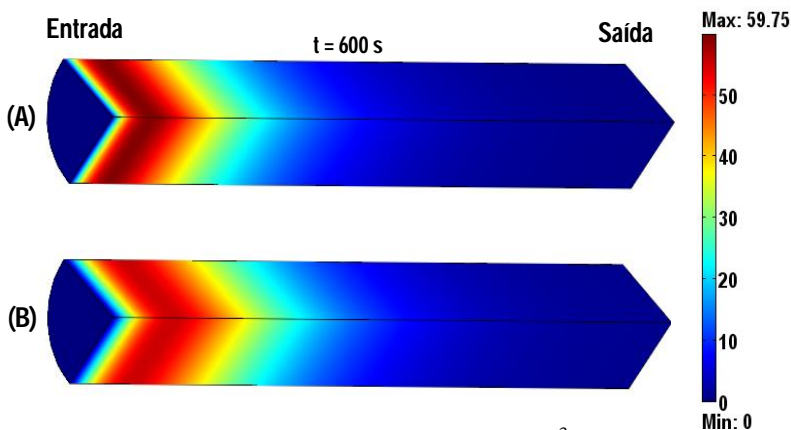


Figura 4.6 - Distribuição da concentração (mol/m^3) ao longo do reator. (A) Diglicerídeo. (B) Monoglicerídeo.

Já a produção de monoglicerídeo (Figura 4.6B) apresenta um comportamento semelhante ao diglicerídeo, com formação na seção inicial do reator. A concentração máxima atingida foi de $55,44 \text{ mol/m}^3$, restando $0,94 \text{ mol/m}^3$ na saída do reator.

A Figura 4.7 mostra a distribuição de concentração de biodiesel ao longo do reator para diferentes tempos de residência. Tais valores de concentração também são apresentados na Figura 4.8 ao longo do eixo central do reator.

No tempo de 30 segundos ocorre a formação inicial de biodiesel, logo na porção de entrada do reator. O perfil de biodiesel se estende a medida que a reação de transesterificação evolui. No tempo de residência de 300 segundos, a concentração de biodiesel atinge $2532,7 \text{ mol/m}^3$ na saída do reator, porém, o estado estacionário é alcançado somente aos 600 segundos, quando a concentração de biodiesel obtida na saída atinge $2591,18 \text{ mol/m}^3$. Tal resultado representa uma conversão de 99,44%.

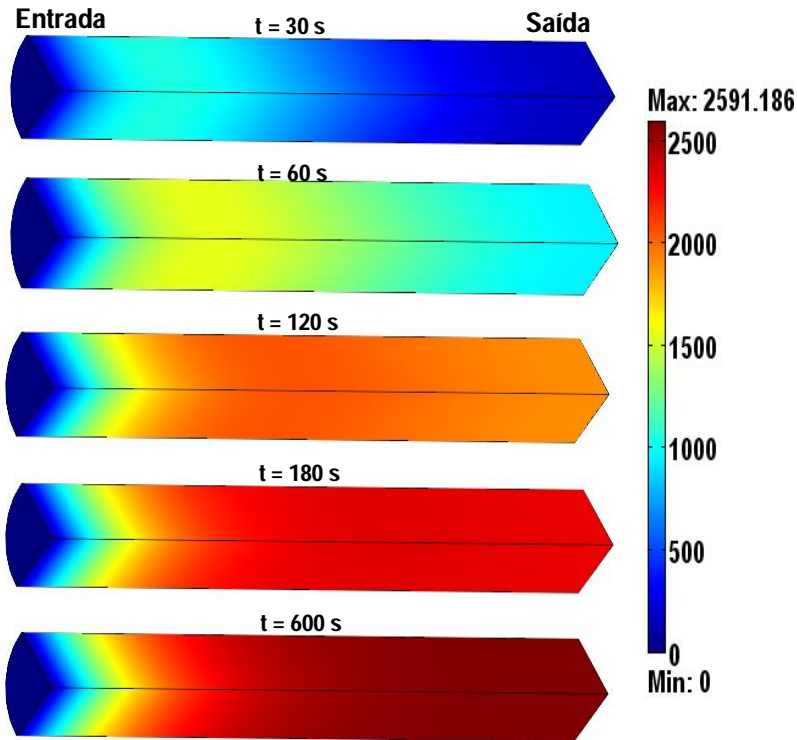


Figura 4.7 - Distribuição da concentração de biodiesel (mol/m^3) ao longo do reator, para diferentes tempos de simulação.

A simulação para a produção de biodiesel também foi realizada empregando o solver estacionário. Na Figura 4.8 mostram-se os valores de concentração de biodiesel ao longo do reator para diferentes tempos de residência, juntamente com a concentração obtida na simulação em regime estacionário (linha preta pontilhada da Figura 4.8). Verificou-se que o resultado da simulação no estado estacionário foi muito próximo daqueles gerados em regime transiente ao atingir o estado permanente, com diferença de 0,02% na concentração de biodiesel ao final da reação.

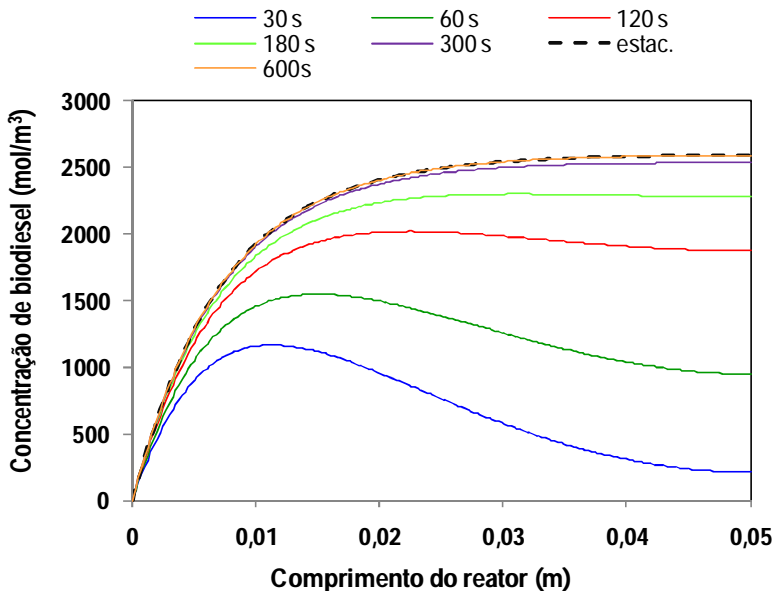


Figura 4.8 – Concentração de biodiesel ao longo do eixo central do reator.

Apesar de apresentar resultados muito semelhantes, a simulação em estado estacionário permite uma grande economia de tempo de simulação, sendo que 27 minutos foram necessários para a finalização da simulação em regime transiente; já em regime estacionário, foram necessários apenas 6 minutos de simulação. Porém, para melhor visualização do comportamento da reação faz-se necessário o emprego do solver transiente, o qual permite a análise dos diferentes fenômenos ocorridos ao longo do tempo.

Com relação à formação de glicerol (Figura 4.9), este apresenta um comportamento semelhante à formação de biodiesel. A concentração máxima de glicerol obtida na saída do reator foi de $862,94 \text{ mol/m}^3$, mantendo a relação estequiométrica entre os produtos finais de 1:3 (glicerol:biodiesel).

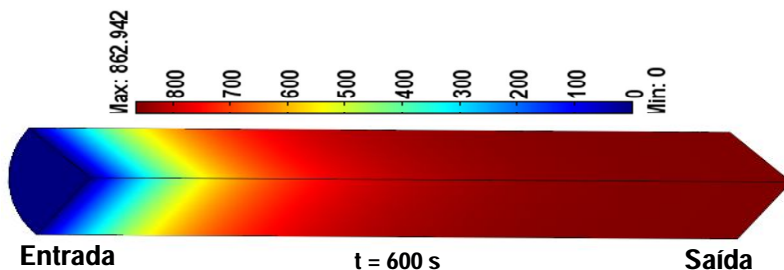


Figura 4.9 - Distribuição da concentração de glicerol (mol/m^3) ao longo do reator.

Com relação aos erros observados na obtenção das soluções dos modelos, foram da ordem de 10^{-5} para a transferência de quantidade de movimento, 10^{-13} para a transferência de calor, e finalmente de 10^{-7} para transferência de massa. Já o erro para o balanço global de massa foi de 1,30%.

4.1.1 COMPORTAMENTO TEÓRICO DO REATOR EM ESCALA LABORATORIAL (MINI REATOR)

Segundo Levenspiel (1999), o coeficiente de dispersão (D) caracteriza o grau de mistura no interior do reator. Este parâmetro foi estimado para a realização das simulações, sendo o valor encontrado de $1 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$. Esta estimativa teve como critério a validação dos resultados simulados com valores experimentais, a qual será discutida no tópico seguinte deste capítulo.

Como apresentado no Item 3.5.2, a difusão mássica depende do produto do coeficiente de dispersão pelo gradiente de concentração ao longo do reator, juntamente com a taxa da reação. Já a contribuição convectiva para o balanço de massa, depende do produto da velocidade de escoamento pelo gradiente de concentração.

Observa-se que o fluxo difusivo para o triglicerídeo (Figura 4.10B) e metanol (Figura 4.11B) é superior em praticamente uma ordem de grandeza ao fluxo convectivo (Figura 4.10A e Figura 4.11A). Comportamento semelhante também foi observado para os demais componentes. Isto pode ser explicado pelo número de dispersão (N_D), representado pela Equação 4.1, sendo este o inverso do número de Peclet mássico (N_{Pe}), o qual fornece a razão entre as contribuições dos

mecanismos de transportes por convecção e por difusão no sistema (Levenspiel, 1999).

$$N_D = \frac{1}{N_{Pe}} = \frac{D}{v L} \left(\frac{\text{velocidade de transporte por difusão}}{\text{velocidade de transporte por convecção}} \right) \quad (4.1)$$

sendo que quando:

$N_D \rightarrow 0$ ($<0,01$) Transporte governado pelo mecanismo da convecção.

$N_D \rightarrow \infty$ ($>0,01$) Transporte governado pelo mecanismo da difusão.

para o presente caso: $D=1 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ (coeficiente de dispersão estimado); $v=1,66 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ (velocidade de injeção); $L=0,05 \text{ m}$ (comprimento do reator).

Sendo assim, o número de dispersão (N_D) calculado na entrada foi de 1,20, chegando a 0,62 no eixo central do reator quando o escoamento é totalmente desenvolvido. Por apresentar valores muito superiores à 0,01, considera-se que o escoamento é governado pelo transporte difusivo.

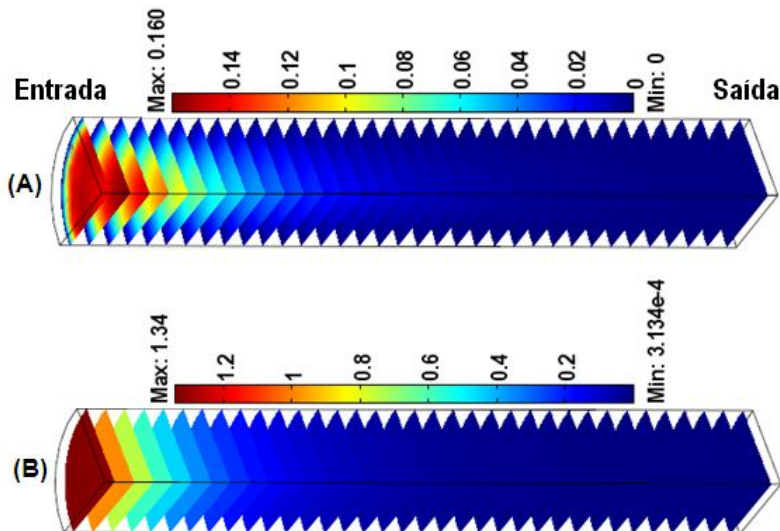


Figura 4.10 – (A) Fluxo convectivo para o triglicerídeo ($\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}$). (B) Fluxo difusivo para o triglicerídeo ($\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}$).

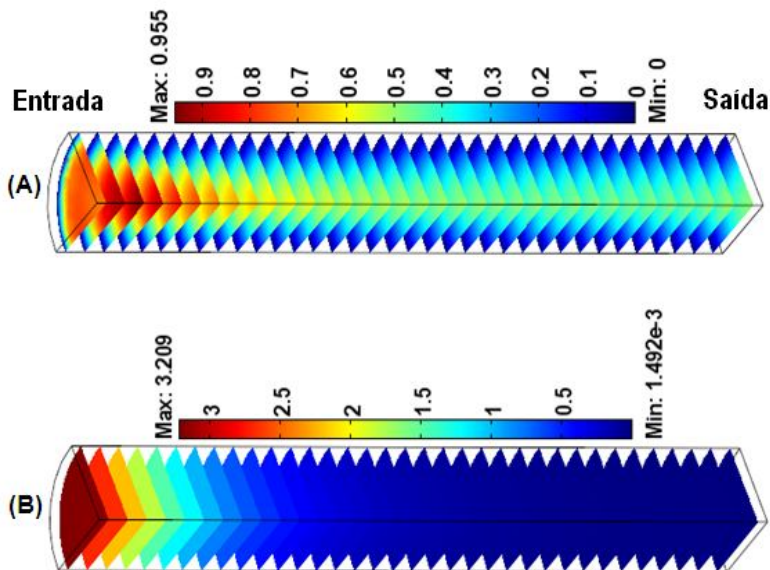


Figura 4.11 – (A) Fluxo convectivo para o metanol ($\text{mol}/\text{m}^2.\text{s}$). (B) Fluxo difusivo para o metanol ($\text{mol}/\text{m}^2.\text{s}$).

