



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Projeto e estudos preliminares de modelagem de um reator
oscilatório para produção de biodiesel**

Leonardo José Brandão Lima de Matos

Fortaleza, 2008



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Projeto e estudos preliminares de modelagem de um reator
oscilatório para produção de biodiesel**

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós
Graduação em Engenharia Química do
Departamento de Engenharia Química da
Universidade Federal do Ceará.

Orientadores: Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes
Prof. Dr. Samuel Jorge Marques Cartaxo

Fortaleza, 2008

M381p Matos, Leonardo José Brandão Lima de
Projeto e estudos preliminares de modelagem de um reator oscilatório
para produção de biodiesel / Leonardo José Brandão Lima de Matos, 2008.
124 f. ;il. color. enc.

Orientador: Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes
Co-Orientador : Prof. Dr. Samuel Jorge Marques Cartaxo
Área de concentração: Análise e Desenvolvimento de Processos
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de
Tecnologia. Departamento de Engenharia Química, Fortaleza, 2008.

1. Reação de transesterificação 2. Projeto de reatores 3. Modelagem
matemática I . Fernandes, Fabiano André Narciso (orient.) II. Cartaxo,
Samuel Jorge Marques (co-orient.) III. Universidade Federal do Ceará –
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química IV. Título

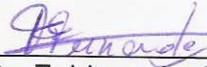
CDD 660

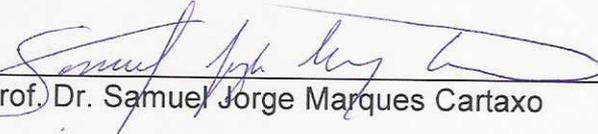
Projeto e estudos preliminares de modelagem de um reator oscilatório para a produção de biodiesel

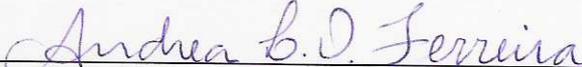
Leonardo José Brandão Lima de Matos

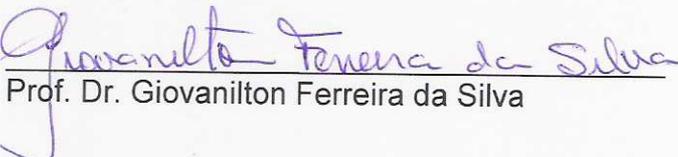
Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada por:


Orientador
Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes


Orientador
Prof. Dr. Samuel Jorge Marques Cartaxo


Prof.ª. Dr.ª. Andrea Lopes de Oliveira Ferreira


Prof. Dr. Giovanilton Ferreira da Silva

Dedico esta dissertação a Deus pela força e sobriedade durante mais esta etapa de minha vida.

Aos meus pais pelo apoio irrestrito, confiança, força, amizade e compreensão,

Aos meus irmãos pelo apoio, força, amizade e paciência,

À Uiana pelo amor, confiança e incentivo,

Aos meus familiares e amigos pelo apoio e incentivo dados.

AGRADECIMENTOS

À Deus, representado pela força onipresente e onisciente que guia a humanidade.

À minha família, por terem me dado todo amor e amizade que me fortaleceram até agora; especialmente meus pais, Livramento e José;

à minha mana Ludmilla Karen, que conviveu uma boa parte comigo em Fortaleza sabendo vencer as adversidades tendo compressão e me fortalecendo;

à meu mano Fabiano Matos que sempre foi um referencial de persistência e sabedoria;

agradeço também a minha namorada, Uiana Coimbrã, pelo amor, amizade e, acima de tudo, compreensão, pois soube suportar a distância com muita sabedoria;

aos colegas, mestrandos e alunos do Laboratório de Catálise e Energia, agradecimento em especial a Francielle, Lana e Gabrielly que não se pouparam em atenção e ajuda na realização de pesquisas experimentais. Também ao NUTEC que foi importante para enriquecer meus conhecimentos sobre o assunto.

Agradeço aos meus orientadores e professores: Fabiano Narciso e Samuel Cartaxo, pela orientação e dedicação em solucionar todas as dificuldades encontradas no decorrer da elaboração desta tese. Agradeço principalmente pela contribuição científica e profissional, pois sei que estas serão as precursoras da minha carreira;

Ao CNPq e ao BNB/FUNDECI pelo suporte financeiro.

Enfim, a todos os amigos e professores que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, os meus sinceros agradecimentos.

"É melhor tentar e falhar,
que preocupar-se e ver a vida passar;
é melhor tentar, ainda que em vão,
que sentar-se fazendo nada até o final.
Eu prefiro na chuva caminhar,
que em dias tristes em casa me esconder.
Prefiro ser feliz, embora louco,
que em conformidade viver ..."

Martin Luther King

RESUMO

Nos últimos 20 anos a tecnologia oscilatória tem sido estudada principalmente em algumas universidades inglesas. Os pesquisadores da área procuraram aprimorar o conhecimento sobre a mistura não usual dos reatores OFRs (*Oscillatory Flow Reactor*). Os reatores OFRs são considerados intensificadores de processos, ou seja são capazes de processar de forma contínua reações que são processadas de forma descontinuada pois necessitam de longos tempos de residência. As reações para obtenção do biodiesel são consideradas longas e por isso, na maioria das indústrias o combustível é obtido em reatores batelada. Devido ao grande volume de produção um processo contínuo seria mais vantajoso. O reator projetado para ser usado de forma contínua na produção de biodiesel é totalmente baseado na tecnologia oscilatória. Para a análise do design do reator foram observados oito parâmetros do sistema OFR, incluindo 3 geométricos (D , d_o e L), três parâmetros de operação (u , ω , x_0) e dois parâmetros de fluido (ρ e ν). A análise das medidas escolhidas para o reator foi feita em relação aos grupos adimensionais envolvidos como o Reynolds (Re_n), Reynolds oscilatório (Re_o), a razão entre as velocidades superficial média e a oscilatória (ψ) e número de Strouhal (St), para as condições operacionais de amplitude entre 5 a 10 milímetros e frequência entre 2 a 5Hz. Os parâmetros foram analisados considerando as condições reacionais de produção do biodiesel. Foram observados também a queda de pressão no reator e a densidade de energia dissipada, a análise foi feita de forma comparativa com reatores de outros diâmetros de tubulação, e o projeto escolhido teve os parâmetros geométricos de $D=25,4\text{mm}$, $d_o=12,2\text{mm}$. Para o valor do espaçamento o intervalo escolhido para o espaçamento entre as chicanas é de $L=1,5D$ e $2D$, considerado para melhores condições de mistura. A capacidade operacional máxima permitida para o mecanismo oscilatório foi dada para a frequência de 13Hz e amplitude de 15mm. Para essas condições de máxima amplitude e frequência foram feitas análises cinemática e dinâmica para determinação da mola adequada ao mecanismo oscilatório. A mola padronizada de estampo foi o tipo escolhido para o projeto, o valor da constante elástica da mola foi de 5,4N/mm. Para a modelagem foi proposto um modelo de dois CSTRs interconectados representando um CSTR que foi colocado em série com outros de mesma configuração, o que gerou um modelo de 3 parâmetros (N , θ , ϕ) para representar o reator oscilatório. A linguagem FORTRAN e uma subrotina de integração numérica baseada no método de Runge-Kutta presente na biblioteca IMSL foi utilizada para obter as curvas de DTR e a superfície de resposta para o rendimento da reação de transesterificação em relação aos parâmetros θ e ϕ . A faixa de rendimento abaixo do rendimento do reator batelada indicou que o modelo pode ser usado para representar um reator oscilatório não-ideal, porém a avaliação final do modelo deve ser feita experimentalmente, para essas condições foram obtidas com o valor de N (número de CSTRs) fixado e a variação dada apenas para os parâmetros θ e ϕ .

Palavras-Chaves: Reator Oscilatório, Biodiesel, Reação de transesterificação, Projeto de reatores, Modelagem Matemática.

ABSTRACT

In the last 20 years the oscillatory technology has been studied mainly in some English universities. The researchers of the area had looked for to improve the knowledge on the not usual mixture of the OFRs reactors (*Oscillatory Flow Reactor*). The OFRs reactors are considered processes intensifiers, which means they are capable to process of continuous form reactions that occur in batch and need long times of residence. The reactions for attainment of biodiesel are considered long and therefore in the majority of the industries, the fuel is produced in batch reactors. Due to the great volume of production a continuous process would be more advantageous. The projected reactor to be used of continuous form in the production of biodiesel is totally based on the oscillatory technology. For the analysis of design of the reactor eight parameters of system OFR had been observed, including 3 geometric ones (D , d_o and L), three parameters of operation (u , ω , x_0) and two fluid parameters (ρ and ν). The analysis of the measures chosen for the reactor was made in relation to the involved dimensionless groups as Reynolds (Re_n), oscillatory Reynolds (Re_o), the reason between the superficial average velocity and oscillatory velocity (ψ) and number of Strouhal (St), for the operational conditions of amplitude from 5 to 10 millimeters and frequency from 2 to 5Hz. The parameters were analyzed observing the reactions conditions of biodiesel production. It had been observed also the fall of pressure in the reactor and the density of wasted energy, the analysis was made of comparative form using reactors with other diameters of tubing, and the chosen project had the geometric parameters of $D=25,4\text{mm}$, $d_o =12,2\text{mm}$. For the value of the distance between the adjacents baffles of the OFR reactor was chosen the range from $L=1,5D$ to $2D$. The allowed maximum operational capacity for the oscillatory mechanism was given for the frequency of 13Hz and amplitude of 15mm. For these conditions of maximum amplitude and frequency had been made kinematics and dynamic analyzes for determination of the adequate spring to the oscillatory mechanism, the standardized spring of stamp was the type of spring chosen for the project, the value of the elastic constant of the spring was of 5,4N/mm. For the modeling was considered a model of two interconnected CSTRs representing a CSTR that was placed in series with others of same configuration, what it generated a model of 3 parameters (N , θ , φ) to represent the oscillatory reactor. Language FORTRAN and a subroutine of numerical integration based on Runge-Kutta method present in library IMSL was used to get the DTR curves and the surface of reply for the yield of the transesterification reaction in relation to the parameters θ and φ . The yield range below yield of the batch reactor has indicated that the Model can be used to represent a non-ideal oscillatory reactor, but it is necessary to evaluate the Model experimentally. The conditions were obtained with a fixed N value (number of CSTRs) and the variation of the parameters θ and φ .

Word-Key: Oscillatory reactor, Biodiesel, Reaction of transesterification, Project of reactors, Mathematical Modeling.