Segundo Geankoplis (1998), para um tubo circular reto, o escoamento é considerado laminar caso o número de Reynolds seja menor que 2100; se o valor for superior a 4000, o fluxo é turbulento. Tendo em vista que:

$$N_{\text{Re}} = \frac{\rho v d}{\mu} \quad (4.2)$$

onde: $\rho=693,20 \text{ kg}/\text{m}^3$ (densidade média entre os componentes, ponderada pelas massas moleculares); $v=1,66 \times 10^{-4} \text{ m}/\text{s}$ (velocidade de injeção); $d=0,008 \text{ m}$ (diâmetro do reator); $\mu= 0,0202 \text{ Pa.s}$ (viscosidade média entre os componentes, ponderada pelas massas moleculares). O número de Reynolds (N_{Re}), baseado na velocidade de injeção, para o sistema em estudo é de 0,0456.

Verifica-se que para o triglicerídeo (Figura 4.10A) assim como para o metanol (Figura 4.11A) o fluxo convectivo fica mais evidente em direção ao eixo central do reator. Este comportamento também foi observado para todos os componentes. Isto se deve a distribuição de velocidade no interior do reator, a qual apresenta perfil parabólico ao

longo do eixo central deste, conforme discussão apresentada anteriormente (Figura 4.2).

Com base no número de dispersão (N_D), também pode-se analisar quanto o mini reator se desvia do comportamento de um reator *Plug Flow*. Se o número de dispersão for inferior à 0,01, o reator é governado pelo transporte convectivo, como mencionado acima, e pode ser considerado *Plug Flow*. Ao contrário, caso o número de dispersão seja superior à 0,01, o reator é governado pelo transporte difusivo e assim pode ser definido como perfeitamente misturado, segundo Levenspiel (1999).

O comportamento do reator estudado pode ser analisado por meio de curvas de *breakthrough* como aquelas apresentadas na Figura 4.12, a qual apresenta a concentração adimensionalizada de traçador (C/C_0) em função do tempo adimensional (t/t_r). Sendo: C: concentração final de traçador analisada na saída do reator (mol/m^3), C_0 : concentração inicial de traçador injetada (mol/m^3), t: tempo (s) e t_r : tempo de residência (s). O número de dispersão é calculado com base na velocidade de injeção ($1,66 \times 10^{-4}$ m/s).

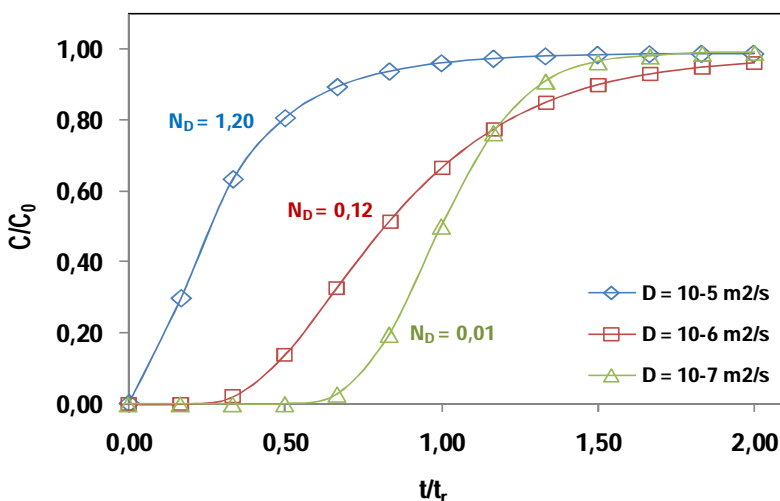


Figura 4.12 – Curva de concentração de traçador ao longo do tempo obtida para diferentes valores de coeficiente de dispersão (m^2/s).

Para a construção da Figura 4.12, realizaram-se simulações com uma injeção constante de traçador à velocidade $1,66 \times 10^{-4}$ m/s e concentração de 1000 mol/m^3 , considerando diferentes coeficientes de

dispersão ($D=10^{-5}$, $D=10^{-6}$ e $D=10^{-7}$ m²/s). Avaliou-se a concentração do traçador na saída do reator em diferentes tempos de residência.

Para um reator com comportamento de *Plug Flow*, a curva de *breakthrough* deve ser simétrica, passando pelo ponto $t/t_r=1$; $C/C_0=0,5$, segundo uma sigmóide. Esse comportamento pode ser verificado na curva obtida para $D=10^{-7}$ m²/s, para a qual o número de dispersão é de 0,01. Neste caso, no tempo de residência de 300 segundos ($t/t_r=1$), passou pelo reator praticamente a metade de toda a massa de traçador injetada no reator.

Para o caso do reator estudado (simulado com $D=10^{-5}$ m²/s), a curva característica é representada em azul na Figura 4.12, tendo um número de dispersão de 1,20. Neste caso, praticamente toda a massa de traçador injetada passou pelo reator no tempo de residência de 300 segundos. Portanto, isto mostra que o mini reator estudado apresenta um grande desvio com relação ao comportamento ideal de um *Plug Flow*, se comportando como um reator perfeitamente misturado.

4.1.2 VALIDAÇÃO DO ESTUDO DE SIMULAÇÃO

Como forma de validação dos dados simulados, compararam-se tais resultados aos dados obtidos experimentalmente por Gunvachai et al., (2007), em um reator tubular contínuo a temperatura de 333,15 K. As concentrações de biodiesel obtidas na saída do reator (simuladas e experimentais) em função do tempo de residência são apresentadas na Figura 4.13. Os dados simulados e experimentais foram obtidos nos tempos de residência de 30, 60, 120, 180 e 300 segundos.

Conforme Gunvachai et al., (2007), com relação aos dados experimentais, inicialmente a mistura reacional se separou em três fases: a de topo contendo metanol, a intermediária contendo óleo e uma pequena camada de glicerol ao fundo. Com o aumento do tempo de residência, um sistema de duas fases de biodiesel e glicerol se formou, correspondendo ao aumento súbito na concentração de ésteres observado na Figura 4.13 (curva azul). Após alcançar o valor máximo, a concentração de biodiesel decresce, devido ao fato de pequenas quantidades de biodiesel se dissolverem na fase do glicerol. Isto é possível devido ao elevado estado de energia em altas temperaturas, no qual as moléculas de biodiesel têm a tendência de se dissolverem na fase do glicerol.

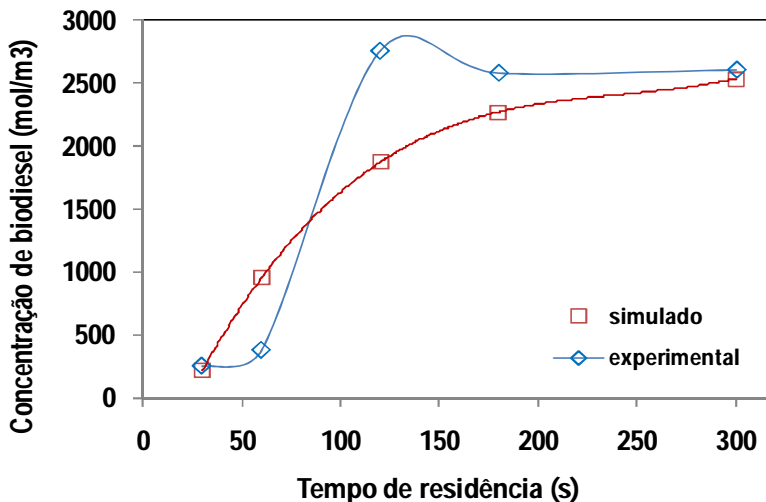


Figura 4.13 – Concentração de biodiesel na saída do reator em função do tempo de reação (dados simulados e experimentais).

Pode-se verificar pela Figura 4.13, que os valores de concentração encontrados na simulação são compatíveis com os dados experimentais, porém, como o modelo empregado é monofásico, este não reproduz o comportamento de separação entre fases observado experimentalmente. Para isto, seria necessário o emprego de um modelo de escoamento reativo multifásico com miscibilidade parcial. Tal abordagem com os demais fenômenos envolvidos está no momento fora do alcance do *software* utilizado neste trabalho. Assim, o modelo desenvolvido apresentou um comportamento cinético com tendência mais suave, ou seja, sem apresentar uma mudança brusca na conversão ao longo da reação. Porém, os valores finais de conversão (no tempo de 300 segundos), simulado e experimental, são muito próximos, sendo o erro observado de 2,58% com relação ao valor experimental.

Com o objetivo de testar o modelo para diferentes temperaturas, foram realizadas simulações com o mini reator, conforme Item 3.2.1, para 293,15 K e 313,15 K, além da temperatura previamente considerada.

Compararam-se os valores simulados de concentração de biodiesel obtidos ao final da reação, com dados experimentais obtidos por Gunvachai et al., (2007) para um reator batelada, considerando a concentração máxima de biodiesel obtida experimentalmente. Tais resultados foram considerados devido à escassez de dados na literatura

para reator tubular em diferentes temperaturas. Os experimentos foram realizados empregando uma proporção molar de óleo de colza e metanol de 1:5 na presença de hidróxido de sódio (5% em massa de metanol), em um reator batelada de $1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ de volume, com jaqueta térmica, sob agitação constante de 500 rpm. O volume de reagentes foi de $6 \times 10^{-4} \text{ m}^3$.

A Figura 4.14 mostra a comparação entre a concentração de biodiesel obtida do reator batelada experimental (Gunvachai et al., 2007) e teórico, juntamente com o reator tubular simulado.

Pode-se observar que para tempos de residência superiores a 250 segundos, o comportamento do reator batelada experimental (Gunvachai et al., 2007) se aproxima do tubular simulado. Devido a este comportamento, a validação do modelo em diferentes temperaturas, foi procedida apenas com os valores finais de concentração de biodiesel obtidos do reator batelada experimental.

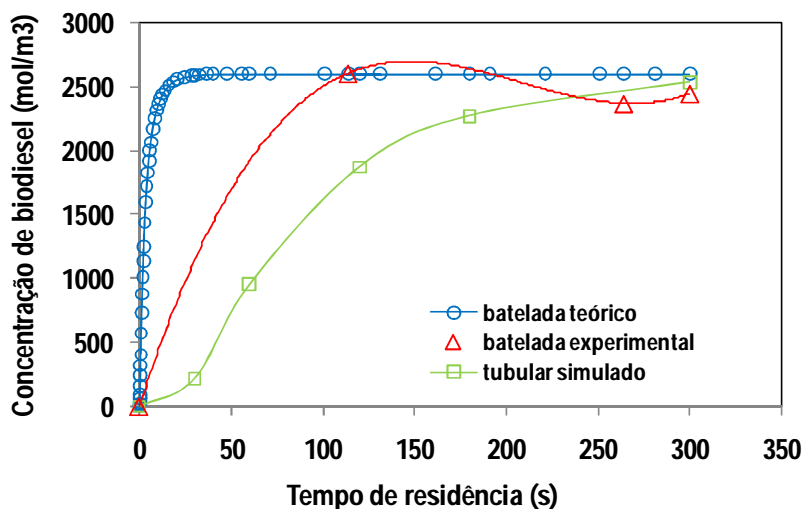


Figura 4.14 – Concentração de biodiesel em função do tempo de residência calculada para os reatores tubular e batelada (experimental e teórico).

A Figura 4.15 mostra valores de concentração de biodiesel ao longo do tempo de reação, para diferentes temperaturas (293,15 K; 313,15 K e 333,15 K). Os pontos vazados (\diamond \square Δ) localizados ao longo das curvas representam os pontos simulados. Já os pontos cheios (\blacklozenge \blacksquare \blacktriangle) localizados no final das curvas, representam os valores máximos de

concentração de biodiesel obtidos experimentalmente para cada temperatura, em reator batelada.

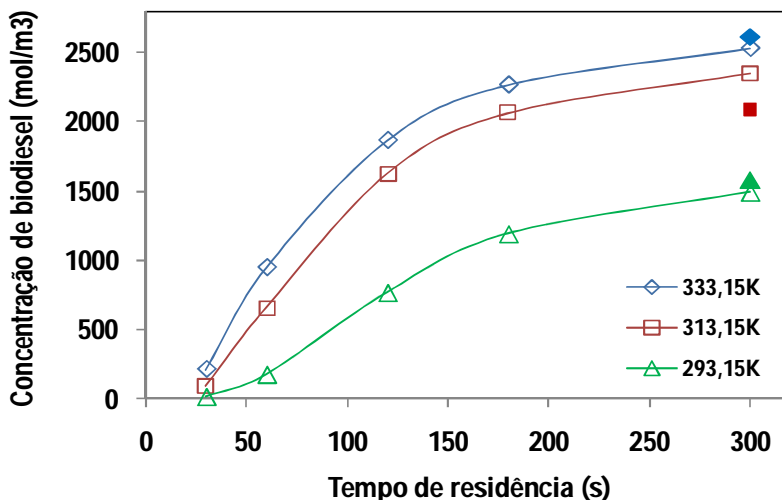


Figura 4.15 – Concentração de biodiesel em função do tempo de reação para o mini reator tubular sob diferentes temperaturas, juntamente com valores obtidos experimentalmente de um reator batelada.

A Tabela 4.1 compara os valores finais de conversão em biodiesel obtidos na simulação e experimentalmente, juntamente com o erro observado para cada temperatura.

Tabela 4.1 – Valores de conversão em biodiesel simulado e experimental.

Temperatura (K)	Conversão final (simulado) (%)	Conversão (experimental) (%)	Erro com relação ao experimental (%)
293,15	57,23	60,60	- 5,56
313,15	90,37	80,00	+ 12,95
333,15	97,20	100,00	- 2,79

Verifica-se, com base na Figura 4.14 e Tabela 4.1, que o erro entre as conversões de biodiesel obtidas experimentalmente e pela simulação foi maior na temperatura média de reação (313,15 K). Porém,

pode-se observar uma aproximação razoável entre os valores simulados e experimentais.

Deve-se salientar, que o comportamento do sistema para a produção de biodiesel depende dos parâmetros cinéticos adotados. Nestas simulações, esses parâmetros foram obtidos do trabalho desenvolvido por Noureddini e Zhu (1997), os quais realizaram a transesterificação do óleo de soja com metanol na proporção molar de 1:6, respectivamente.

A Figura 4.16 apresenta a comparação entre a concentração de biodiesel obtida da simulação com o mini reator tubular (volume de $2,52 \times 10^{-6} \text{ m}^3$), juntamente com as curvas de concentração do batelada teórico (volume de $6 \times 10^{-4} \text{ m}^3$) e CSTR teórico (volume de $2,52 \times 10^{-6} \text{ m}^3$), considerando o mesmo tempo de residência. Para o cálculo do batelada teórico empregaram-se os dados experimentais do reator batelada obtidos de Gunvachai et al., (2007). Já o CSTR teórico foi calculado com base nos dados do reator tubular, também empregados na simulação do mini reator. As curvas de concentração calculadas para os reatores teóricos foram obtidas por meio do *software* COMSOL Reaction Engineering Lab – versão 1.5.

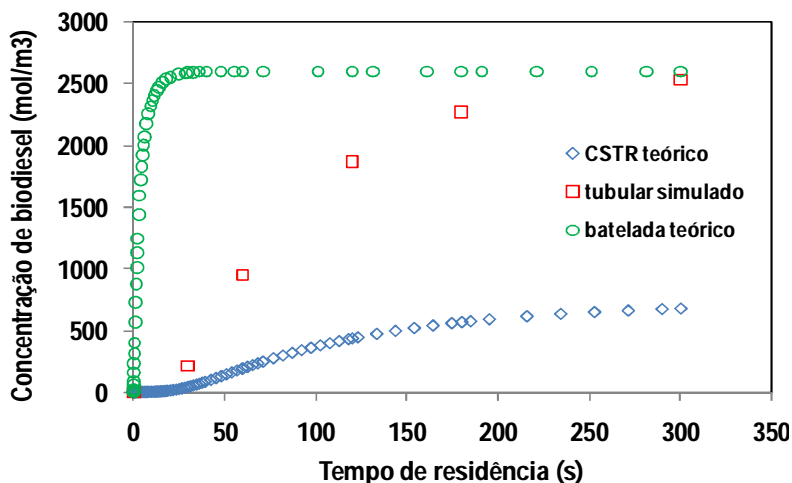


Figura 4.16 – Concentração de biodiesel em função do tempo de residência calculada para diferentes reatores.

Verifica-se que o reator tubular, apesar de se comportar como um reator CSTR (Item 4.1.1), possui um grande desvio com relação ao CSTR teórico de mesmo volume, indicando que o seu efeito de mistura não é ideal. Também pode ser observado que o CSTR teórico permite a obtenção de uma conversão 73% menor quando comparado com o reator tubular de mesmo volume. Como previsto, este resultado mostra que para pequenos volumes de reação o reator tubular é indicado para a obtenção de elevadas conversões.

Entretanto, ao se comparar o reator tubular com o reator batelada teórico de volume 238 vezes superior, verifica-se que este último atinge a conversão de equilíbrio em cerca de 40 segundos de reação.

Para as simulações de validação, as ordens dos erros observados para a convergência dos modelos na simulação são apresentados na Tabela 4.2, juntamente com o erro para o balanço global de massa.

Tabela 4.2 – Erros observados para a convergência dos modelos.

Temperatura (K)	293,15	313,15	333,15
Transferência de quantidade de movimento	10^{-3}	10^{-3}	10^{-5}
Transferência de calor	10^{-5}	10^{-8}	10^{-9}
Transferência de massa	10^{-5}	10^{-3}	10^{-7}
Balanço global de massa	2,6%	2,5%	3,4%

4.1.3 EMPREGO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS VARIÁVEIS

Para todas as simulações realizadas neste estudo, foram empregados modelos de propriedades físicas variáveis (densidade, viscosidade, condutividade térmica e capacidade calorífica). Tais modelos prevêm a variação com a temperatura e a concentração dos principais componentes no transcórre da reação, conforme descrito no Item 3.4.

As Figuras 4.17 a 4.20 mostram a variação das propriedades físicas, ao longo do eixo central do reator, para diferentes tempos de reação.

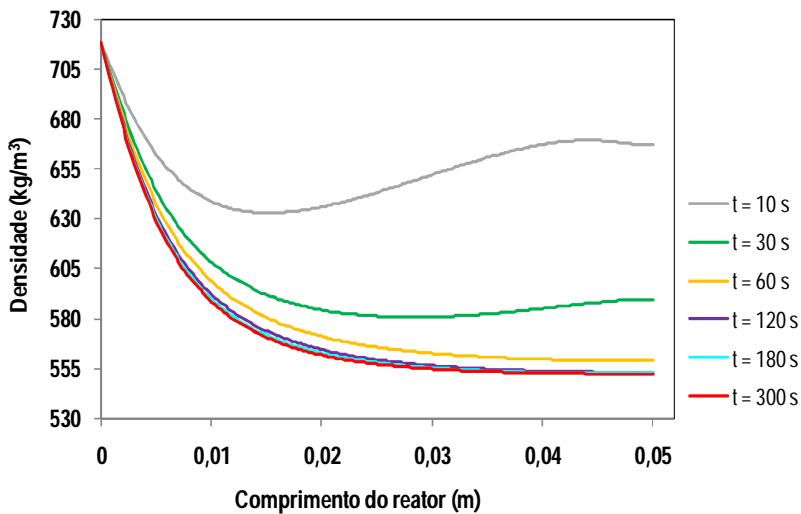


Figura 4.17 – Variação da densidade (kg/m^3) ao longo da reação de transesterificação.

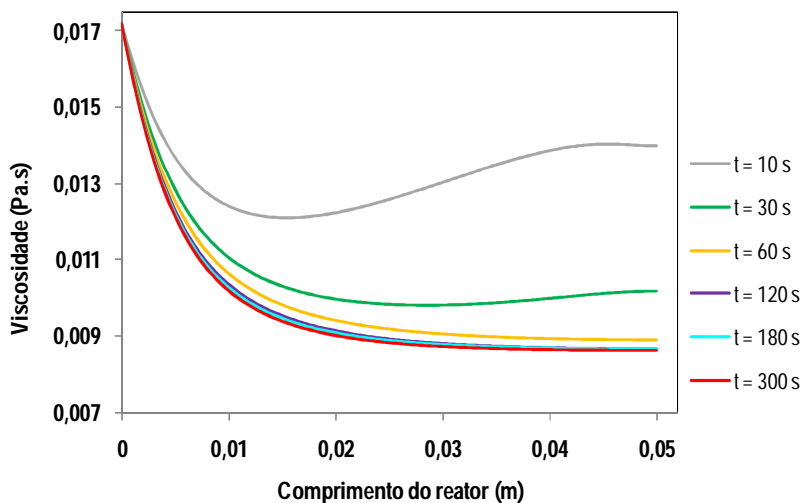


Figura 4.18 – Variação da viscosidade ($\text{Pa}\cdot\text{s}$) ao longo da reação de transesterificação para a produção de biodiesel.

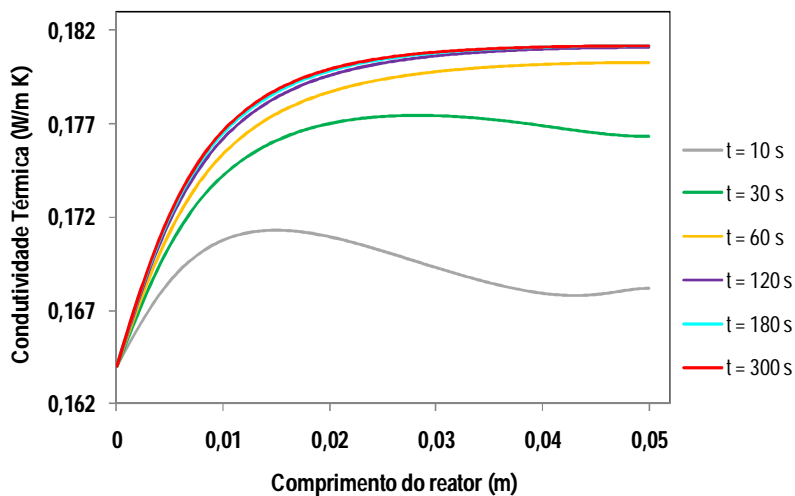


Figura 4.19 – Variação da condutividade térmica (W/m K) ao longo da reação de transesterificação.

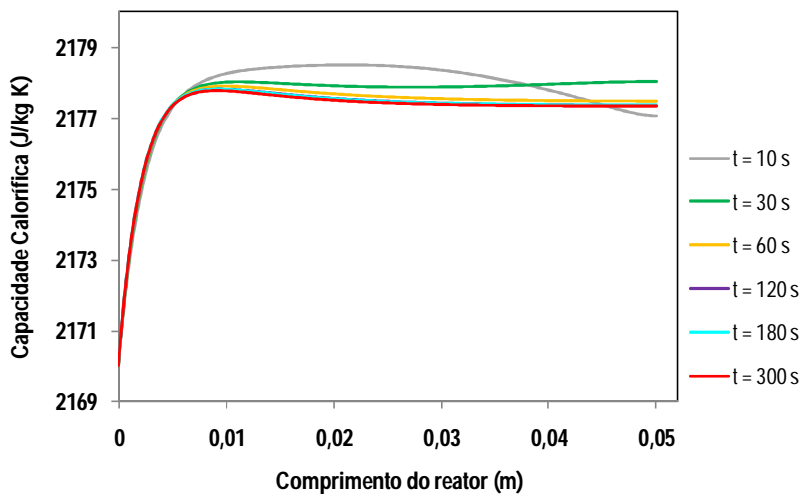


Figura 4.20 – Variação da capacidade calorífica (J/kg K) ao longo da reação de transesterificação para a produção de biodiesel.

Devido ao fato da entalpia de reação empregada não produzir elevação considerável de temperatura no sistema, considerou-se que o sistema reacional é isotérmico. Logo, as propriedades físicas não sofreram alterações devido à temperatura durante o processo. As variações observadas foram devido à mudança de concentração dos componentes durante a reação.

Verifica-se que para todas as propriedades físicas, os valores estacionários são alcançados próximo do tempo de residência de 180 segundos, diferentemente apenas para a capacidade calorífica, a qual apresenta valores estabilizados em cerca de 60 segundos de reação. Ou seja, o comportamento segue o processo de estabilização do sistema à medida que tende para o regime estacionário.

Foram calculadas as propriedades físicas médias, empregando a Equação 3.27, juntamente com os modelos para cada propriedade, sendo todas as equações descritas no Item 3.4. Para o cálculo considerou-se a temperatura de 333,15 K e concentrações iniciais de cada componente.

Com base nas Figuras 4.17 a 4.20, são apresentados na Tabela 4.3, os valores das propriedades físicas após atingir o equilíbrio, juntamente com o valor médio calculado.

Tabela 4.3 – Valores das propriedades físicas.

Propriedades físicas	Valores estabilizados (Figuras 4.17 a 4.20)	Valores médios
Densidade (kg/m ³)	552,30	693,21
Viscosidade (Pa s)	0,0086	0,0202
Condutividade Térmica (W/m K)	0,1812	0,1744
Capacidade Calorífica (J/kg K)	2177,35	2127,24

De forma a analisar o efeito das propriedades variáveis no escoamento reacional, foi realizada uma simulação empregando os valores das propriedades físicas médias apresentados acima.

Esperava-se com o emprego das propriedades físicas variáveis, que estas fossem influenciar no desenvolvimento do escoamento reacional, atuando principalmente no modelo de escoamento (Item 3.5.1), por meio das forças cisalhantes na parede do reator, alterando assim os perfis de velocidade ao longo da reação, e conseqüentemente modificando os perfis de concentração dos componentes envolvidos na reação.