NOMENCLATURA E ABREVIÇÕES

ABREVIÇÕES

OFR	Oscillatory flow reactor
OBR	Oscillatory baffled reactor
DTR	Distribuição do tempo de residência
TG	Triacilglicerídeo
DG	Diacilglicerídeo
MG	Monoacilglicerídeo
ME	Metanol
GL	Glicerina
BI	Biodiesel

NOMENCLATURA

a	aceleração	(m/s^2)
C_0	coeficiente do orifício	
D	diâmetro interno do tubo	(mm)
d_0	diâmetro do orifício da chicana	(mm)
f	freqüência oscilatória	(Hz)
k_{La}	coeficiente de transferência de massa de oxigênio	(min^{-1})
L	espaçamento entre chicanas adjacentes	(mm)
N	número de reatores	
m_t	número de chicanas no reator	
Re_o	número de Reynolds oscilatório	
Re_n	número de Reynolds	
u	velocidade superficial média	(mm/s)
St	número de Strouhal	
t	tempo	(min)

S	relação entre a área da seção transversal do tubo e o orifício da chicana	
x_0	amplitude	(mm)
β	espaço vazio da seção transversal do reator	(mm)
δ	espessura da chicana	(mm)
ε	densidade de energia dissipada	(W/m ³)
θ	parâmetro de volume	θ
κ	relação entre os tempos de residência	
μ	viscosidade	(Pa.s)
ν	vazão	(L/min)
ρ	densidade	(kg/m ³)
τ	densidade de energia dissipada	(W/m ³)
φ	parâmetro para vazão	
ψ	razão entre as velocidades oscilatória e superficial	
ω	velocidade angular	(rad/s)

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 -	Reação de transesterificação: os grupos presentes no óleo (R_1 , R_2 , R_3) são cadeias carbônicas de ácidos graxos e o grupo do álcool (R) representa um alquil (quase sempre metil ou etil).....	23
Figura 3.2 -	Formação de um metóxido a partir do íon hidróxido e do álcool metílico.....	24
Figura 3.3 -	Ataque do metóxido à carbonila da molécula de monoacilglicerídeo.....	24
Figura 3.4 -	Etapa final da reação: formação de éster e do glicerol.....	25
Figura 3.5 -	Reação de Saponificação do Ácido Láurico.....	25
Figura 3.6 -	Reação de formação da água em solução de álcool e hidróxido.....	27
Figura 3.7-	Reação de Esterificação Metílica de Ácido Graxo.....	28
Figura 3.8 -	Mecanismo da reação da esterificação metílica do ácido láurico...	28
Figura 3.9 -	Desenho técnico de uma Patente de Van Dijck (1935).....	31
Figura 3.10 -	Exemplo de vaso oscilatório: coluna de pratos pulsantes, modelo de Wilson <i>et al.</i> (2005).....	32
Figura 3.11 -	Exemplos de vasos oscilatórios: pistão oscilante, modelo de Harvey <i>et al.</i> (2001).....	32
Figura 3.12 -	Exemplos de vasos oscilatórios: sistema pulsante hidráulico/pneumático, modelo da empresa KMPS (PORTAL LIQUID-EXTRACTION).....	33
Figura 3.13 -	Exemplos de vasos oscilatórios: sistema pulsante pneumático, modelo de Murthy <i>et al.</i> (1989).....	34
Figura 3.14 -	Representação de uma seção longitudinal do OFR. L - espaçamento interchicanas, δ - espessura da chicana, D - diâmetro interno do reator, d_o - diâmetro do orifício da chicana.....	35
Figura 3.15 -	Descrição do movimento periódico do fluido no OBR (Oscillatory baffled reactor), e indicação do vórtice formado durante o movimento.....	36

Figura 3.16 - (a)-Movimento oscilatório em tubo sem chicanas, (b)- Movimento oscilatório moderado em tubo com chicanas, (c)- Movimento oscilatório elevado em tubo com chicanas.....	39
Figura 3.17 - Aumento da transferência de calor no OFR de $D=24\text{mm}$ e $L=1,5D$	43
Figura 3.18 - Coeficiente de transferência de massa vs. densidade de energia para o fluxo oscilatório e para correlação de Linek.....	44
Figura 3.19 - Representação esquemática do mecanismo came-seguidor.....	46
Figura 3.20 - Determinação de DTR em um reator oscilatório.....	48
Figura 3.21 - Comportamento de um OFR para DTR, (STONESTREET e VAN DER VEEKEN, 1999).....	54
Figura 3.22 - Reação direta da transesterificação de triacilglicerídeo com metanol.....	55
Figura 3.23 - Etapas da reação para produção de biodiesel a partir de triacilglicerídeo e metanol.....	56
Figura 3.24 - Configuração do modelo de N reatores contínuos em série, representado para um componente (triacilglicerídeo). da reação...	59
Figura 4.1 - Configuração Básica do Sistema Oscilatório OFR.....	61
Figura 4.2 - Coeficiente de transferência de massa vs. ϕ , com $D=100\text{mm}$ (razão de aeração de $0,5\text{vvm}$; amplitude de 12mm), (NI e GAO, 1996).....	63
Figura 4.3 - Tempo de mistura vs. ϕ . Freqüência de oscilação $=2.8\text{Hz}$ (NI <i>et al.</i> , 1998).....	64
Figura 4.4 - Configuração do Gap (β).....	65
Figura 4.5 - Energia dissipada ao longo dos reatores OFR($x_0=2\text{m}$ e $f=5\text{Hz}$) e PFR($Re=2500$).....	71
Figura 4.6 - Configuração detalhada das tubulações que compõem o reator oscilatório (medidas em milímetro).....	75
Figura 4.7- Sistema came-seguidor do projeto.....	77
Figura 4.8- Sistema came-seguidor com pistão.....	77
Figura 4.9 - Nomenclatura básica da mola com um fole em expansão máxima.....	78

Figura 4.10 - (a) Corte do came e (b) Deslocamento do seguidor com rotação de 90° do came.....	80
Figura 4.11 - Deslocamento do Seguidor.....	81
Figura 4.12 - Geometria para obtenção da velocidade do seguidor e o ângulo de pressão, medidas em milímetro.....	82
Figura 4.13- Velocidade do Seguidor.....	82
Figura 4.14 - Aceleração do Seguidor.....	85
Figura 4.15 - Forças atuantes no mecanismo came-seguidor do sistema oscilatório estudado.....	86
Figura 4.16 - Forças atuantes nas condições máximas de frequência e amplitude do sistema.....	89
Figura 5.1 - Sistema da reação real.....	95
Figura 5.2 - Sistema da reação modelo.....	95
Figura 5.3 - Configuração do modelo de “N” reatores em série com duas regiões (I e II) em cada CSTR, representado para um componente (triacilglicerídeo) da reação.....	98
Figura 5.4 – Resposta a uma entrada de traçador tipo pulso para diferentes números de tanques em série para um parâmetro.....	99
Figura 5.5 – Resposta a uma entrada de traçador tipo pulso para diferentes números de tanques em série para três parâmetros.....	100
Figura 5.6 – Modelo proposto em função da DTR com N=20.....	101
Figura 5.7 – Função da DTR para o modelo de dois parâmetros com L=2D.....	102
Figura 5.8 – Função da DTR para o modelo de dois parâmetros com L=1,5D.	102
Figura 5.9 - Resultados para o modelo batelada e modelos com “N” CSTRs em série para transesterificação do óleo de palma com um tempo de residência de 30 minutos nos CSTRs.....	103
Figura 5.10	105
Figura 5.11- Modelo com 10 CSTRs.....	106
Figura 5.12- Modelo com 30 CSTRs.....	106
Figura 5.13- O modelo com 50 CSTRs.....	106
Figura 5.14- O modelo com 70 CSTRs.....	106
Figura 5.15- (a) 20 CSTRs e (b) 30CSTRs (Modelo cinético, Narváez <i>et al.</i> (2007)).....	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 -	Sumário cronológico do desenvolvimento da tecnologia de fluxo oscilatório (NI <i>et al.</i> ,2003b).....	35
Tabela 3.2 -	Efeito do tipo de chicana na dispersão (amplitude = 11,8mm; espaçamento das chicanas=75mm; fração fase óleo=20%),(ZHANG <i>et al.</i> , 1996).....	41
Tabela 4.1 -	Configuração do Reator Oscilatório-OFR, projetado.....	65
Tabela 4.2 -	Análises de amostras de biodiesel (HARVEY <i>et al.</i> , 2003).....	66
Tabela 4.3 -	Comparativo entre o reator OFR ($x_0=2m$ e $f=5Hz$) do projeto e um reator PFR para o mesmo diâmetro $D=25,4mm$ e tempo de residência de 10 minutos.....	70
Tabela 4.4 -	Numeração dos reatores avaliados.....	71
Tabela 4.5 -	Comparativo dos sistemas OFR para condições mínimos de amplitude ($x_0 =5mm$) e frequência ($f=2Hz$) para o tempo de residência $\tau= 10min.$, no intervalo ótimo de conversão de ésteres metílicos de óleo de colza.....	72
Tabela 4.6 -	Comparativo dos sistemas OFR para as condições mínimas de amplitude e frequência.....	73
Tabela 4.7 -	Comparativo dos sistemas OFR para valores máximos de amplitude ($x_0 =10mm$), frequência ($f=5Hz$) e maior tempo de residência $\tau= 10min.$, no intervalo ótimo de conversão de ésteres metílicos de óleo de colza.....	74
Tabela 4.8 -	Estudos experimentais e aplicações de reatores de fluxo oscilatório (OFR).....	76
Tabela 4.9 -	Massa dos componentes do mecanismo oscilatório.....	87
Tabela 4.10 -	Características da mola.....	90
Tabela 5.1 -	Constantes de taxa, para reação de metanólise usando óleo de soja (NOUREDDINI e ZHU, 1997) e outra com óleo de palma (NAVAEZ <i>et al.</i> , 2007).....	94

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
NOMENCLATURA E ABREVIações	ix
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xiv
1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	16
2.1 GERAIS.....	16
2.2 ESPECÍFICOS.....	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 BIODIESEL.....	17
3.1.1 Óleo <i>in natura</i>	17
3.2.2 Biodiesel e inserção na matriz energética do Brasil.....	19
3.2.3 Aspectos ambientais.....	20
3.2.4 Reações e a tecnologia oscilatória.....	23
3.2.4.1 Transesterificação.....	23
3.2.4.2 Esterificação.....	27
3.3 TECNOLOGIA OSCILATÓRIA.....	30
3.3.1 Desenvolvimento da tecnologia oscilatória.....	30
3.3.2 Características do reator e da mistura oscilatória.....	35
3.3.3 Características do Mecanismo Oscilatório.....	45
3.4 MODELAGEM MATEMÁTICA.....	46
3.4.1 Modelo de mistura e o reator oscilatório.....	46
3.4.1.1 A Distribuição do tempo de residência em reatores oscilatórios.....	47
3.4.1.2 Modelos Matemáticos para OFRs não-ideais.....	49

3.4.1.2.1 Modelo de dispersão axial.....	50
3.4.1.2.2 Modelo de tanques em série.....	52
3.4.1.2.3 Modelos químicos para a produção de biodiesel.....	55
4. PROJETO DO SISTEMA OSCILATÓRIO.....	61
4.1 DESIGN DO SISTEMA OSCILATÓRIO.....	61
4.1.1 Reator Oscilatório.....	62
4.1.2 Avaliação do design do OFR.....	69
4.1.3 Mecanismo oscilatório.....	76
4.1.3.1 Escolha das molas.....	78
4.1.3.2 Análise Cinemática.....	80
4.1.3.2.1 Determinação do deslocamento.....	80
4.1.3.2.2 Velocidade.....	81
4.1.3.2.3 Aceleração.....	83
4.1.3.3 Análise Dinâmica.....	85
4.2 CONCLUSÃO.....	90
5. MODELAGEM MATEMÁTICA.....	93
5.1 MODELOS PARA O REATOR OSCILATÓRIO.....	93
5.1.1 Modelagem com três parâmetros.....	95
5.1.2 Análise dos modelos.....	98
5.1.2.1 Análise da distribuição do tempo de residência.....	99
5.1.2.2 Análise do modelo combinado.....	103
5.2 CONCLUSÃO.....	107
REFERÊNCIAS	109
ANEXOS.....	117

1. INTRODUÇÃO

Com o advento do petróleo, o início do século XX foi palco de uma nova revolução industrial. Iniciava-se uma demanda energética global dos motores à combustão movimentados por derivados de petróleo. Ao longo do tempo o petróleo tornou-se uma fonte de riqueza controlada pelas principais nações economicamente desenvolvidas. O avanço da economia mundial, nas últimas décadas, fez entrar em descompasso o consumo e a produção de petróleo, sendo este o principal motivo para que o preço do barril de petróleo se mantenha em constante ascensão. Nesse contexto, fontes alternativas surgiram como uma idéia para redução da dependência mundial dos combustíveis fósseis e como questão importante para uma nova visão de desenvolvimento comprometida com a capacidade de atender às necessidades de gerações futuras.