Entretanto, o efeito na velocidade foi muito pequeno, conforme pode ser verificado na Figura 4.21, a qual apresenta os perfis de

velocidade, no eixo central do reator, para diferentes tempos de residência, juntamente com o perfil obtido na simulação empregando os valores de propriedades físicas médias.

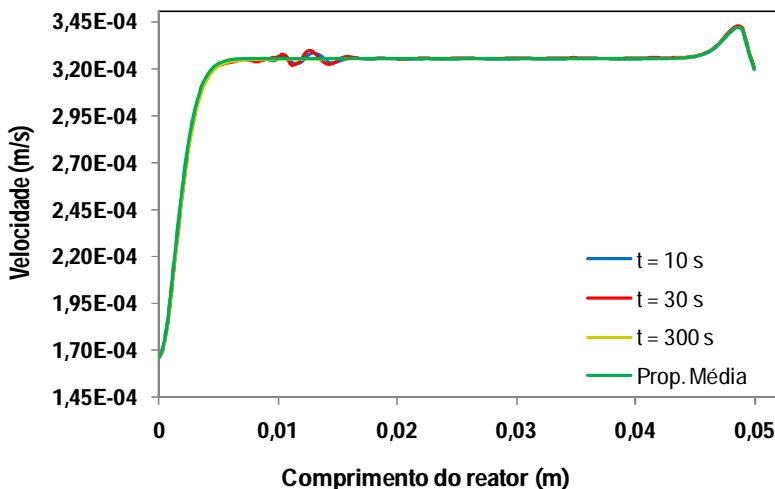


Figura 4.21 – Perfis de velocidade (eixo central do reator) obtidos nas simulações empregando propriedades físicas variáveis e médias.

No tempo de residência de 10 segundos já se observa a estabilização no perfil de velocidade, apresentando pequenas flutuações na porção do reator onde se verifica os pontos de máximo na concentração de biodiesel para tempos até 60 segundos, conforme Figura 4.8. De fato, para tempos superiores a 30 segundos, os perfis já se apresentam estabilizados no valor de $3,25 \times 10^{-4}$ m/s.

Com relação à simulação empregando os valores médios das propriedades físicas, o perfil de velocidade permanece o mesmo durante todo o processo de produção de biodiesel, sendo este igual ao perfil obtido nas simulações empregando propriedades variáveis, após estabilização.

Com relação ao comportamento dos componentes da reação durante o escoamento reacional, analisaram-se, a partir de 10 segundos de reação, os perfis de concentração dos reagentes e produtos, para ambas as simulações estudadas. Verificou-se que as propriedades físicas variáveis praticamente não influenciam nos perfis de concentração dos componentes, alterando em cerca de 0,05% a concentração, quando comparado com o modelo de propriedades físicas médias.

Para o modelo de transferência de calor, o emprego de propriedades físicas variáveis ou médias também praticamente não influenciou nos resultados, já que o sistema estudado se manteve praticamente isotérmico.

4.2 SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM REATOR DE ESCALA INDUSTRIAL

Com o objetivo de avaliar o comportamento do sistema reacional com o aumento de escala, realizaram-se simulações, em regime transiente, com um reator de volume de $5,21 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ (considerando um aumento de escala linear de 27,80 vezes), mantendo as mesmas proporções entre diâmetro e comprimento do mini reator utilizado para fins de validação, com tempo de residência de 300 segundos. A razão molar entre os reagentes foi de 1:5 (óleo:metanol).

4.2.1 GEOMETRIA COM ENTRADA ÚNICA DOS REAGENTES

A primeira geometria a ser estudada no aumento de escala do reator, possui apenas uma entrada para a injeção dos reagentes, conforme Figura 3.10, apresentada no Item 3.6.2. Empregou-se para essa simulação $\frac{1}{2}$ da geometria, segundo um corte longitudinal. Nesta simulação considerou-se a temperatura da reação de 333,15K.

Inicialmente, para este estudo, calculou-se o coeficiente de dispersão para a simulação com aumento de escala de forma a se manter o mesmo número de Peclet mássico (Equação 4.3) empregado no mini reator. O número de Peclet (N_{Pe}) é dado por:

$$N_{Pe} = \frac{vL}{D} \quad (4.3)$$

onde: D: coeficiente de dispersão (m^2/s); $v = 4,63 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ (velocidade de injeção); $L = 1,39 \text{ m}$ (comprimento do reator).

O número de Peclet mássico calculado para o mini reator foi de 0,83. Logo, por meio da Equação 4.3 encontrou-se o coeficiente de dispersão no valor de $7,7 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$, para a simulação com aumento de escala. De outro lado, o número de Reynolds passou de 0,0456 no mini reator para 34,95 com a ampliação de escala.

Para esta simulação, o estado estacionário foi atingido no tempo de 600 segundos, no qual foi obtida uma concentração de biodiesel de $2568,60 \text{ mol/m}^3$, representando uma conversão de 99,52%. Quando comparamos este resultado ao obtido com o mini reator (Item 4.1), no qual resultou em uma conversão de 99,44%, verifica-se que mesmo com o aumento de escala as conversões foram muito semelhantes. Tal resultado é coerente e previsível, pois ao se manter o mesmo número de Peclet mássico, mantendo-se o regime de escoamento laminar, esperava-se que o comportamento entre os reatores de escalas diferentes fossem semelhantes. O reator em escala industrial, assim como o mini reator, apresenta um comportamento de Reator Perfeitamente Misturado, conforme discussão apresentada no Item 4.1.1.

Um fator a ser mencionado nesta discussão é a influência da gravidade sobre o sistema reacional. Se considerado do ponto de vista experimental, o resultado descrito no parágrafo anterior para o reator ampliado poderia ser alterado devido aos efeitos da força gravitacional. Para reatores com diâmetros pequenos, como no caso do mini reator que possui 0,008 m de diâmetro, a gravidade não tem grande influência, porém em se tratando de diâmetros maiores, como no reator em escala industrial (diâmetro de 0,22 m), o comportamento do escoamento reacional poderia sofrer alterações.

Nesta etapa do estudo, foram realizadas simulações considerando a força gravitacional, empregando um modelo de escoamento compressível. Contudo, foi possível constatar alterações apenas no campo de pressão ao longo do reator, com um aumento desta ao longo do eixo y e de cima para baixo, como pode ser observado na Figura 4.22, caracterizando assim a atuação da força gravitacional sobre o sistema.

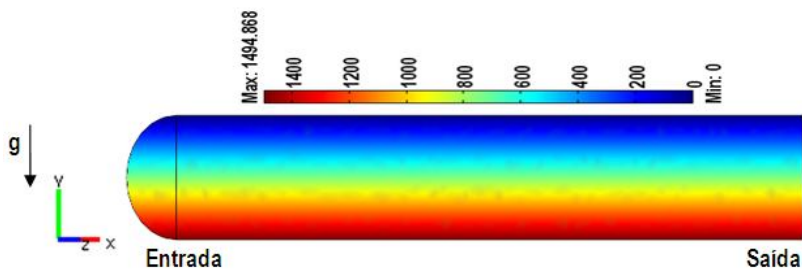


Figura 4.22 – Distribuição de pressão relativa ao longo do reator (Pa), considerando o efeito da gravidade.

Porém, não foi possível observar qualquer segregação devido à diferença de densidade e/ou viscosidade entre os componentes, ou seja, nenhuma separação de fases. De fato, o modelo considera todos os componentes miscíveis entre si. Logo, efeitos que podem ocorrer na prática, como por exemplo a precipitação de glicerina, não podem ser adequadamente reproduzidos por esse modelo. Para isto, seria necessário o emprego de um modelo de escoamento reativo multifásico com miscibilidade parcial. Tal abordagem com os demais fenômenos envolvidos está no momento fora do alcance do *software* utilizado (COMSOL *Multiphysics*) neste trabalho.

Com relação ao valor do coeficiente de dispersão para o reator industrial para a produção de biodiesel, seriam necessários dados experimentais para validar os dados obtidos pela simulação, tal como se fez para o mini reator. Entretanto, devido à falta de tais dados, empregaram-se neste estudo dois coeficientes de dispersão diferentes, mas determinados segundo princípios fenomenológicos que envolvem a conservação do número de Peclet e do regime de escoamento. No entanto, não se pode afirmar qual o coeficiente de dispersão mais adequado para um reator em escala industrial.

Além do valor do coeficiente de dispersão baseado na manutenção do número de Peclet, o outro valor considerado foi obtido da correlação apresentada por Portier et al., (2005) (Equação 3.23), conforme descrito no Item 3.2.4.1; tal valor foi de $7,9 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$.

Para a simulação empregando esse segundo valor do coeficiente de dispersão o estado estacionário foi alcançado no tempo de 900 segundos. Para poder comparar as duas simulações, a análise de concentração de biodiesel foi realizada no tempo de 600 segundos, no qual a primeira simulação (empregando $D=7,7 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$) atingiu o regime estacionário. Tais resultados são apresentados na Tabela 4.4, juntamente com o valor de N_D (Equação 4.1) calculado para cada simulação.

Tabela 4.4 – Resultado das simulações com aumento de escala variando o coeficiente de dispersão.

Simulação	Conversão em biodiesel (%)	N_D
(1) $D=7,7 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$	99,52	1,21
(2) $D=7,9 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$	94,49	0,12

Legenda: D: coeficiente de dispersão (m^2/s)

O cálculo de conversão em biodiesel, para todas as simulações com aumento de escala, foi realizado empregando a Equação 4.4, a qual foi aplicada nos bocais de entrada do reator para o cálculo da vazão molar de metanol, e no bocal de saída para encontrar a vazão molar de biodiesel.

$$\dot{v} = \int u C \, dA_a = u C A_a \quad (4.4)$$

onde: \dot{v} : vazão molar (mol/s); C : concentração (mol/m³); u : velocidade ao longo do comprimento do reator (m/s); A_a : área (m²).

Verifica-se com base nos valores de N_D calculados (Tabela 4.4), que os valores encontrados são superiores a 0,01, indicando que o sistema, nas duas condições simuladas, apresenta o comportamento de Reator Perfeitamente Misturado.

Pode-se observar que a conversão foi superior na primeira simulação, para a qual se empregou o valor do coeficiente de dispersão de $7,7 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$. Ou seja, com um coeficiente de dispersão maior (em uma ordem de grandeza), melhorou-se o efeito de mistura entre os componentes, favorecendo-se assim o aumento da conversão.

A distribuição de concentração de biodiesel para ambas as simulações, no tempo de 600 segundos, pode ser visualizada na Figura 4.23. Verifica-se que com o aumento do efeito de mistura (Figura 4.23A), o perfil de concentração é mais alongado, atingindo regime estacionário mais rapidamente.

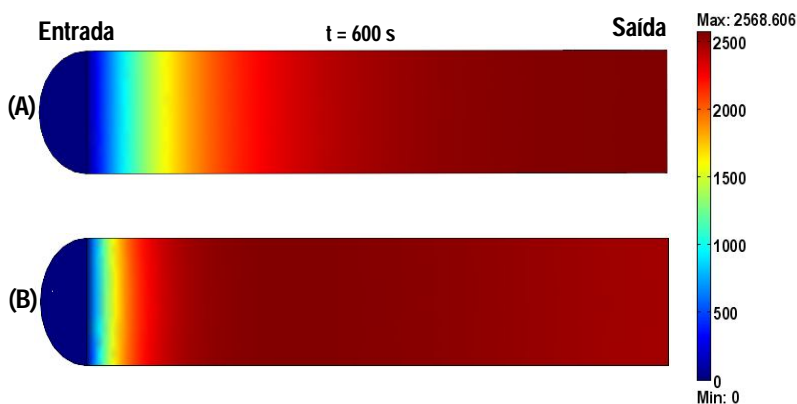


Figura 4.23 - Distribuição de concentração de biodiesel (mol/m³) ao longo do reator em escala industrial. (A) Coeficiente de dispersão de $7,7 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$. (B) Coeficiente de dispersão de $7,9 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$.

Com relação aos erros observados nestas simulações com entrada única dos reagentes, foram da ordem de 10^{-3} para a transferência de quantidade de movimento e calor, e de 10^{-4} para a transferência de massa. Já o erro para o balanço global de massa foi de 1,77%, para a simulação empregando coeficiente de dispersão de $7,7 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$. Para a segunda simulação, com coeficiente de dispersão de $7,9 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, o erro para o balanço de massa foi de 2,7%.

4.2.2 SIMULAÇÃO EMPREGANDO GEOMETRIA COM ENTRADAS SEPARADAS DOS REAGENTES

No estudo de aumento de escala do reator, foi proposta uma nova geometria com entradas separadas dos reagentes, e presença de um meio poroso, conforme Figura 3.6 apresentada no Item 3.2.4.2. Considerou-se para as simulações apenas $\frac{1}{4}$ da geometria. Injetou-se metanol na temperatura de 298,15K e óleo previamente aquecido na temperatura de 333,15K.

Com essa nova geometria, foram realizados os seguintes estudos: (1) simulação com e sem meio poroso, considerando injeção individual dos reagentes; (2) simulação com injeção dos reagentes separada e com mistura prévia destes; (3) simulação com reator encamisado (mantendo a mesma temperatura de reação) e considerando fluxo convectivo de calor nas paredes.

4.2.2.1 SIMULAÇÃO COM INJEÇÃO INDIVIDUAL DOS REAGENTES E PRESENÇA DE MEIO POROSO

Conforme discussão apresentada anteriormente, para o aumento de escala, quando se propõe manter o mesmo número de Peclet mássico de escalas menores, o coeficiente de dispersão aumenta em mais de 700 vezes. Este valor calculado foi de $7,7 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$. Já segundo a correlação apresentada por Portier et al., (2005), o valor do coeficiente de dispersão encontrado foi de $7,9 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$. Tais valores foram empregados nas seções livres do reator. Na seção com meio poroso, o coeficiente de dispersão foi calculado segundo Pfannkuch (1963), encontrando-se o valor de $4 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$.

Neste estudo, considerando entrada única dos reagentes, foi possível realizar as simulações para os dois valores de coeficiente de dispersão, conforme discussão apresentada no Item 4.2.1. Entretanto, na

geometria com entradas individuais de reagentes, não foi possível obter a convergência para a solução do problema de transferência de massa.

Após diversos testes para solucionar o problema, variando diferentes parâmetros, constatou-se que empregando valores para o coeficiente de dispersão das seções livres muito superiores ao do meio poroso, o modelo não se estabiliza. Portanto, a solução encontrada, foi a redução dos valores de coeficiente de dispersão nas seções livres, de forma que este fosse superior ao valor empregado no mini reator ($D=1 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$), permitindo uma convergência coerente dos modelos, obtendo assim o fechamento do balanço de massa, além de apresentar um comportamento físico adequado. Como mencionado anteriormente (Item 4.2.1), o emprego de um valor superior do coeficiente de dispersão, no caso de um aumento de escala, se deve a um aumento nos efeitos convectivos e difusivos, devido à elevação na velocidade e dimensões do reator.

Logo, todas as simulações com aumento de escala e entradas individuais dos reagentes foram realizadas empregando o coeficiente de dispersão nas seções livres no valor de $1 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, e no meio poroso no valor de $4 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$.

Neste caso, o perfil de velocidade no interior do reator também apresenta perfil parabólico, mesmo considerando a presença do meio poroso, sendo nula na parede e máxima no eixo central, quando atinge o valor de $7,8 \times 10^{-3} \text{ m/s}$. A velocidade de entrada empregada foi de $4,63 \times 10^{-3} \text{ m/s}$. Este perfil, no eixo central do reator, pode ser visualizado pela linha azul apresentada na Figura 4.24.

Para um perfil parabólico de velocidades em seções livres plenamente desenvolvido, espera-se que o valor da velocidade no eixo central seja praticamente o dobro do de entrada. Neste caso, no eixo central o valor foi 1,68 vezes superior ao valor de injeção. Isso se deve ao parâmetro de permeabilidade do meio poroso que promove um achatamento no perfil ao longo do raio. Este comportamento poderia se tornar mais evidente em meios porosos com permeabilidades menores. Neste estudo a permeabilidade calculada pela Equação 3.25 foi de $2,6 \times 10^{-3} \text{ m}^2$.

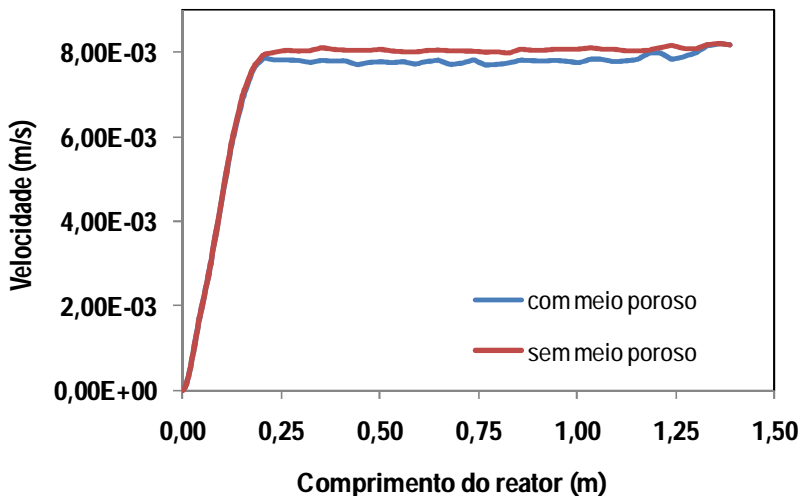


Figura 4.24 – Perfil de velocidades (eixo central) ao longo do reator com entradas individuais de reagentes e presença de meio poroso.

Em reatores preenchidos com meios porosos, verifica-se um aumento na velocidade no interior do meio poroso, quando comparada às seções livres, fazendo com que o tempo de residência seja reduzido. Isso se deve à menor área útil para o escoamento, a qual é função da porosidade.

Por outro lado, no modelo de escoamento em meio poroso utilizado no *software* COMSOL, a velocidade é calculada como velocidade de Darcy, ou seja, é baseada na área total da seção transversal do reator.

Com relação à temperatura, a Figura 4.25 apresenta a distribuição desta ao longo do reator, no tempo de 800 segundos, quando o sistema atinge estado estacionário.

Observa-se que em grande parte do reator, a temperatura se mantém em torno daquela de injeção do óleo (333,15 K). Já no centro do reator, verifica-se que a temperatura fica em torno de 310 K, devido à injeção de metanol, no bocal de entrada axial a temperatura ambiente.

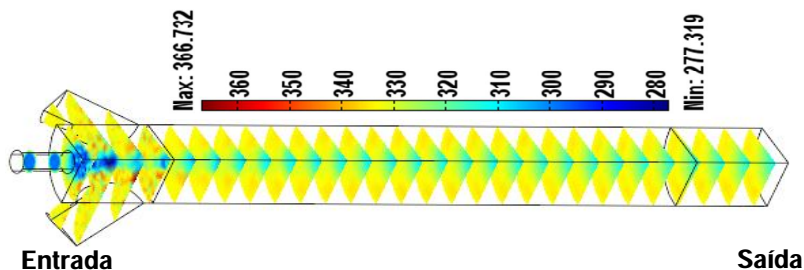


Figura 4.25 - Distribuição de temperatura (K) ao longo do reator com entradas individuais de reagentes.

Semelhantemente ao discutido no Item 4.1, ao se atingir o regime estacionário, o óleo foi consumido em sua totalidade, restando do metanol apenas o excesso injetado. Na Figura 4.26 pode-se verificar a distribuição de concentração dos reagentes, mostrando a injeção de óleo pelas entradas laterais do reator, e metanol sendo injetado pela entrada axial.

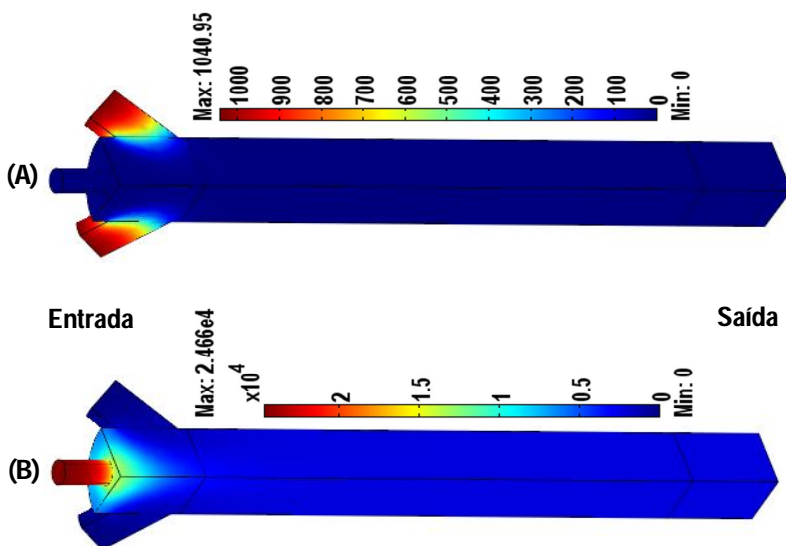


Figura 4.26 - Distribuição de concentração (mol/m^3) ao longo do reator com entradas individuais de reagentes. (A) Triglicerídeo. (B) Metanol.

Os produtos intermediários são produzidos próximos à entrada do bocal de injeção do óleo, sendo que a concentração máxima de diglicerídeos é de 121 mol/m^3 , e de monoglicerídeos de 3 mol/m^3 ; em seguida ambos são convertidos praticamente em sua totalidade em produtos finais (biodiesel e glicerol).

Assim como observado no mini reator, a formação de biodiesel e glicerol ocorre na porção inicial do reator, assim que os reagentes entram em contato.

No tempo de 300 segundos, a produção de biodiesel atinge apenas 20% de conversão. Já em 800 segundos obtém-se uma conversão de 98,20%, que corresponde à distribuição de concentração de biodiesel ao longo do reator, observada na Figura 4.27.

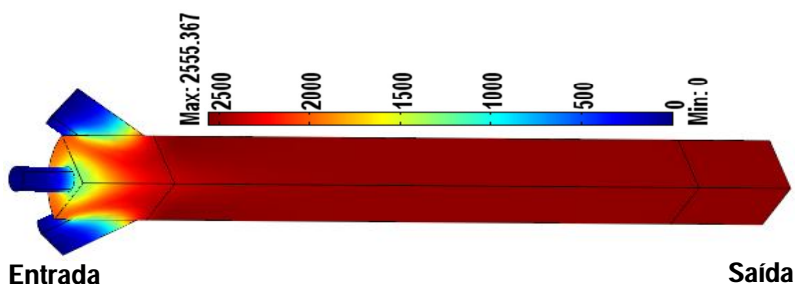


Figura 4.27 - Distribuição de concentração de biodiesel (mol/m^3) ao longo do reator com entradas individuais de reagentes.

Para a simulação com injeção individual dos reagentes e meio poroso, os erros observados na convergência dos modelos, foram da ordem de 10^{-3} para os três modelos estudados. O erro para o balanço global de massa foi de 3,29%.

4.2.2.2 SIMULAÇÃO COM INJEÇÃO INDIVIDUAL DOS REAGENTES EM MEIO LIVRE

Simulou-se um reator com injeção individual de reagentes, considerando o escoamento em meio livre, sem a presença do meio poroso. Neste caso, considerou-se o coeficiente de dispersão de $1 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ para todo o domínio.

Esta simulação, quando comparada com aquela empregando meio poroso, verificou-se que os perfis de concentração dos componentes da reação não foram alterados.

O perfil de velocidade obtido neste caso é semelhante ao encontrado para a simulação com meio poroso, como pode ser verificado pela linha vermelha na Figura 4.24, sendo a velocidade de injeção a mesma empregada anteriormente ($4,63 \times 10^{-3}$ m/s).

Verifica-se que o achatamento no perfil, característico de escoamentos em meios porosos não foi verificado. O valor máximo alcançado no eixo central do reator foi de 8×10^{-3} m/s, valor superior ao obtido com meio poroso.

Com relação à produção de biodiesel, obteve-se ao final da reação uma conversão de 98,28%, sendo a estabilização do sistema no regime estacionário em 800 segundos. Quando se compara este valor de conversão, ao obtido na simulação com meio poroso (98,20%), verifica-se que o resultado foi igual ao anterior.

O objetivo da simulação empregando meio poroso no sistema reacional, foi de melhorar o efeito de mistura entre os reagentes, conseqüentemente aumentando a conversão em biodiesel. Porém, verificou-se em discussões apresentadas anteriormente, que o efeito de mistura é fortemente influenciado pelo coeficiente de dispersão do sistema, ou seja, quanto maior o coeficiente de dispersão, melhor a mistura entre os componentes. No caso estudado, com aumento de escala, este coeficiente para o meio poroso (4×10^{-5} m²/s) foi inferior ao empregado para seções livres (1×10^{-4} m²/s), não produzindo o efeito esperado.

Para a simulação com injeção individual dos reagentes, sem a presença do meio poroso, os erros observados para a convergência dos modelos, foram da ordem de 10^{-3} para a transferência de quantidade de movimento e massa, e 10^{-4} para a transferência de calor. O erro para o balanço global de massa foi de 3,74%.

4.2.2.3 SIMULAÇÃO COM MISTURA PRÉVIA DOS REAGENTES E MEIO POROSO

Realizou-se também uma simulação considerando mistura prévia dos reagentes, ou seja, óleo e álcool sendo injetados na mesma proporção molar já estudada (1:5), porém misturados, utilizando todos os bocais de injeção de reagentes. Neste caso, também foi empregado meio poroso, considerando os mesmos coeficientes de dispersão descritos no Item 4.2.2.1.

Com relação aos perfis de velocidade e temperatura não houve alteração, quando comparados com os resultantes das simulações realizadas com injeção individual dos reagentes.

A distribuição de concentração dos reagentes ao longo do reator não apresentou modificações significativas, exceto na porção de entrada do reator. Na saída do mesmo, verificou-se que o óleo foi totalmente consumido. Já do metanol restou praticamente o excesso injetado.

A conversão em biodiesel para reação com reagentes previamente misturados foi de 99,14%, sendo esta ligeiramente superior à realizada com reagentes injetados separadamente (98,20%).