Como exemplo de fonte alternativa, pode ser citado o biodiesel, que é obtido pela reação de transesterificação de um óleo natural e álcool na presença de um catalisador, essa reação é demorada por isso o uso de reatores batelada é preferível. Porém, o grande volume de produção e o alto grau de padronização do biodiesel são adequados para a indústria com um sistema de produção contínua. O projeto convencional de reatores PFR (*plug flow reactor*) revela-se impraticável devido sua alta razão de comprimento por diâmetro, o que acarreta problemas tais como custo elevado de capital, ocupar grandes extensões, um alto custo para bombeamento e a dificuldade de controle. Já o reator OFR (*oscillatory flow reactor*) permite que tais processos possam ser contínuos, o que o caracteriza como um intensificador de processos.

A conversão para o processo contínuo utilizando o reator oscilatório deve melhorar a economia do processo. Por tornar a mistura mais eficiente o OFR deve originar um melhor produto, conferindo a corrente de saída do reator um processo de separação mais fácil e deve reduzir o tamanho do reator. Essas melhorias podem reduzir o preço do “biodiesel”, tornando-o um produto mais economicamente acessível (HARVEY *et al.*, 2003).

A tecnologia oscilatória surgiu na década de 30 com estudos de Van Djick (1935) para melhorar o contato entre as moléculas de soluto e solvente em processos de extração líquido-líquido. Passado pouco mais de meio século os

primeiros estudos que seriam a base para a configuração dos reatores oscilatórios foram feitos por BRUNOLD et al. (1989) e DICKENS et al. (1989). Desde então os reatores oscilatórios já foram estudados para produção de plásticos biodegradáveis (HARRISON e MACKLEY, 1992), em reação de saponificação para produção de acetato de etila (NI e MACKLEY, 1993), reação de polimerização para produção de poliacrilamida (NI et al., 1998), produção de esterois (HARVEY et al., 2001), intermediários para indústria fotoquímica NI et al. (2003) e biodiesel (HARVEY et al., 2003) dentre outros.

Ni et al. (2003) sugeriu que a tecnologia oscilatória não elimina a tecnologia convencional, assim como os tanques agitados, mas destaca o reator OFR como uma alternativa viável, quando apropriado, podendo ser aplicado com sucesso em um nicho de processos.

Neste trabalho foi proposto um sistema oscilatório composto por reator oscilatório e mecanismo oscilatório. O projeto do reator oscilatório foi feito avaliando-se os parâmetros geométricos e as condições operacionais. O mecanismo oscilatório foi projetado avaliando-se as condições operacionais de esforço máximo (máxima amplitude e frequência de oscilação), para isso foram necessárias análises cinemática e dinâmica do mecanismo.

Foi feito um estudo preliminar de modelagem do reator oscilatório comparando os seguintes modelos: modelo de um parâmetro, onde o parâmetro N determina o número de reatores CSTRs (*continuous stirred tank reactor*) em série que representam o reator oscilatório, e um modelo com três parâmetros (modelo proposto), onde os parâmetros estão relacionados à vazão, ao volume e ao número de CSTRs que representam o reator oscilatório. A avaliação foi feita observando as curvas de concentração e distribuição do tempo de residência para o balanço de massa de um traçador tipo pulso e para os modelos da cinética química da reação de transesterificação proposta por FREEDMAN et al. (1984 e 1986).

2. OBJETIVOS

2.1. GERAIS

O objetivo desse trabalho foi projetar um reator oscilatório em escala laboratorial que possa produzir biodiesel em regime contínuo e também fazer estudos preliminares de modelagem e simulação para o reator projetado.

2.2. ESPECÍFICOS

- Avaliar o projeto do reator oscilatório escolhido a partir de estudos já observados, visando uma melhor condição de mistura e também comparar com modelos já existentes.
- Desenvolver um modelo computacional preliminar apropriado para as reações de obtenção de ésteres alquílicos de ácidos graxos.
- Compreender a tecnologia oscilatória através do entendimento do design¹ do reator oscilatório, do comportamento do fluxo oscilatório, do funcionamento do mecanismo oscilatório e de modelos que possam ser representativos para o processo reacional de produção do biodiesel no OFR.

¹Os termos “projeto” ou “design” do reator são usados alternativamente ao longo do texto quando conveniente.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BIODIESEL

3.1.1 Óleo *in natura*

No final do século dezenove em Augsburg na Alemanha, Rudolf Diesel depositou a patente do motor de combustão interna que se diferenciava do motor de ignição por centelha (motor que equipa a maioria dos carros de passeio) principalmente pelo fato de que a temperatura ao final da compressão que ocorre durante um ciclo de operação é suficientemente alta de modo que haja combustão espontânea do combustível. Quando Rudolf Diesel realizou os primeiros experimentos foi utilizado pó de carvão como combustível para esse motor (MA & HANNA,1999), nesses experimentos ele constatou que este combustível não proporcionava um adequado funcionamento ao seu motor, por isso foram procuradas fontes alternativas. Em uma exposição denominada exposição universal de Paris ocorrida em 1900, Rudolf Diesel apresentou seu invento usando óleo de amendoim como combustível.

Rudolf Diesel dizia que:

“O motor a diesel pode ser alimentado por óleos vegetais e ajudará no desenvolvimento agrário dos países que vierem a utilizá-lo. O uso de óleos vegetais como combustível pode parecer insignificante hoje em dia, mas com o tempo irá se tornar tão importante quanto o petróleo e o carvão são atualmente.”

O potencial combustível destacado por Rudolf Diesel tinha como principais características, o conteúdo energético específico (MJ/kg de combustível) e a possibilidade de ser produzido por diversos tipos de plantas oleaginosas sob diferentes condições climáticas.

Os óleos e as gorduras são substâncias hidrofóbicas, de origem vegetal ou animal, e se constituem predominantemente de triacilglicerídeos que são ésteres de glicerol formados pela combinação de três moléculas de ácidos graxos (PEREIRA *et al.*, 1996).

Estão presentes na maioria dos óleos e gorduras além dos triacilglicerídeos, ácidos graxos livres, mono e diacilglicerídeos, e em menores quantidades, os fosfolípídeos e a matéria insaponificável. Esta última é constituída de esteróis, hidrocarbonetos, pigmentos, antioxidantes, vitaminas etc. A distinção entre um óleo e uma gordura é baseada na sua aparência física, que deve ser observada a 20°C (PEREIRA *et al.*, 1996).

Os primeiros estudos com óleo vegetais apresentavam resultados satisfatórios, porém foram sendo descobertos problemas com a alta viscosidade sendo destacada como principal motivo para a má atomização do combustível, o que resultou em problemas operacionais como depósito no motor, a obstrução nos filtros de óleo e bicos injetores (KUCEK, 2004); esses problemas justificaram o aumento dos custos de manutenção e o comprometimento da vida útil do motor. Por outro lado, foi observado um aumento no tempo de ignição (retardamento da ignição) em motores que operaram continuamente com óleo de soja, tornando mais suave seu funcionamento (KNOTHE *et al.*, 2005).

Devido a suas características combustíveis, óleos vegetais com alto teor de oxigênio foram sugeridos para utilização em motores de operação constante, tornando adequado seu uso em turbinas a gás para produção de energia. Já motores com regime de funcionamento variável relacionados ao setor de transporte, fazia-se necessário uma transformação química do óleo (KNOTHE *et al.*, 2005). Segundo SILVA (2005) as primeiras pesquisas relativas a essas transformações foram feitas com o craqueamento do óleo vegetal e de gordura animal para obtenção de hidrocarbonetos semelhantes aos que constituem o óleo diesel, tal processo era muito custoso e garantia rendimento de no máximo 70%.

Walton em 1939 mencionou que o óleo poderia ser mais bem aproveitado como combustível através da quebra de suas ligações éster-glicerídicas e o descarte da glicerina como combustível, porém não foram realizados experimentos, esse era o primeiro indício do que hoje é chamado de biodiesel (KNOTHE *et al.* 2005).

3.2.2 Biodiesel e inserção na matriz energética do Brasil

No Brasil, o pioneirismo na produção de biodiesel é atribuído ao Engenheiro Químico Exedito Parente, que desenvolveu uma patente nesta área pela Universidade Federal do Ceará em 1980. Após isto, só em 2002 o assunto é retomado ao cenário político por meio do senador Alberto Silva. Segundo FERUCCIO (2007), em 2003, se deu uma seqüência de reuniões com o intuito de avaliar a inserção de biocombustível na matriz energética, sendo uma delas a criação de um grupo de trabalho para a implementação do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel - PNPB (Comissão Executiva Interministerial e Grupo de Gestão).

A lei nº11097/05 (BRASIL, 2005) incrementou em bases econômicas, sociais e ambientais, a participação dos biocombustíveis na matriz energética nacional, e definiu o biodiesel como: *“Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”*. O biodiesel pode ser quimicamente definido como um biocombustível constituído por ésteres alquílicos de ácidos graxos.

A lei também prevê a obrigatoriedade, de 2008 a 2012, da adição de um percentual mínimo de 2% de biodiesel ao óleo diesel, devendo atingir 5% em 2013, podendo ser antecipado para 2010. O Conselho Nacional de Políticas Energéticas (CNPE), no uso de atribuição conferida pela Lei do Biodiesel, determinou a obrigatoriedade dos produtores e importadores de óleo diesel mineral, Petrobrás e REFAP (Refinaria Alberto Pasqualini) da aquisição do biodiesel pelos produtores detentores do Selo Combustível Social.

Existe a possibilidade também de empregar percentuais de mistura mais elevados e até mesmo o biodiesel puro (B100) mediante autorização da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Como exemplo que já pode ser citado: a Companhia Vale, desde maio de 2007, usa biodiesel B20 (mistura de 20% de biodiesel e 80% de diesel comum) em suas locomotivas, recebendo mensalmente em torno de 33 milhões de litros de biodiesel. Um outro exemplo é o contrato firmado em outubro de 2006 entre a Petrobras Distribuidora e a Viação Itaim Paulista, para abastecer 1.800 ônibus (cerca de um quarto da frota de coletivos da

cidade de São Paulo) com seis milhões de litros mensais de B30 (PORTAL AGÊNCIA BRASIL, 2008).