Em situações reais, durante a produção de biodiesel, verifica-se que existem, entre os reagentes, problemas de segregação e separação de fases parcialmente miscíveis, prejudicando assim a conversão final em biodiesel. Com esta simulação se pretendia colocar em evidência o efeito da geometria com entradas separadas sobre a mistura e o efetivo contato dos reagentes. Porém, como mencionado em discussões prévias, o modelo de escoamento adotado permite apenas o estudo de escoamentos totalmente miscíveis. Assim, na ausência de efeitos de miscibilidade e devido aos valores do coeficiente de dispersão relativamente elevados, tanto em um caso como no outro, não se detecta diferença sensível na conversão de biodiesel. Ainda assim, ao se injetar separadamente, como pode ser observado na Figura 4.27, o biodiesel passa a ser formado na seção do reator que se segue aos bocais de injeção, logo após os mesmos entrarem em contato.

Na simulação com injeção previamente misturada, o biodiesel é formado logo após a entrada do reator, sem qualquer perda de tempo até a completa mistura entre os reagentes, conforme pode ser constatado na Figura 4.28, aproveitando-se integralmente o comprimento disponível do reator. A diferença entre os dois casos poderia ficar mais evidente ao se adotarem velocidades de injeção mais elevadas, as quais levariam ao aumento do número de Peclet e a uma redução relativa da importância do efeito de mistura ditado pela dispersão.

Na simulação com injeção misturada dos reagentes, com a presença do meio poroso, os erros observados na convergência dos modelos, foram da ordem de 10^{-3} para a transferência de quantidade de movimento e calor, e de 10^{-9} para a transferência de massa. O erro para o balanço global de massa foi de 1,74%.

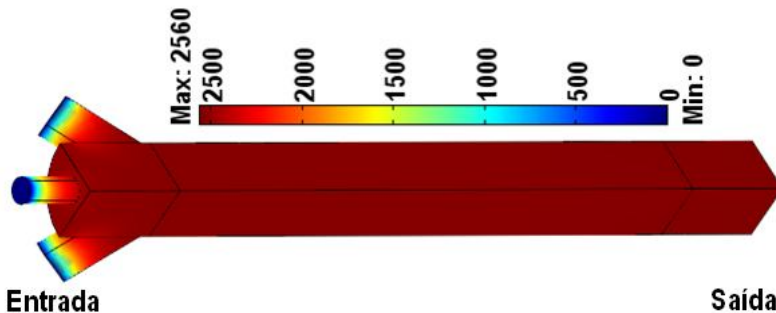


Figura 4.28 - Distribuição de concentração de biodiesel (mol/m^3) ao longo do reator com injeção misturada dos reagentes.

4.2.2.4 SIMULAÇÃO COM FLUXO CONVECTIVO DE CALOR NAS PAREDES DO REATOR

Para avaliar o efeito da perda de calor do meio reacional para o meio externo, realizou-se uma simulação com fluxo convectivo de calor na parede do reator.

O valor empregado para o coeficiente de convecção na parede em contato com o ar foi de $15 \text{ W/m}^2\text{K}$ (ABREU et al., 2000), avaliando o fluxo de calor através da Equação 3.26. Foram comparados os perfis de temperatura, ao longo do eixo central, da simulação com o reator encamisado a temperatura constante, e da simulação com perda de calor pela parede, conforme pode ser observado na Figura 4.29.

Ambas as simulações foram realizadas com a presença de meio poroso, com velocidade de $4,63 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ e com injeção individual dos reagentes.

Verifica-se pela Figura 4.29 que, na porção de entrada do reator, ocorre oscilação na porção inicial do perfil de temperatura devido à diferença de temperaturas iniciais entre os reagentes, sendo o óleo injetado a $333,15 \text{ K}$ e o metanol a $298,15 \text{ K}$. A estabilização dos perfis acontece a partir de $0,25 \text{ m}$ das entradas.

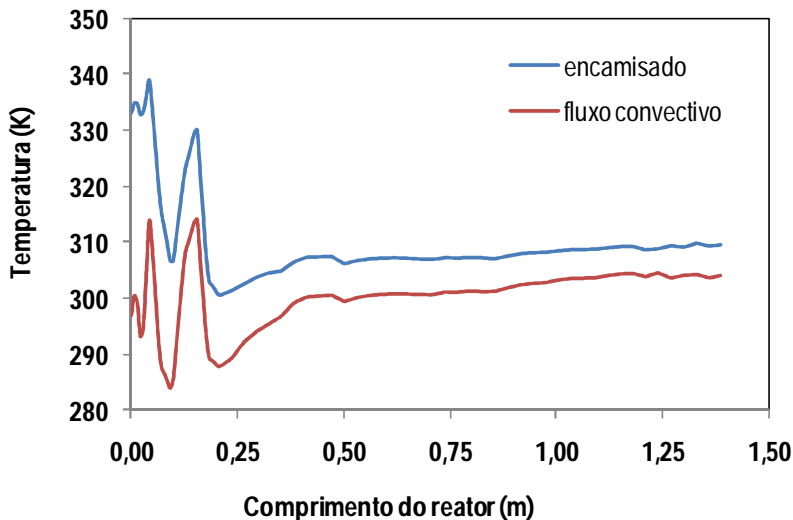


Figura 4.29 – Perfis de temperatura ao longo do eixo central para os casos de reator encamisado e com perda de calor por fluxo convectivo para o meio externo.

O efeito da perda de calor por fluxo convectivo através da parede pode ser observado ao longo de todo o comprimento do reator, fazendo com que a diferença de temperatura entre os perfis, no eixo central, depois de estabilizados, seja cerca de 6°C maior para o reator encamisado, como seria de se esperar.

Esta diferença de temperatura não causou mudança na conversão de biodiesel, sendo esta de 98,20% para o reator encamisado e de 98,18% para aquele com perda de calor.

Outro fator que influenciou para essa pequena variação de temperatura observada entre os dois casos estudados, se deve ao fato do volume injetado de óleo quente ser cerca de cinco vezes superior ao de metanol, injetado frio, favorecendo a manutenção da temperatura no interior do reator.

4.3 OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Tendo como objetivo a otimização das variáveis do processo de produção de biodiesel, juntamente com a flexibilidade do modelo

desenvolvido em representar diferentes condições operacionais, realizou-se um estudo de planejamento estatístico, o qual permitiu avaliar o efeito das variáveis (temperatura, razão molar e tempo de residência) e determinar um modelo preditivo para o sistema.

Inicialmente, visando abranger o maior número de níveis para cada variável, realizou-se um Planejamento Composto Central, o qual consistiu de um Planejamento Fatorial Completo 2^3 (níveis -1 e +1), 6 pontos axiais (níveis -1,68, 0 e 1,68) e uma duplicata no ponto central. A Tabela 4.5 apresenta a matriz de planejamento, juntamente com a conversão em biodiesel obtida para cada combinação de níveis.

A partir dos dados apresentados na Tabela 4.5, foram calculados os efeitos das variáveis, e seus respectivos coeficientes para o modelo matemático, por meio da metodologia apresentada por Barros Neto et al., (1995). Todas as análises foram realizadas a um nível de significância de 95%.

Verificou-se que para o Planejamento Composto Central, o coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,6309, indicando um ajuste ruim do modelo aos dados de entrada, já que este valor deve ser tão próximo quanto possível da unidade. Este resultado mostra que os termos quadráticos do modelo e o efeito de curvatura parecem não ser adequados para este modelo.

Com o objetivo de averiguar essa conclusão, analisou-se a curvatura do modelo empregando o Planejamento Fatorial 2^3 com ponto central, considerando os níveis +1 e -1, apresentados na Tabela 4.5, juntamente com um ponto central (nível 0).

Com base na análise de variância, verificou-se que apesar do novo modelo apresentar um coeficiente de determinação de 0,99, obteve-se um valor do nível p de 0,0788 para o efeito da curvatura produzido pelos termos quadráticos, a um nível de significância de 95%. Este resultado indica que esses termos não são significativos neste modelo, já que o valor do nível p correspondente deve ser menor do que 0,05. Assim, os termos quadráticos não serão considerados.

Portanto, empregando os dados das 8 primeiras simulações (Tabela 4.5), nos níveis +1 e -1, analisou-se o Planejamento Fatorial 2^3 , sendo a quantificação dos efeitos para as três variáveis analisadas, juntamente com a interação entre elas, apresentadas na Tabela 4.6.

Tabela 4.5 – Dados do planejamento estatístico (valores reais e codificados) juntamente com a conversão em biodiesel.

Simulação	Temperatura (°C)	Razão molar (TG:Me)	Tempo de residência (min)	Conversão (%)
1	30 (-1)	8 (-1)	7 (-1)	91,88
2	50 (+1)	8 (-1)	7 (-1)	98,63
3	30 (-1)	22 (+1)	7 (-1)	98,16
4	50 (+1)	22 (+1)	7 (-1)	99,13
5	30 (-1)	8 (-1)	23 (+1)	93,60
6	50 (+1)	8 (-1)	23 (+1)	99,36
7	30 (-1)	22 (+1)	23 (+1)	99,08
8	50 (+1)	22 (+1)	23 (+1)	99,77
9	23,2 (-1,68)	15 (0)	15 (0)	94,18
10	56,8 (+1,68)	15 (0)	15 (0)	99,76
11	40 (0)	3,24 (-1,68)	15 (0)	81,35
12	40 (0)	26,76(+1,68)	15 (0)	99,73
13	40 (0)	15 (0)	1,56 (-1,68)	82,13
14	40 (0)	15 (0)	28,44(+1,68)	99,62
15	40 (0)	15 (0)	15 (0)	99,59
16	40 (0)	15 (0)	15 (0)	99,59

Legenda: TG: triglicerídeos; Me: metanol

Tabela 4.6 – Quantificação dos efeitos e seus respectivos índices estatísticos.

Fator	Efeito	Desvio Padrão	Nível p	Limite Inferior 95%	Limite Superior 95%
Média	97,4512	0,0887	0,0005	96,3235	98,5789
T	3,5425	0,1775	0,0318	1,2871	5,7978
RM	3,1675	0,1775	0,0356	0,9121	5,4228
tr	1,0025	0,1775	0,1115	-1,2528	3,2578
T x RM	-2,7125	0,1775	0,0416	-4,9689	-0,4571
T x tr	-0,3175	0,1775	0,3245	-2,5728	1,9378
RM x tr	-0,2225	0,1775	0,4286	-2,4778	2,0328

Legenda: T: temperatura (K); RM: razão molar (triglicerídeo:metanol); tr: tempo de residência (min).

Verifica-se, a partir da Tabela 4.6, que as variáveis temperatura (T) e razão molar (RM) são significativas, juntamente com a interação entre elas, já que os valores do nível p correspondentes são inferiores a 0,05, a um nível de significância de 95%.

Também se observa que os efeitos da temperatura e da razão molar foram positivos, indicando que maiores conversões em biodiesel serão obtidas nos níveis mais elevados destas duas variáveis.

No que se refere ao tempo de residência (tr), este não foi significativo. Isso pode ser verificado também pela comparação entre a simulação 4 com a 9 e a simulação 3 com a 7, apresentadas na Tabela 4.5, nas quais somente o tempo de residência é variável, não sendo verificada alteração significativa na conversão em biodiesel. Este comportamento pode ser melhor percebido na Figura 4.30, na qual as superfícies variam pouco ao longo do eixo do tempo de residência.

Portanto, tempos de residência elevados não acarretam diferença significativa na conversão em biodiesel. Este comportamento pode ser explicado pelo fato da reação de transesterificação estudada neste trabalho ser muito rápida, apresentando altas conversões em curtos espaços de tempo, conforme discussão apresentada no Item 4.1.

Com base na estimativa dos efeitos de cada variável, pode-se concluir que maiores rendimentos serão obtidos empregando as seguintes condições operacionais: temperatura de 50°C, razão molar entre triglicerídeos e metanol de 1:22 e tempo de residência de 7 minutos. O comportamento do sistema é representado nas Figuras 4.30 e 4.31, as quais relacionam as três variáveis analisadas para diferentes porcentagens de conversão em biodiesel, dadas pelas isosuperfícies.

Verifica-se, pela Figura 4.31, que com o aumento da razão molar, mantidas as demais variáveis constantes, ocorre em geral uma elevação na porcentagem de conversão em biodiesel. Caso semelhante ocorre com a temperatura. Porém, ao se analisar a interação entre estas variáveis, verifica-se que com aumento consecutivo de ambas, ocorre um decréscimo na conversão, até a temperatura de cerca de 48°C. Isso pode ser comprovado pelo valor negativo do efeito de interação entre essas duas variáveis, apresentado na análise dos efeitos (Tabela 4.6).