As buscas por tecnologias que viabilizem a produção de biodiesel dependem de medidas políticas de estímulo à sua produção e consumo. No caso do PNPB, algumas medidas já vêm sendo tomadas, tais como incentivos fiscais e financeiros aos produtores, organização de redes de pesquisas, criação do marco regulatório e garantia de compra do produto (ROCHA, 2007).

3.2.3 Aspectos ambientais

A popularidade histórica do motor diesel está atribuída à capacidade de utilizar uma fração do petróleo bruto que foi identificada como resíduo da gasolina. Mais tarde, a durabilidade, capacidade de fornecer alto torque e consumo eficiente do combustível foram os fatores mais determinantes para a sua aplicação (BROGE, 2002).

A compreensão do funcionamento do motor diesel possibilita elucidar muitas vantagens e desvantagens do biodiesel como opção de combustível alternativo. O motor diesel é conhecido também como motor de ignição por compressão, pois não há necessidade de velas de ignição.

Assim que ocorre a auto-ignição nos motores diesel, existe um período denominado de pré-mistura, antes da combustão, onde o combustível acumulado queima muito rapidamente. À medida que a relação da mistura ar/combustível dentro do cilindro se torna menos homogênea, quantidade de partículas de fumaça aumentam, durante o processo de combustão. Embora ainda não se conheça o mecanismo, o biodiesel reduz a quantidade de fumaça e isto parece estar associado ao fato de que o combustível contém oxigênio (KNOTHE *et al.*, 2005). Por outro lado, o biodiesel é pouco volátil, como uma pequena parte não queima na combustão pode terminar se depositando nas paredes do cilindro durante a expansão, sendo essa desvantagem do biodiesel um desafio encontrado pelos projetistas de motores diesel.

A qualificação de auto-ignição de um combustível diesel é observada pelo número de cetano (NC). Se o NC foi muito alto, a combustão pode ocorrer antes do

combustível e do ar estarem apropriadamente misturados, resultando em combustão incompleta e na emissão de fumaça. Se o NC for muito baixo, podem ocorrer falhas no motor, trepidação, aumento excessivo da temperatura do ar, aquecimento lento do motor ao ser acionado e, também, fenômenos de combustão incompleta (KNOTHE *et al.*, 2005).

O Biodiesel apresenta NC em torno de 56, ou seja, 18% maior que o diesel mineral, com conseqüente elevado poder de auto-ignição e de combustão que se reflete de modo especial na partida “à frio”, no ruído do motor e no gradiente de pressão nos motores diesel (SILVA, 2005).

Um outro desafio para os projetistas de motores diesel com o biocombustível é reduzir a emissão de óxidos de nitrogênio (NO_x), que normalmente aumenta quando adicionado o biocombustível. As emissões de NO_x estão associadas com as altas temperaturas dos gases e a menor quantidade de combustível para relação ar/combustível o que caracteriza uma mistura pobre na câmara de combustão (LAURINDO, 2003). Por outro lado, a combustão do biodiesel é isenta de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (compostos cancerígenos) e de óxidos de enxofre (SO_x). Os óxidos de enxofre liberados para atmosfera, principalmente pela combustão do diesel nas indústrias, usinas termoelétricas e pelos veículos de transporte, podem ser carregados por milhares de quilômetros antes de reagirem com moléculas de água originando ácidos que mais tarde se precipitam, causando a denominada chuva ácida.

A chuva ácida ajuda a corroer os materiais usados nas construções como casas, edifícios e arquitetura, represas e podem causar até mesmo danos irreversíveis em turbinas hidrelétricas. Estimam-se em U\$ 5 bilhões os custos anuais de conserto ou substituição de estruturas danificadas pela deposição de ácidos nos Estados Unidos (SIMON e DEFRIES, 1992).

Essas chuvas são prejudiciais ao ser humano, pois quando atingem o solo liberam íons metálicos como o cobre e o alumínio que podem alcançar os rios e ao serem utilizados pelo homem causam sérios problemas a saúde. O cobre mobilizado foi implicado nas epidemias de diarréia em crianças e jovens. Acredita-se que existem ligações entre o abastecimento de água contaminado com alumínio e a ocorrência de casos da doença de Alzheimer (MOTA, 2003).

No Brasil, a mata atlântica é extremamente afetada pela chuva ácida, uma vez que muitos centros urbanos e industriais se localizam próximos ao litoral. Em

Cubatão (São Paulo) vários programas de reflorestamento têm acontecido nos últimos anos, a fim de proteger as encostas cuja a vegetação foi destruída pelas chuvas ácidas.

Ainda no Brasil, do ponto de vista ambiental não é oportuna à ampliação da utilização dos motores diesel para veículos de passeio visto que, os teores de enxofre permitido estão em 500 mg/kg para o diesel metropolitano e 2.000 mg/kg para o diesel comercializado no interior (Resolução nº 15 da ANP, de 17 de julho de 2006).

Segundo a Agência Brasil (2008), a Petrobrás dará início à distribuição para os fabricantes de veículos movidos a óleo diesel do insumo com um teor de enxofre de 50 mg/kg, obtidos por um processo aprimorado de refino/dessulfurização. Desta forma entra em sua fase de teste nas montadoras e com previsão de ser utilizado nos veículos pesados em circulação no país, a partir de 2009. Com isso a Petrobrás atende às especificações da resolução mais recente da Agência Nacional do Petróleo (ANP), de número 32/2007 (Anexo 1). Além do processo de refino do diesel, a redução do teor de enxofre pode ocorrer com a simples adição do biodiesel ao diesel.

Na Europa, desde janeiro de 2005, o diesel comercializado deve apresentar, no máximo, 50 ppm de enxofre, mas em alguns países europeus já é adotado o teor máximo de 10 ppm, teor esse que será obrigatório em toda a União Européia a partir de 2009 e que já é adotado no Japão.

Na medida em que a localização e prospecção do petróleo se tornam mais dispendiosas e as preocupações com questões ambientais sobre emissões de gases poluentes aumentam, a necessidade de criar combustíveis limpos e renováveis que possam substituir os tradicionais combustíveis fósseis motivou pesquisas para a implantação de projetos de caráter auto-sustentável.

3.2.4 Reações e a tecnologia oscilatória

Atualmente, as reações de transesterificação e esterificação são os tipos de reações estudadas para a produção de “biodiesel” intensificada pela tecnologia oscilatória.

A transesterificação por catálise homogênea tem sido a rota tecnológica mais difundida e utilizada, mas muitos estudos para produção de biodiesel que buscam a redução de custos, melhores rendimentos e separações mais rápidas das fases ao final da reação, apontam também para outras possibilidades como a esterificação de ácidos graxos, o uso de catalisadores heterôgeneos e novas tecnologias em equipamentos que facilitem a miscibilidade do álcool no óleo, tal como a tecnologia oscilatória.

3.2.4.1- Transesterificação

Para que o biodiesel seja produzido, óleos vegetais ou gorduras animais na presença de álcoois primários são submetidos a uma reação química denominada transesterificação (alcoólise). Esta reação é promovida por um catalisador ácido ou básico (Figura 3.1).

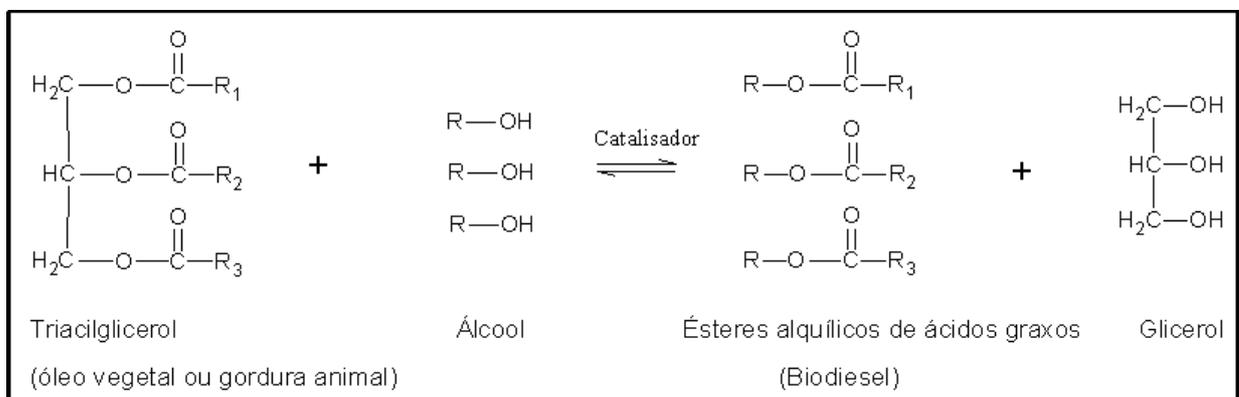


Figura 3.1 - Reação de transesterificação: os grupos presentes no óleo (R₁, R₂, R₃) são cadeias carbônicas de ácidos graxos e o grupo do álcool (R) representa um alquil (quase sempre metil ou etil).

Di- e monoacilgliceróis são formados como intermediários durante a reação de transesterificação. O mecanismo proposto por SCHUCHARDT *et al.* (1998) da etapa final na formação de éster alquílico a partir do monoacilglicerol, é mostrado abaixo.

1º Etapa: Formação do Alcóxido:

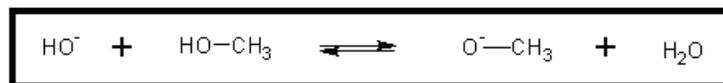


Figura 3.2 - Formação de um metóxido a partir do íon hidróxido e do álcool metílico.

2º Etapa: O metóxido ataca o átomo de carbono da carbonila da molécula de monoacilglicerídeo (MG) para formar um intermediário tetraédrico (Figura 3.3).

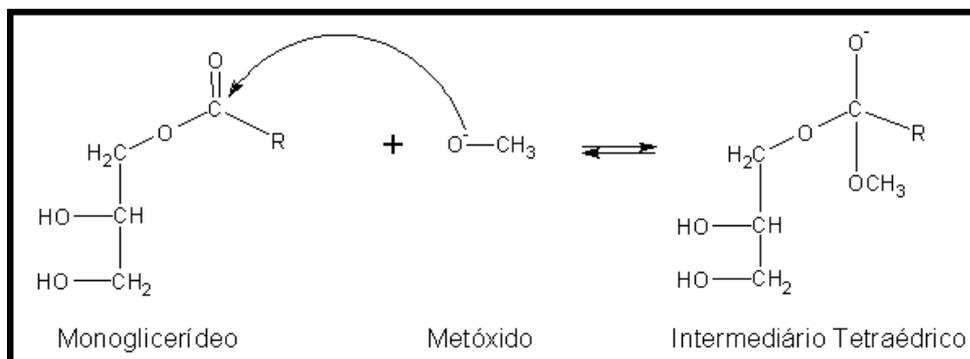


Figura 3.3 - Ataque do metóxido à carbonila da molécula de monoacilglicerídeo.