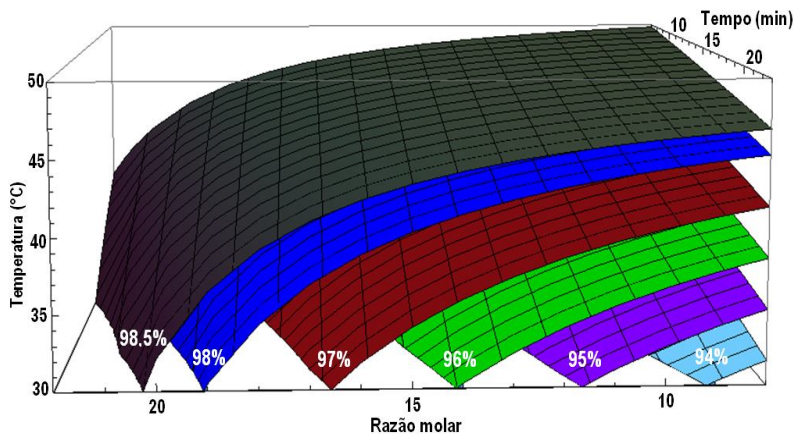


Figura 4.30 – Isosuperfícies da porcentagem de conversão em biodiesel com relação às variáveis analisadas no planejamento experimental (Vista A).

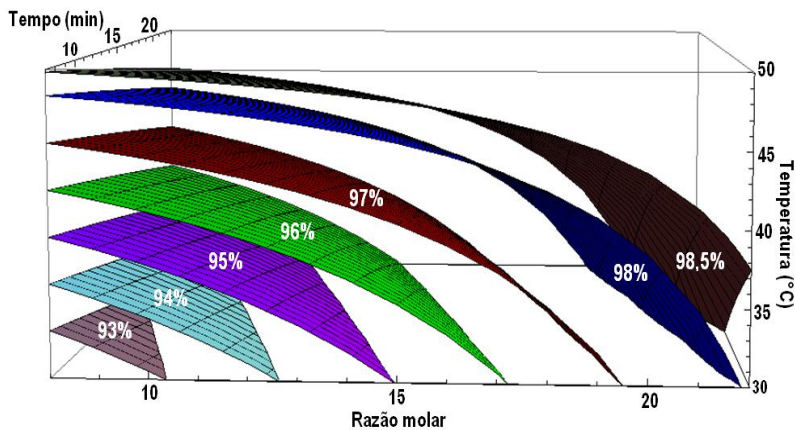


Figura 4.31 – Isosuperfícies da porcentagem de conversão em biodiesel com relação às variáveis analisadas no planejamento experimental (Vista B).

As Figuras 4.30 e 4.31 foram obtidas a partir do modelo de regressão ajustado, considerando todas as variáveis, inclusive as que não foram significativas. Tal modelo obtido para a conversão em biodiesel é dado pela Equação 4.5.

$$X = 72,7700 + 0,4975.T + 1,0310.RM + 0,1718.tr - 0,0193.T.RM - 0,0019.T.tr - 0,0019.RM.tr \quad (4.5)$$

onde: X: conversão (%); T: temperatura (°C); RM: razão molar entre triglicerídeo e metanol; tr: tempo de residência (min).

O valor do coeficiente de determinação para o modelo ajustado foi de 0,9989, indicando que o mesmo pode ser empregado para fins preditivos. Isto também pode ser comprovado pela Figura 4.32, a qual apresenta a relação entre os valores previstos pelo modelo e os valores observados (resultados das simulações).

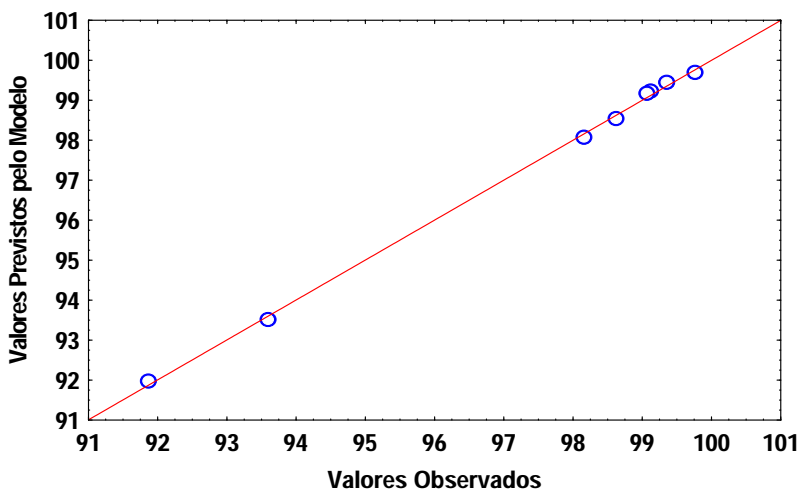


Figura 4.32 – Valores observados e valores previstos pelo modelo ajustado.

Na Figura 4.32 verifica-se que os pontos (previstos e observados) estão próximos da reta ($x=y$), indicando que o modelo é eficiente para previsão pois a dispersão dos pontos é muito pequena.

5.1 CONCLUSÕES

➤ Com base na simulação do escoamento reativo para produção de biodiesel em reator tubular, verificou-se que a velocidade no interior do reator apresenta perfil parabólico, sendo esta nula nas paredes e máxima no eixo central. Já a pressão apresentou um perfil decrescente ao longo do reator. Tal comportamento fluidodinâmico foi observado para todas as geometrias testadas.

➤ Com relação à temperatura, nas simulações empregando entrada única dos reagentes, tanto para o mini reator como para o de escala industrial, a reação foi praticamente isotérmica, ou seja, não apresentou variação significativa de temperatura ao longo do reator.

➤ Para o modelo cinético adotado, verificou-se que a reação de transesterificação realizada no mini reator é muito rápida, sendo que a formação inicial de biodiesel ocorre já nos primeiros 30 segundos de contato. Este resultado se deve também ao fato dos reagentes serem injetados previamente misturados no reator, sem qualquer atraso devido à transferência de massa entre eles. Assim, o estado estacionário foi alcançado em 600 segundos, resultando em uma conversão de 99,44%.

➤ Quando comparadas as simulações realizadas em regime transiente com aquelas realizadas em regime estacionário, obteve-se uma diferença de 0,02% na concentração de biodiesel ao final da reação. Isto indica que quando se deseja analisar somente o resultado final do sistema, as simulações em estado estacionário apresentam a grande vantagem de economia de tempo de simulação, resultando em uma redução de 78% no tempo de processamento.

➤ Para todos os componentes da reação, verificou-se que o fluxo difusivo de massa é superior ao fluxo convectivo, ocorrendo de forma mais pronunciada na porção inicial do reator. Este comportamento se deve ao fato da reação ocorrer de forma mais intensa nessa região do reator, juntamente com o escoamento em regime laminar no interior deste, reduzindo assim os efeitos convectivos.

➤ Por meio da simulação do escoamento de um traçador ao longo do reator, empregando diferentes coeficientes de dispersão, constatou-se que o mini reator para a produção de biodiesel possui comportamento de um Reator Perfeitamente Misturado, apresentando um grande desvio com relação ao comportamento ideal de um *Plug Flow*.

➤ A partir da comparação dos dados simulados com os resultados obtidos experimentalmente em um mini reator tubular à 333,15 K, verificou-se que os valores de concentração encontrados na simulação são compatíveis com os dados experimentais, sendo que o erro observado foi de 4,2% para os valores finais de conversão, em 300 segundos.

➤ Constatou-se que o emprego das propriedades físicas variáveis não influenciou nos resultados dos modelos estudados, não apresentando modificações significativas no escoamento reacional, e sequer nos perfis de concentração dos componentes envolvidos na reação.

➤ Para a simulação empregando o reator em escala industrial, com entrada única dos reagentes, realizou-se um estudo considerando dois diferentes valores para o coeficiente de dispersão ($7,7 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ e $7,9 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$). Verificou-se que quanto maior o coeficiente de dispersão, maior o efeito de mistura entre os componentes, conseqüentemente ocorreu uma elevação de 5% na conversão em biodiesel.

○ Ao comparar este resultado com o obtido com o mini reator (99,44%), observou-se que o aumento de escala não acarretou mudança significativa no comportamento do sistema, devido à manutenção do mesmo número de Peclet.

○ Não foi possível prever o valor do coeficiente de dispersão para o sistema de produção de biodiesel em escala industrial, pois para isso seriam necessários dados experimentais para a validação dos resultados obtidos por meio da simulação.

➤ Para a simulação empregando a geometria proposta em escala industrial, com entradas individuais de reagentes e meio poroso, verificou-se que o sistema atingiu o estado estacionário em 800 segundos, resultando em uma conversão em biodiesel de 98,20%.

Observou-se que este resultado é igual o obtido pela simulação sem meio poroso (98,28%).

○ Devido aos valores de coeficiente de dispersão empregados nas simulações com meio poroso (4×10^{-5} m²/s), não se observou o aumento previsto do efeito de mistura. Portanto, constatou-se que o emprego do meio poroso neste estudo não foi conclusivo, ou seja, não é possível afirmar se o meio poroso empregado em reatores em escala industrial pode aumentar a conversão em biodiesel.

➤ Comparando a simulação com injeção individual de reagentes (98,20%) com a simulação considerando mistura prévia destes (99,14%), ambos os casos com a presença de meio poroso, observou-se que houve um ligeiro aumento na conversão. Este resultado indicou que a operação de mistura dos reagentes previamente à injeção no reator, fez com que não houvesse atraso no tempo de contato entre os reagentes devido à transferência de massa, aumentando a conversão.

➤ Simulações realizadas com fluxo de calor convectivo das paredes para o meio externo resultaram em uma conversão de 98,18%, sendo esta igual à obtida com reator encamisado (98,20%). Isto se deve ao fato da queda de temperatura ter sido pequena (cerca de 6°C analisado no eixo central), juntamente pelo volume de óleo quente injetado, sendo este superior ao do metanol, conservando a temperatura no interior do reator.

➤ A partir dos resultados do Planejamento Fatorial 2³ verificou-se que as variáveis temperatura e razão molar são significativas, sendo seus efeitos positivos com relação à conversão em biodiesel; por outro lado para o efeito de interação entre as mesmas o efeito é negativo. O tempo de residência não foi significativo pois a reação é muito rápida, apresentando altas conversões em curtos espaços de tempo.

○ Pelas simulações maiores conversões serão obtidas empregando as seguintes condições: temperatura de 50°C, razão molar entre triglicerídeos e metanol de 1:22 e tempo de residência de 7 minutos.

○ O modelo de regressão ajustado, o qual relaciona as variáveis estudadas com a conversão em biodiesel, apresentou um coeficiente de determinação muito próximo à unidade, atestando a adequação do modelo, podendo este ser empregado para fins preditivos.

➤ Os erros observados nas simulações ficaram dentro da tolerância exigida, resultando em boa convergência dos modelos fenomenológicos utilizados.

➤ O modelo multifísico desenvolvido reproduz com boa concordância os dados experimentais, podendo representar a reação de transesterificação para a produção de biodiesel em um reator tubular contínuo. Tal modelo considera a cinética completa, incluindo todas as reações diretas e reversas para a formação de intermediários e produtos envolvidos na reação.

➤ O modelo tridimensional desenvolvido permite a visualização da dinâmica do fluxo reativo, ou seja, o comportamento fluidodinâmico de todos os componentes da reação ao longo do reator. A metodologia empregada no desenvolvimento deste modelo, visando o estudo da produção de biodiesel em reatores contínuos, praticamente não foi explorada por pesquisadores da área até o momento, isto pode ser verificado pela escassez de trabalhos na literatura utilizando essa abordagem.

➤ Portanto, o modelo desenvolvido juntamente com as metodologias envolvidas mostraram grande potencial como ferramentas para o projeto e otimização de sistemas de produção, auxiliando na economia de tempo e recursos necessários aos testes experimentais.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

➤ Realização da simulação da reação de transesterificação para a produção de biodiesel empregando um modelo multifásico, utilizando como plataforma multifísica um *software* que permita o acoplamento de outros modelos, tais como transferência de calor e massa, incluindo reação química.

○ Análise dos efeitos de gravidade sobre o sistema reacional.

○ Análise dos efeitos de segregação entre os reagentes.

➤ Simulação da produção de biodiesel empregando catálise heterogênea, considerando o meio poroso como leito catalítico. Para tal, serão necessários dados experimentais pré-definidos, os quais servirão como validação dos dados simulados.

- Estudo de comparação da produção de biodiesel empregando catálise heterogênea e homogênea.

- Considerando catálise heterogênea, realização da simulação do processo de catálise na superfície do catalisador, considerando as etapas de uma reação catalítica.

- Simulação do processo de produção de biodiesel em sistema batelada.

- Comparação com o sistema empregando reator tubular em fluxo contínuo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAMOVIC, H.; KLOFUTAR, C.; The temperature dependence of dynamic viscosity for some vegetable oils, **Acta Chimica Slovenica**, v. 45, n. 1, p. 69-77, 1998.

ABREU, P.G.; ABREU, V.M.N.; BAÊTA, F.C.; Metodologia de dimensionamento de sistemas de aquecimento em piso, em função da temperatura e espessura de cama, para criação de frangos de corte. **Revista Brasileira de Ciência Avícola**, v.2, n.1, 2000.

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

ATADASHI, I.M.; AROUA, M.K.; AZIZ, A.A.; Biodiesel separation and purification: A review. **Renewable Energy**, v. 36, p.437-443, 2011.

AVELLANEDA, F.; SALVADÓ, J.; Continuous transesterification of biodiesel in a helicoidal reactor using recycled oil. **Fuel Processing Technology**. v. 92, p. 83-91, 2011.