3º Etapa: O par de elétrons livres que tem o oxigênio do intermediário desloca-se até o carbono, provocando a saída do ânion do glicerol e formando o éster.

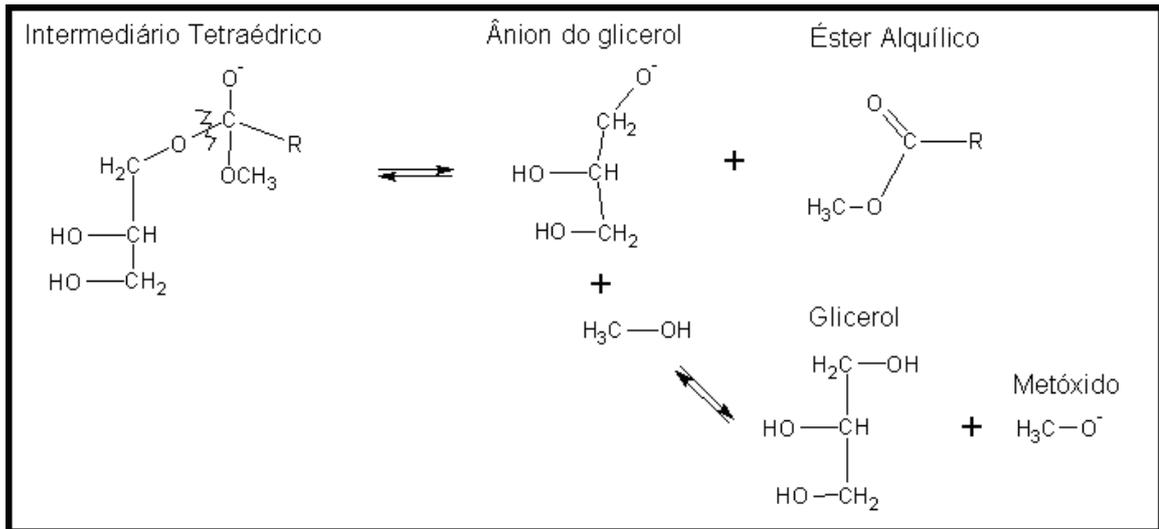


Figura 3.4 - Etapa final da reação: formação de éster e do glicerol.

Em catálise homogênea, catalisadores ácidos fornecem alto rendimento em ésteres monoalquílicos, mas a reação é lenta e normalmente requer temperaturas de 100°C e mais de 3 horas para atingir uma boa taxa de conversão (FREEDMAN *et al.*, 1984). Outra desvantagem é a presença de traços de ácidos não reagidos provocar a corrosão dos componentes do motor, devendo ser eliminados completamente do produto final, o que implica em muitas etapas de purificação.

Se um óleo possui índice de acidez superior a 1% e muita água tais como os óleos utilizados em frituras a catálise ácida é preferida (MEHER *et al.*, 2006). Estes óleos possuem grandes quantidades de ácidos livres que não podem ser transformados em biodiesel via catálise alcalina porque, estando livres, reagem rapidamente com o catalisador produzindo sabões que inibem a separação entre o éster e a glicerina nas etapas de lavagem com água ver Figura 3.5 (KUCEK, 2004).

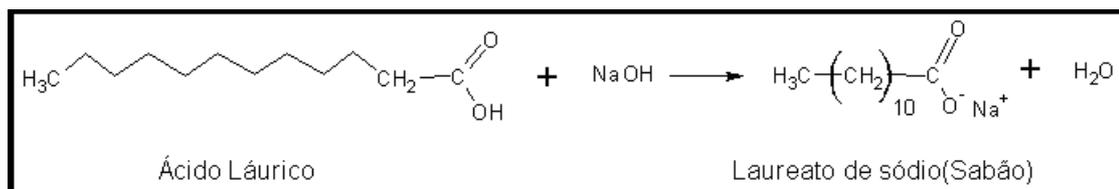


Figura 3.5 - Reação de Saponificação do Ácido Láurico

Os catalisadores básicos são preferidos em comparação aos catalisadores ácidos devido à reação de transesterificação necessitar de menor temperatura e pressão, atingir altas conversões de triacilglicerídeos (TG) em um tempo mais curto e não necessitarem de materiais mais caros devido à possibilidade de corrosão como os catalisadores ácidos.

FREEDMAN *et al.* (1986) investigaram outros parâmetros da reação de transesterificação alcalina além do catalisador, outros parâmetros como a razão molar entre o álcool e o óleo vegetal, a temperatura, o tempo de reação, o grau de refino do óleo vegetal empregado e o efeito da presença de umidade e ácidos graxos livres.

FREEDMAN *et al.* (1984) propuseram para formação de ésteres alquílicos de ácidos graxos algumas condições consideradas ótimas, como:

- Óleo refinado apresentar teor de ácidos graxos livres menor que 0,5%.
- Os álcoois de cadeia curta serem livres de umidade.
- A razão molar álcool:óleo ser de 6:1 ou superior.
- O catalisador utilizado deve ser o metóxido de sódio a 0,5% ou o hidróxido de sódio a 1% (em relação a massa de óleo).
- Os catalisadores são muito higroscópicos; portanto, precauções para evitar contato com a umidade relativa do ar devem ser tomadas.

Se as condições acima forem usadas, conversões de ésteres de 96-98% são obtidas por transesterificação do óleo com álcoois, tais como metanol, etanol e butanol, para 60°C, 75°C e 114°C, respectivamente; durante uma hora de reação. A transesterificação atinge 99% de rendimento a um temperatura de 32°C em 4 horas com um catalisador alcalino.

Soluções de alcóxidos de metais alcalinos com álcool apresentam vantagens sobre os hidróxidos, porque a reação de formação de água (Figura 3.6), não ocorre no sistema de reação, assegurando que o processo de transesterificação permaneça livre de água tanto quanto possível. O uso de alcóxidos também resulta em uma fração glicerínica de maior pureza ao final da reação (KNOTHE *et al.* 2004).

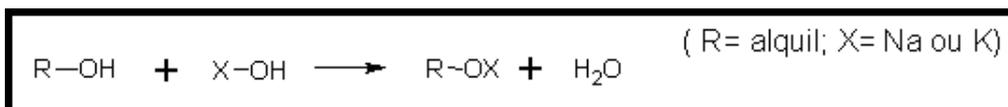


FIGURA 3.6 - Reação de formação da água em solução de álcool e hidróxido

O esquema geral da reação de transesterificação da Figura 3.1 representa uma reação reversível, mas o sentido da reação para formação dos reagentes é desprezível porque o glicerol formado na reação não é miscível no produto, levando a um sistema bifásico.

A adição de co-solventes na reação de metanólise de óleos vegetais, como tetrahidrofurano (THF) ou metil *tert*-butil éter (MTBE), acelera significativamente a velocidade da reação por aumentar a solubilidade do metanol no óleo vegetal, chegando a permitir a obtenção de velocidades comparáveis a processos mais rápidos, como a reação de butanólise (BOOCOCK *et al.*, 1996). Esta medida foi proposta como alternativa para superar a miscibilidade limitada entre o álcool e o óleo nos primeiros estágios da reação, criando um sistema monofásico. A necessidade de recuperação e reciclagem do solvente contribui à complexidade deste procedimento, embora isto possa ser simplificado pela escolha de um co-solvente que apresente um ponto de ebulição próximo ao do álcool que se deseja utilizar. Por outro lado, a manipulação da maioria dos co-solventes, como THF e MTBE, é perigosa e bastante insalubre.

3.2.4.2 Esterificação

Os primeiros anos da produção de biodiesel no Brasil mostraram que a glicerina bruta gerada, na presença significativa de sais e de metanol do processo de transesterificação, sofreu dificuldades para comercialização. Por isso, o grande interesse em purificação da glicerina e a busca de rotas alternativas para o processo.

A reação de esterificação utiliza como matéria-prima ácido graxo livre, ao invés de triacilglicerídeos o que difere da transesterificação, e álcool na presença de um catalisador ácido (Figura 3.7), desse modo evitam-se a formação de sabão e a

produção de glicerina, além disso, existe a possibilidade do uso de resíduos (borra ácida) como matéria-prima.

Permite-se assim a geração de ésteres de ácidos graxos a um custo competitivo com o diesel de petróleo e outros insumos da indústria petroquímica (MONTEIRO *et al.*, 2005).

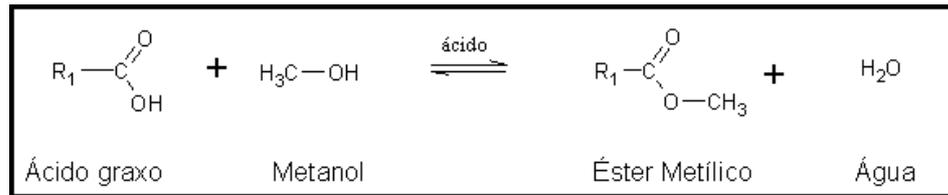


Figura 3.7- Reação de Esterificação Metílica de Ácido Graxo.

O Mecanismo de reação da esterificação metílica do ácido láurico (ácido graxo) é mostrado na Figura 3.8. Neste mecanismo a função do ácido forte é a de protonar o ácido carboxílico (ácido graxo). A carbonila do ácido conjugado sofre então ataque nucleofílico do oxigênio do álcool, gerando o intermediário 1 ainda protonado. As transferências de prótons entre átomos de oxigênio são muito rápidas e a espécie seguinte forma-se pela remoção de um próton do oxigênio próximo ao intermediário, que se adiciona a um dos oxigênios. Os elétrons deslocam-se então para eliminar uma molécula de água e formar o ácido conjugado do éster (intermediário 3), que então perde um próton para formar o éster (ALLINGER, 1976).

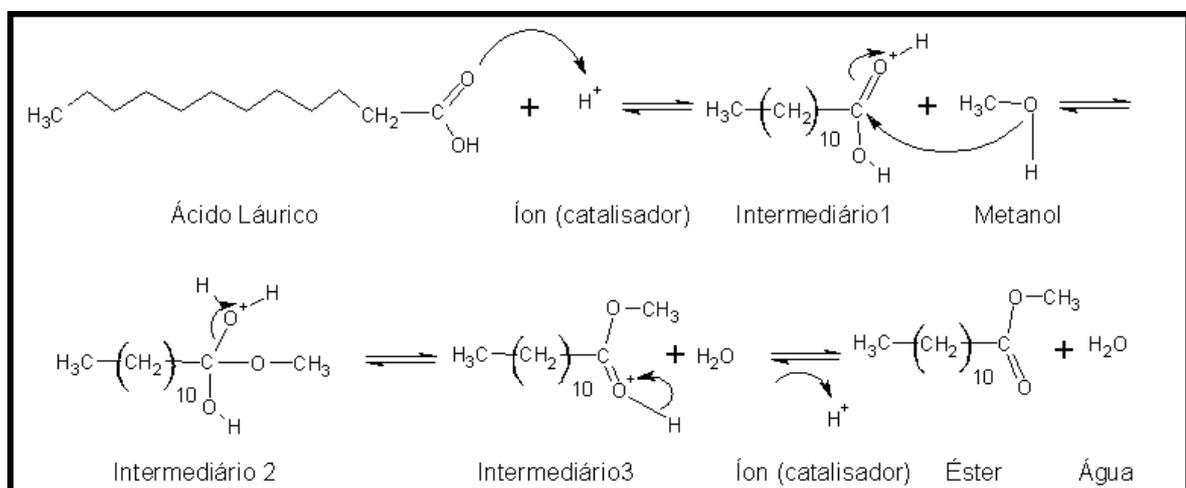


Figura 3.8 - Mecanismo da reação da esterificação metílica do ácido láurico

Para aumentar a conversão do éster formado, pode-se trabalhar com o aumento de temperatura, com excesso de álcool e a presença de catalisadores ácidos, como por exemplo, o ácido sulfúrico ou óxido de nióbio. Além disso, uma matéria prima de boa qualidade, ou seja, que possua um alto teor de ácidos graxos e uma menor quantidade de água e impurezas, fornece um resultado mais satisfatório do processo reacional.

O excesso de álcool desloca o equilíbrio para a formação dos produtos. Porém, se o álcool utilizado como agente esterificante for hidratado há a possibilidade de favorecer o processo de hidrólise, com o deslocamento do equilíbrio para o sentido dos reagentes (ROCHA, 2007).

GONÇALVES *et al.* (2005) analisaram no processo de esterificação o efeito da água presente no etanol comercial hidratado e metanol comercial hidratado ambos com aproximadamente 4% (p/p) de água. Esse estudo foi feito com e sem catalisador. Como esperado, foi observado que a presença de água desfavoreceu a conversão da reação de esterificação, sendo esse fator mais acentuado na reação realizada com etanol hidratado.

A temperatura e a razão molar álcool/ácido graxo são as variáveis que apresentam grande influência no processo de esterificação, favorecerem o conhecimento do comportamento reacional como um todo, partindo das distinções entre as fases formadas no processo, passando pela interpretação das interações existentes entre reagentes e catalisadores, finalizando com a interpretação das estruturas formadas ao final do processo (ROCHA, 2007).

CAMACHO *et al.* (2005) fizeram um estudo comparativo das curvas cinéticas entre reações com os catalisadores ácidos homogêneos: ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido tricloroacético ($Cl_3C-COOH$) e ácido metanosulfônico (H_3C-SO_3H) e uma reação feita na ausência de catalisador realizados com metanol anidro, a $130^\circ C$, na razão molar 3:1. De acordo com os resultados as melhores conversões obtidas, foram para as reações com os catalisadores ácido sulfúrico e ácido metanosulfônico, com conversões de 82% em 30 minutos de reação. Uma explicação para as conversões de TG serem maiores para estes dois ácidos é o fato de ambos serem praticamente anidros. O ácido fosfórico e o ácido tricloroacético, pelo contrário, não o são. O ácido fosfórico, por exemplo, apresenta cerca de 15% em peso de água. A água diminui consideravelmente o rendimento da esterificação.

As plantas industriais que empregam a transesterificação alcalina aplicam também a esterificação como pré-tratamento dos óleos com teor de ácidos graxos superiores a 4% evitando assim a reação de saponificação (KNOTHE *et al.* 2004). MONTEIRO *et al.* (2005) mostraram a proposta de uma etapa de pré-esterificação para remoção de resíduos de ácidos graxos livres e impurezas, como fosfolipídeos e polipeptídeos, dos óleos e gordura, com metanol, sendo adicionado em quantidade superior a sua solubilidade no óleo, na presença de um catalisador ácido (H_2SO_4 ou ácido para-tolueno sulfônico), com temperatura entre 60°C e 120°C. As impurezas ficam dissolvidas na camada alcoólica e assim puderam ser facilmente removidas do óleo ou gordura.

3.3 TECNOLOGIA OSCILATÓRIA

A tecnologia oscilatória intensifica os processos reacionais através de ondas mecânicas. A onda mecânica é uma perturbação que se propaga em um meio elástico, através das vibrações das partículas que constituem o meio. Quando uma onda mecânica se propaga há um transporte de energia cinética e potencial.

3.3.1 - Desenvolvimento da tecnologia oscilatória

O aproveitamento de energia externa pela formação de pulsos é usado para intensificar processos físicos e químicos. O início de sua aplicação está associado com a coluna pulsante estabelecida por VAN DJICK (1935), para a Royal Dutch/Shell laboratório de Amsterdã. Seu invento tinha o intuito de melhorar o contato entre líquidos imiscíveis ou de baixa miscibilidade e com isso poder aplicar um processo de extração ou lavagem (Figura 3.9). Desde então, inúmeras técnicas baseadas nesse princípio, tem sido desenvolvidas e adaptadas para várias aplicações.

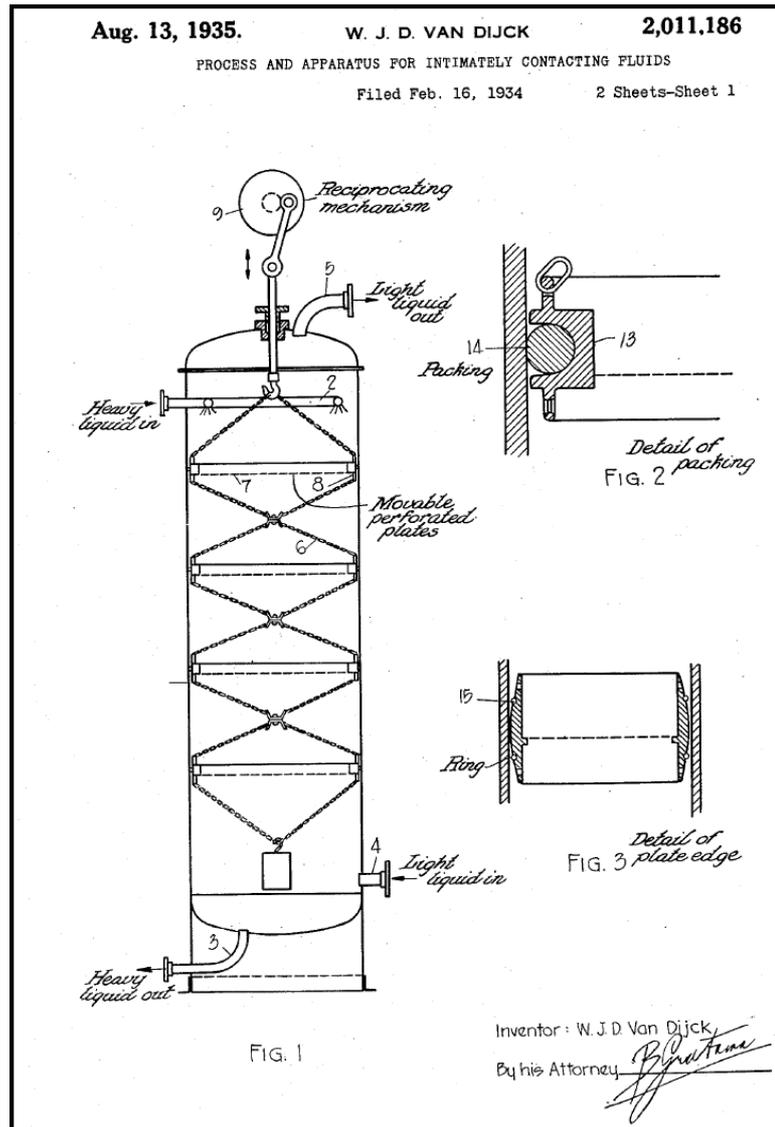


Figura 3.9 - Desenho técnico de uma Patente de Van Dijck (1935).

LEMA *et al.* (2001) classificaram, de modo geral, os equipamentos oscilatórios em dois tipos:

a) Equipamentos com movimentação alternada de alguns elementos intrínsecos da coluna. Como exemplos, a coluna de pratos pulsantes (Figura 3.10) de WILSON *et al.* (2005) usada no método de catálise de transferência de fase para acelerar a reação de butilação de fenilacetnitrila, nessa coluna a pulsação é gerada pelo movimento ascendente e descendente dos pratos. Um outro exemplo é a coluna com pistão oscilante (Figura 3.11), onde o líquido no interior da coluna é impulsionado por um pistão acoplado no fundo do equipamento. Esse equipamento foi utilizado por HARVEY *et al.* (2001) para a produção de esteróis.

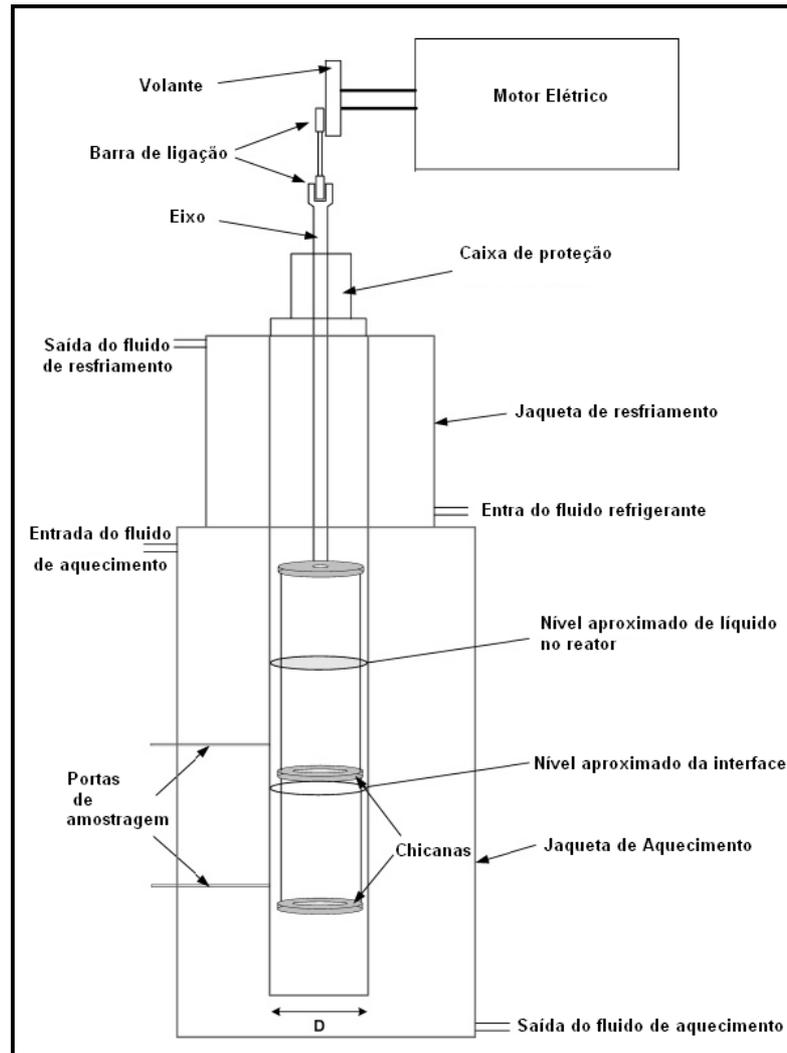


Figura 3.10 - Exemplo de vaso oscilatório: coluna de pratos pulsantes, modelo de Wilson *et al.* (2005).