BALAT, M.; BALAT,H.; Progress in biodiesel processing. **Applied Energy**, v.87, p.1815-1835, 2010.

BAKALIS, S.; KYRITSI, A.; KARATHANOS, V. T.; YANNIOTIS, S.; Modeling of rice hydration using finite elements. **Journal of Food Engineering**, v.94, p.321-325. 2009.

BAJPAL, D.; TYAGI, V.K.; Biodiesel: source, production, composition, properties and its benefits. **Journal of Oleo Science**, v. 55, n.10, p.487-502, 2006.

BARROS NETO, B., SCARMÍNIO, I.S., BRUNS, R.E. **Planejamento e otimização de experimentos**. Editora UNICAMP, 1995.

Biodieselbr Online Ltda. Disponível em <http://www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/coplacana-producao-biodiesel.htm>, acessado em abril de 2011.

“Biodiesel - Barriers, Potentials and Impacts”. University of Strathclyde Glasgow. Disponível em: http://www.esru.strath.ac.uk/EandE/Web_sites/06-07/Biodiesel/biodieselp.htm , acessado em outubro de 2008.

BOOCOCK, D.G.B.; ZHOU, W.; KONAR, S.K. Ethyl esters from single-phase base-catalyzed ethanolsis of vegetable oils. **Journal of American Oil Chemists Society**, v.80, 2003.

BORSATO, D.; MOREIRA, I.; MEDRE NÓBREGA, M.; BARBOSA MOREIRA, M. Modelagem e simulação da desidratação osmótica em pedaços de abacaxi utilizando o método de elementos finitos. **Química Nova**. v.32, n.8, p.2109-2113. 2009.

BRASIL. Lei nº11.097, de 13 de janeiro de 2005. **Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira**; altera as Leis nºs 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2005.

BROCK, J.; NOGUEIRA, M. R.; ZAKRZEWSKI, C.; CORAZZA, F. C.; CORAZZA, M. L.; OLIVEIRA, J. V. Determinação experimental da viscosidade e condutividade térmica de óleos vegetais. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.3, n.28, p.564-570. 2008.

CASTRO, M.P.P; ANDRADE, A.A.; FRANCO, R.W.A.; MIRANDA, P.C.M.L.; STHEL,M.; VARGAS, H.; CONSTANTINO, R.; BAESSO, M.L.; Thermal properties measurements in biodiesel oils using photothermal techniques, **Chemical Physics Letters**, v.411, p.18-22, 2005.

CHAPRA, S. C.; CANALE, R. P. **Numerical methods for engineers with programming and software applications**. 3rd Edition. McGraw-Hill International Editions, 1997.

COMSOL Multiphysics 3.5, **COMSOL Documentation**, November 2008.

DATE, A. W. **Introduction to Computational Fluid Dynamics**. 1 ed. Cambridge, Cambridge University Press, 2005. 353p.

DEMIRBAS, A.; Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. **Energy Conversion and Management**, v.44, p.2093-2109, 2003.

DEMIRBAS, A.; Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. **Energy Conversion and Management**, v.49, p.125-130. 2008.

DOSSIN, T.F.; REYNIERS, M.F.; BERGER, R.J.; MARIN, G.B.; Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for

fine-chemical and biodiesel industrial production, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 67, p.136-148, 2006.

DZIDA, M.; PRUSAKIEWICZ, P.; The effect of temperature and pressure on the physicochemical properties of petroleum diesel oil and biodiesel fuel, **Fuel**, v.87, p.1941-1948, 2008.

EEVERA, T.; RAJENDRAN, K.; SARADHA, S.; Biodiesel production process optimization and characterization to assess the suitability of the product for varied environmental conditions. **Renew Energy**, v. 34, p. 762-765, 2009.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F., RODRÍGUEZ-REINARES, A. Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization. **Fuel Processing Technology**, v.88, p.513-522, 2007.

FENG, Y.; ZHANG, A.; LI, J.; HE, B. A continuous process for biodiesel production in a fixed bed reactor packed with cation-exchange resin as heterogeneous catalyst. **Bioresource Technology**. v. 102, p. 3607-3609, 2011.

FERREIRA, C. V. **Otimização do processo de produção de biodiesel a partir de óleos de mamona e algodão**. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2007.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V.S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v. 28, n.1, p.19-23, 2005.

FREEDMAN, B., BUTTERFIELD, R. O., PRYDE, E. H., Transesterification kinetics of soybean oil. **Journal of American Oil Chemists' Society (JAOCs)**, v. 63, p. 1375-1380, 1986.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H.; Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v.92, n.5, p.405-416, 2001.

GALANTE, R. M. **Extração de inulina do alho (*Allium sativum* L. var. Chonan) e simulação dos processos em batelada e em leito fixo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, 2008.

GEANKOPLIS, C.J.; **Procesos de Transporte y Operaciones Unitárias**, 3 ed. México, CECSA, 1998, 1008p.

GOODWIN, J.G.; LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D.E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D.A.; Synthesis of biodiesel via acid catalysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.44, 2005.

GUNVACHAI, K.; HASSAN, M. G.; SHAMA, G.; HELLGARDT, K. A new solubility model to describe biodiesel formation kinetics. Trans IChemE, Part B, **Process Safety and Environmental Protection**, v. 85, n. B5, p. 383 – 389, 2007.

HERNÁNDEZ CARUCCI, J.R.; ERANEN, K.; MURZIN, D.Y.; SALMI, T.O.; Experimental and modelling aspects in microstructured reactors applied to environmental catalysis. **Catalysis Today**, v.147S, p.S149-155, 2009.

HOLANDA, A.; **Biodiesel e inclusão social. Brasília: Câmara dos deputados**. Coordenação de publicações, 2004. 200 p.

HSIEH, L.; KUMAR, U.; WU, J. C. S. Continuous production of biodiesel in a packed-bed reactor using shell-core structural $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2/\text{CaCO}_3$ catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, p. 250-256, 2010.

IDEM, R.; EDALI, M.; ABOUDHEIR, A.; Kinetics, modeling, and simulation of the experimental kinetics data of carbon dioxide absorption into mixed aqueous solutions of MDEA and PZ using laminar jet apparatus with a numerically solved absorption-rate/kinetic model. **Energy Procedia**, v.1, p.1343-1350. 2009.

ISTOK, J. D.; **Groundwater Modeling by the Finite Element Method**, 1 ed. Washington/United States of America, American Geophysical Union, 1989, 480p.

JACOBSON, K.; GOPINATH, R.; MEHER, L.C.; DALAI, A.K.; Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.85, n.86, 2008.

JOVANOVIĆ, J.D.; KNEZEVIĆ-STEVIANOVIĆ, A.B.; GROZDANIĆ, D.K.; An empirical equation for temperature and pressure dependence of liquid heat capacity, **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.40, p.105-109, 2009.

KOH, M.Y.; MOHD GHAZI, T.I.; A review of biodiesel production from *Jatropha curcas L.* oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.15, p.2240-2251, 2011.

KOMERS, K.; SKOPAL, F.K.; CEGAN, A.; Continuous biodiesel production in a cascade of flow ideally stirred reactors. **Bioresource Technology**, v.101, p.3772-3775, 2010.

LEVENSPIEL, O.; **Chemical Reaction Engineering**, 3 ed. New York, John Wiley & Sons, 1999. 668p.

LEWIS, R. W.; NITHIARASU, P.; SEETHARAMU, K.N.; **Fundamentals of the Finite Element Method for Heat and Fluid Flow**. 1ed. England, John Wiley & Sons Ltd, 2004. 341p.

LEUNG, D.Y.C.; GUO, Y.; Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production. **Fuel Processing Technology**, v.87, p.883-890, 2006.

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, 2010.

MARTINS, E.; ZULIM, L. L.; HANSEN DE ALMEIDA, N. Estudo das condições de produção de biodiesel. In: VIII MOSTRA DE PESQUISA DA PUCPR, Curitiba. **VIII Mostra de pesquisa da PUCPR**. 2006. p.356.

MA, F.; HANNA, M. A.; Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p.1-15, 1999.

MADRAS, G.; KOLLURU, C.; KUMAR, R.; Synthesis of biodiesel in supercritical fluids. **Fuel**, n.83, p.2029-2033, 2004.

MATH, M.C.; KUMAR, S.P.; CHETTY, S.V.; Technologies for biodiesel production from used cooking oil – A review. **Energy for Sustainable Development**, v.14, p.339-345, 2010.

MEHER, L.C.; VIDYA SAGAR, D; NAIK,S.N; Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, p. 248-268, 2006.

MING CHEM, Y.; PEARLSTEIN, A.J.; Viscosity-Temperature correlation for glycerol-water solutions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.26, n.8, 1987.

MORAD, N.A.; MUSTAFA KAMAL, A.A.; PANAU, F.; YEW, T.W.; Liquid specific heat capacity estimation for fatty acids, triacylglycerols, and vegetable oils based on their fatty acid composition, **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.77, n.9, 2000.

NELSON, L. A.; FOGLIA, T.A.; MARMER, W. N. Lipase-catalyzed production of biodiesel. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.73, n.9, 1996.

NETO, P. R. e ROSSI, L. F. S. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, n.4, p. 531-537, 2000.

NI, J.; MEUNIER, F. C.; Esterification of free fatty acids in sunflower oil over solid acid catalysts using batch and fixed bed-reactors. **Applied Catalysis A: General**, v. 333, p. 122-130, 2007.

NORILER, D. **Modelagem matemática e simulação numérica do escoamento líquido-vapor num prato de destilação**. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, 2003.

NOUREDDINI, H.; TEOH, B.C.; CLEMENTS, L.D.; Densities of vegetable oil and fatty acids, **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.69, n.12, 1992.

NOUREDDINI, H.; ZHU, D., Kinetics of Transesterification of Soybean Oil. **Biocatalysis Articles**, v.74, n.11, p.1457-1463, 1997.

OLIVEIRA, Erica Vanessa Albuquerque. **Síntese de biodiesel a partir da transesterificação do óleo de soja por catálises homogênea e heterogênea**. Dissertação. (Mestrado em Química). Departamento de Química da Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**, 8 ed. McGraw-Hill. 2008. 2559p.

PFANNKUCH, H. O. Contribution à l'étude des déplacements des fluides miscibles dans un milieu poreux. **Revue de l'Institut Français du Pétrole**, v.18, n.2, p. 1-54, 1963.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A.; ANDRADE,

J. B.; Biodiesel: An Overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v.16, n.6B, p.1313-1330, 2005.

PIPUS, G.; PLAZL, I.; KOLOINI, T. Esterification of benzoic acid in microwave tubular flow reactor. *Chemical Engineering Journal*. v. 76, p. 239-245, 2000.

PORTIER, O.; LECLERC, J.; PONS, M. Influence of geometrical and operational parameters on the axial dispersion in an aerated channel reactor. **Water Research**, v.39, p.4454-4462, 2005.

RIBEIRO DE LIMA, D. **Produção de ésteres etílicos (biodiesel) a partir da transesterificação básica de óleo residual**. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, 2008.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R.M. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, n.1, p. 199 - 210, 1998.

SHAHID, E.M.; JAMAL, Y.; Production of biodiesel: A technical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.15, p.4732-4745, 2011.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; UPADHYSAY, S. N.; Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. **Fuel**. v. 87, p.2355-2377, 2008.

SHIBASAKI-KITAKAWA, N.; HONDA, H.; KURIBAYASHI, H.; TODA, T.; FUKUMURA, T.; YONEMOTO, T.; Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 416 – 421, 2007.

SINGH, S.P.; SINGH, D.; Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p.200-216, 2010.

STAMENKOVIC, O. S.; TODOROVIC, Z. B.; LAZIC, M. L.; VELJKOVIC, V. B.; SKALA, D. U., Kinetics of sunflower oil methanolysis at low temperatures, **Bioresource Technology**, v. 99, p.1131-1140, 2008.

TAT, M.E.; VAN GERPER, J.H.; The kinematic viscosity of biodiesel and its blends with diesel fuel. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.76, n. 12, 1999.

TATE, R.E.; WATTS, K.C.; ALLEN, C.A.W.; WILKIE, K.I.; The densities of three biodiesel fuels at temperatures up to 300°C, **Fuel**, v.85, p. 1004-1009, 2006.

THEERAEK, P.; PHONGTHANAPANICH, S.; DECHAUMPHAI,P.; Solving convection-diffusion-reaction equation by adaptive finite volume element method. **Mathematics and Computers in Simulation**, v.82, p.220-233, 2011.

VICENTE, G.; COTERON, A.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL,J.; Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production. **Industrial Crops and Products**, v.8, p.29-35, 1998.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J.; Optimization of Brassica carinata oil methanolysis for biodiesel production. **Journal of American Oil Chemists Society**, v.82, n.899, 2005.

ZIMMERMAN, W. B. J. **Process Modelling and Simulation with Finite Element Methods**, 1 ed. Singapura, World Scientific Publishing Co. Pte Ltd, 2004. 366p.

WENDT, J. F. **Computational Fluid Dynamics – An Introduction**, 3 ed. Belgium, Springer, 2009. 332p.

WUST, E. **Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos**. 2004. 113p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Regional de Blumenau - FURB, Blumenau.