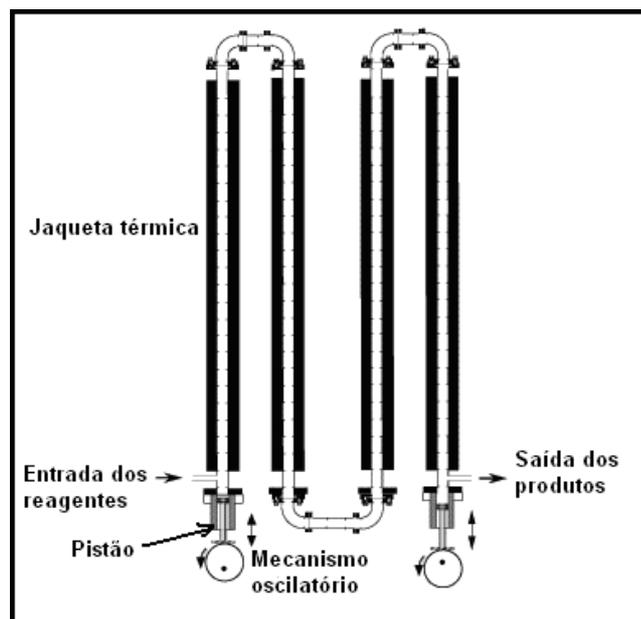


Figura 3.11 - Exemplos de vasos oscilatórios: pistão oscilante, modelo de Harvey *et al.* (2001).

b) No segundo tipo a oscilação é gerada por transmissão hidráulica onde um gás é bombeado para controlar o movimento de um líquido que por sua vez irá transmitir a oscilação para dentro da coluna. Segundo MAK *et al.* (1992), essa perturbação é gerada por um sistema que usa uma bomba de deslocamento positivo e um temporizador de pulso. Como exemplo, a Figura 3.12 mostra uma configuração básica da coluna pulsátil usada em processos de extração líquido-líquido da empresa KMPS.

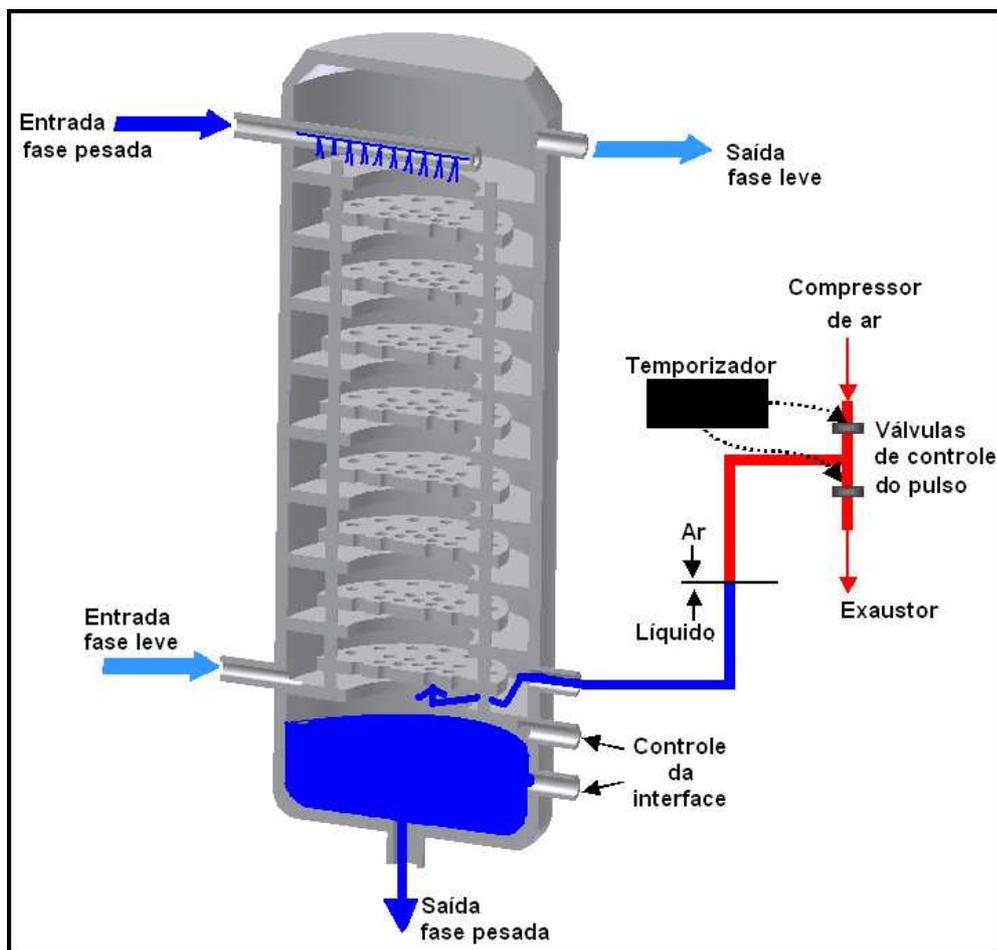


Figura 3.12 - Exemplos de vasos oscilatórios: sistema pulsante hidráulico/pneumático, modelo da empresa KMPS (PORTAL LIQUID-EXTRACTION).

Como um outro exemplo de oscilação gerada por gás pressurizado, a Figura 3.13 mostra o invento de MURTHY *et al.* (1989). Pode ser observado que o ar entra por uma seção paralela a do meio reacional. Quando o gás passa para a outra

seção sua pressão é intensa o suficiente para provocar oscilações no meio reacional, ao final da reação a saída de líquido é aberta. O invento mostrado é um biorreator pulsátil utilizado para a produção de antibiótico através de um cultivo de microorganismo. O ar também participa na reação, pois em contato com o meio reacional aumenta a oxigenação das células otimizando o processo reacional.

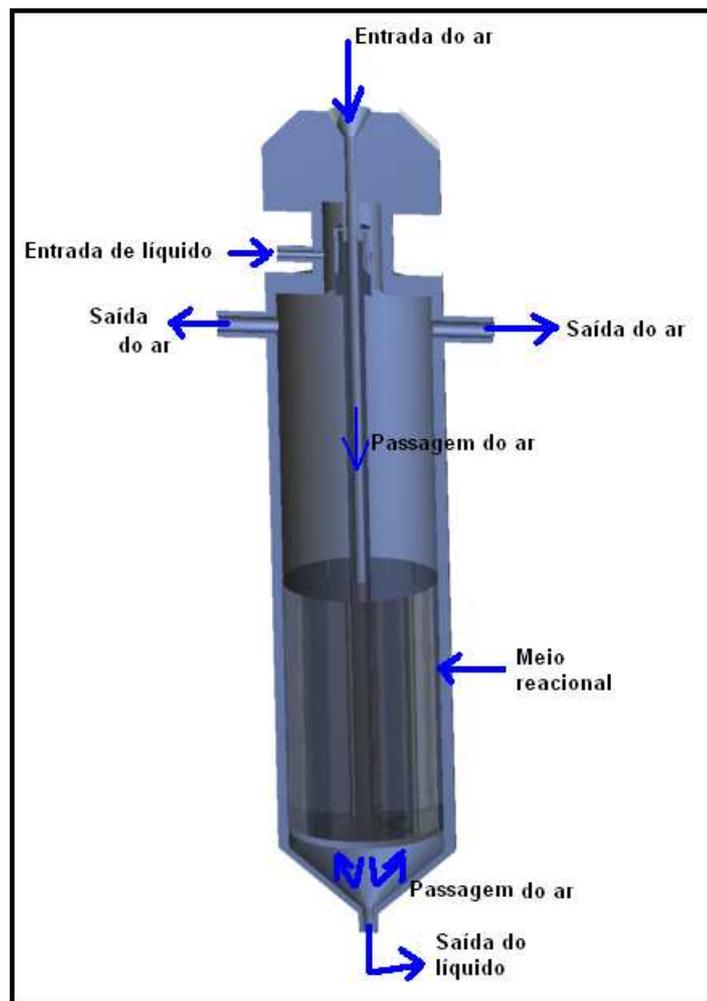


Figura 3.13 - Exemplos de vasos oscilatórios: sistema pulsante pneumático, modelo de Murthy *et al.* (1989).

Os equipamentos oscilatórios foram primeiramente usados em processos de separação para melhorar o contato entre as fases, conseqüentemente, para aperfeiçoar as taxas de transferência de massa. Desde então, eles têm sido

aplicados a inúmeros sistemas, dentro de várias configurações. A Tabela 3.1 resume em ordem cronológica o desenvolvimento da tecnologia de fluxo oscilatório.

Tabela 3.1 - Sumário cronológico do desenvolvimento da tecnologia de fluxo oscilatório (NI *et al.*, 2003b)

Período	Processo	Aplicação	Referência
1950 1960	Extração por solvente	Coluna empacotada pulsante Coluna de pratos pulsante Coluna de pratos recíprocos	LO <i>et al.</i> (1983), GODFREY e STALER (1994)
1970	Transferência de massa gás-líquido	Colunas de pratos pulsante	BAIRD e GARSTANG (1972)
1980	Mistura e Dispersão Otimizar transferência de calor	Tubos com chicanas Coluna oscilatória com chicanas	DICKENS <i>et al.</i> (1989) MACKLEY <i>et al.</i> (1990)
1990	Contato sólido-líquido Reação química Bioprocessos Separação por membrana Filtração	Coluna empacotada pulsante Reator tubular com chicana Coluna tubular com chicana Célula com chicana pulsante Célula filtrante pulsada	MAK <i>et al.</i> (1992) NI e MACKLEY (1993) NI <i>et al.</i> (1995) COLEMAN e MITCHEL (1991) MACKLEY e SHERMA (1993)
2000	Floculação Reator de Saponificação Polimerização Fermentação Cristalização Otimizar produção de biodiesel	Coluna de chicana oscilatória Reator tubular com chicana Coluna de chicana oscilatória Coluna de chicana oscilatória Reator de fluxo oscilatório Reator de fluxo oscilatório	NI <i>et al.</i> (1998) HARVEY e STONESTREET(2001) NI <i>et al.</i> (2001) GAIDHANI <i>et al.</i> (2002) CHEW <i>et al.</i> (2004) HARVEY <i>et al.</i> (2006)

3.3.2 Características do reator e da mistura oscilatória

No final dos anos 80, BRUNOLD *et al.* (1989) e DICKENS (1989) trabalharam com o objetivo de gerar oscilações em um escoamento laminar, mostrando que quando um fluxo periodicamente reversível existir em um tubo adaptado com chicanas tipo orifício central montadas transversalmente ao escoamento e igualmente espaçadas; anéis de vórtices são formados na saída das chicanas.

A aplicação dessas oscilações periódicas no fluido contido em uma coluna cilíndrica com chicanas de orifício uniformemente espaçadas é o conceito básico de um OFR (*Oscillatory flow reactor*). O OFR pode ser operado em batelada ou contínuo, na vertical ou na horizontal, (REIS, 2006). Uma representação esquemática identificando alguns parâmetros geométricos é mostrada na Figura 3.14.

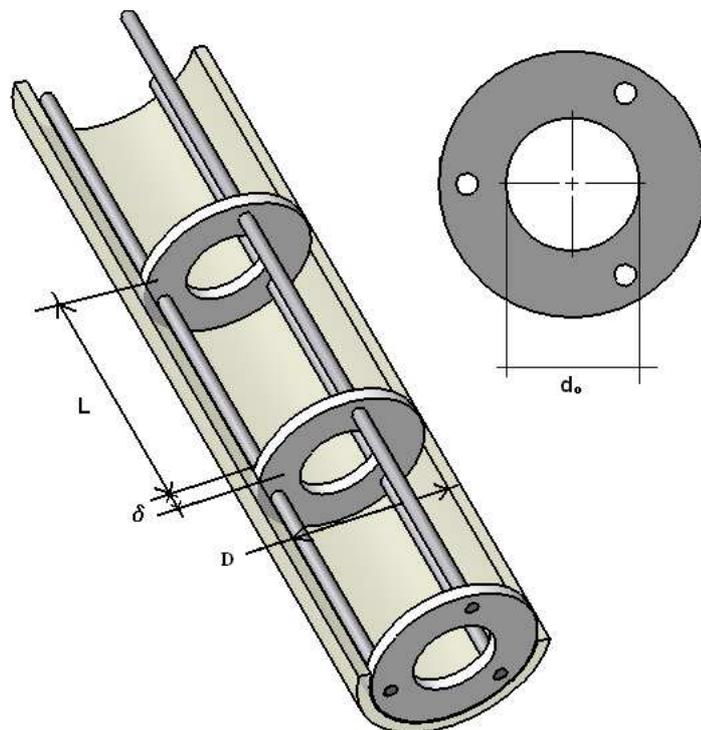


Figura 3.14 - Representação de uma seção longitudinal do OFR. L- espaçamento interchicanas, δ – espessura da chicana, D - diâmetro interno do reator, d_o - diâmetro do orifício da chicana

Reatores oscilatórios com chicanas possuem uma característica única de mistura que resulta em uma velocidade radial e axial de mesma magnitude, o que promove uma mistura uniforme e eficiente nas zonas entre chicanas sucessivas. O mecanismo da mistura para esse tipo de equipamento pode ser entendido com auxílio da Figura 3.15 (FITCH, 2005).

Com a geração de fluxo periódico reversível, vórtices são formados e depois impulsionados para o centro da região interchicanas (região entre duas chicanas adjacentes). A formação, o crescimento e ejeção desses vórtices resultam em um

estado caótico (mistura advectiva) em cada cavidade interchicanas. O fluido é oscilado em uma direção axial por meio de diafragmas, foles ou pistões; ou em uma ou em ambas as terminações de tubo (NI *et al.*, 2002).

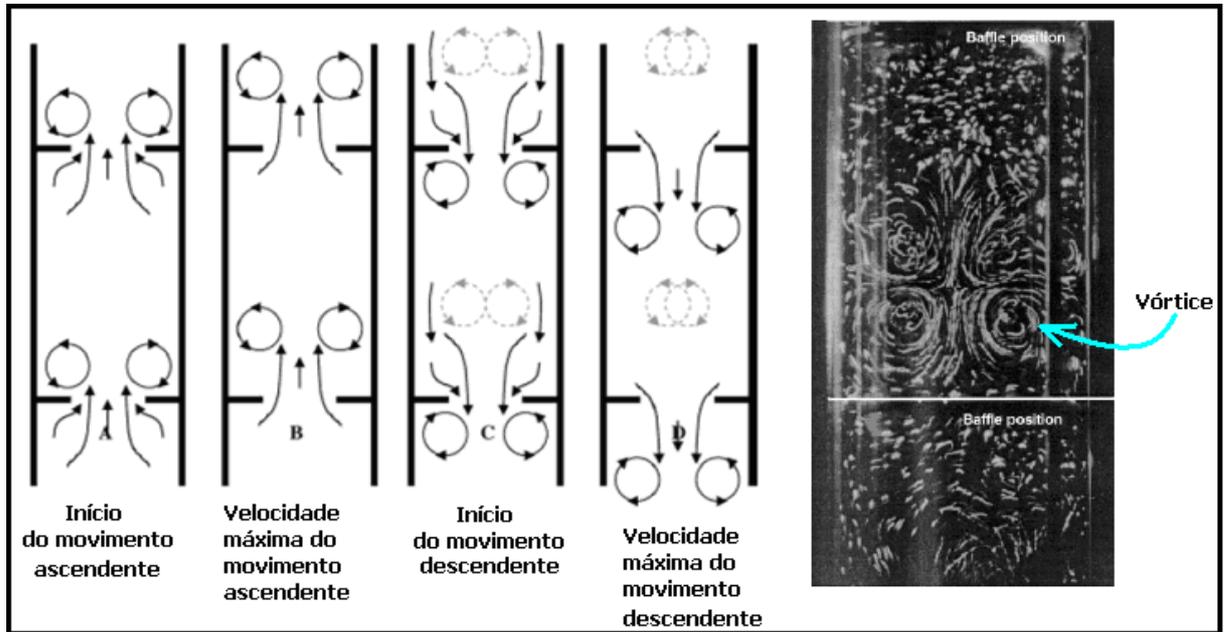


Figura 3.15 - Descrição do movimento periódico do fluido no OBR (Oscillatory baffled reactor), e indicação do vórtice formado durante o movimento.

A natureza dinâmica de misturas de fluxo oscilatório pode ser caracterizada pelos grupos adimensionais, a seguir:

a) Re_n – Número de Reynolds.

$$Re_n = \frac{\rho v D}{\mu}, \quad (1)$$

da equação acima, tem-se:

- v - velocidade superficial do fluido (m/s)
- D - diâmetro do tubo (m)

- μ - viscosidade dinâmica do fluido (Pa·s)
- ρ - densidade do fluido (kg/m^3)

O Re é definido como a razão entre a força inercial e a força viscosa do fluido.

b) Re_o - Número de Reynolds Oscilatório

$$Re_o = \frac{x_0 \omega D \rho}{\mu}, \quad (2)$$

onde:

- ω - velocidade angular da oscilação ($=2\pi f$, onde “f” é a frequência)
- x_0 - amplitude da oscilação (de centro a pico) (m)

Observando a Figura 3.16a e 3.16b surge o questionamento: como pode o mesmo Re_o descrever diferentes estados de fluxo?

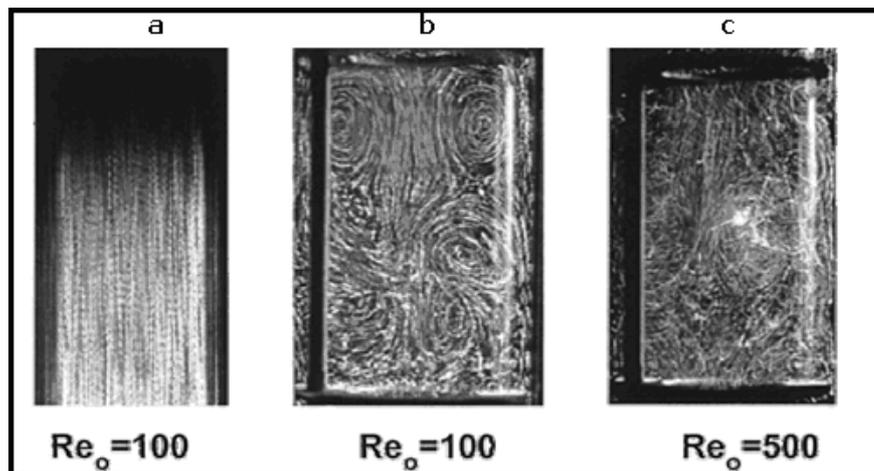


Figura 3.16 – (a) Movimento oscilatório em tubo sem chicanas, (b) Movimento oscilatório moderado em tubo com chicanas, (c) Movimento oscilatório elevado em tubo com chicanas.

Para responder esse questionamento basta observar a velocidade oscilatória do fluxo que é normalmente operado senoidalmente. A velocidade oscilatória é dada pela fórmula:

$$u_0 = x_0 \omega \cdot \text{sen}(\omega \cdot t). \quad (3)$$

A equação da velocidade máxima é $u_{0|máx} = x_0 \omega$ quando $\text{sen}(\omega t) = 1$. Isso sugere que não há diferença nos valores de entrada para o sistema da Figura 3.16a e 3.16b, sendo assim Re_0 só descreve a intensidade para os valores de entrada do sistema, não relatando os dados de saída em termos relativos à mecânica dos fluidos (NI e GOUGH, 1997).

A relação entre o Reynolds oscilatório e o Reynolds puro é definida como a razão das velocidades oscilatório e superficial.

$$\psi = \frac{Re_o}{Re_n} = \frac{x_0 \omega}{u} = \frac{2\pi f x_0}{u}. \quad (4)$$

Segundo STONESTREET e VAN DER VEEKEN (1999), é necessário que o fluxo oscilatório seja dominante para que o efeito completo dos ciclos de vórtice se realize. Em outras palavras que o fluxo seja completamente reversível. Para esse critério ser satisfeito, “ ψ ” deve ser maior que 1.

O fenômeno dos vórtices foi estudado inicialmente por Leonardo da Vinci, no século XV, e posteriormente por von Kármán, em 1912. Os estudos modernos destinavam-se no início principalmente à prevenção de acidentes como destruição de chaminés e pontes, causadas pelas chamadas esteiras de vórtices (*vortex shedding*) formadas na passagem do vento gerando forte turbulência sobre a superfície cilíndrica dessas construções (PINHATA, 2006). Atualmente, causas de acidentes aéreos são relatados devido à esteira de turbulência deixada por aeronaves em decolagem ou pouso afetando aeronaves voando muito próximas.

A primeira observação experimental deste fenômeno foi feita por Strouhal. Ele demonstrou que a frequência de vibração de um fio sob ação do vento está relacionada com a velocidade do vento e o diâmetro do fio.

A frequência dos vórtices pode ser descrita pelo número adimensional denominado de número de Strouhal.

c) St - Número de Strouhal

$$St = \frac{D \cdot f}{u_{0|máx}} = \frac{R}{2\pi x_0} \quad (5)$$

Sendo R o raio do tubo; a frequência de *vortex shedding* (f) é a mesma dada pelo movimento do oscilador, pois o movimento imposto de oscilação provoca também uma variação oscilatória na pressão com isso o fluido tende a se deslocar de acordo com o gradiente de pressão o que causa a formação desses vórtices; a velocidade máxima é considerada para o fluxo não perturbado.

d) S – Parâmetro geométrico relativo ao orifício da chicana

$$S = \frac{d_0^2}{D^2} \quad (6)$$

O parâmetro S é dado pela relação entre a área interna de uma seção transversal ao tubo e a área do orifício da chicana. Na maioria das operações com OFR, o uso de S, está no intervalo de 0,2-0,4; geralmente 0,25. Como mostra o estudo de GOUGH *et al.* (1997) com misturas de suspensões poliméricas. Para o S=0,26 que foi o menor valor estudado, foram observados pequenos vórtices com pouco deslocamento e regiões estagnadas na cavidade interchicanas. Para S=0,32; os vórtices se estendem das paredes do reator cobrindo uma grande área da seção longitudinal, com simetria em relação ao eixo central do reator e com pouca interação entre si. Para S=0,40; os vórtices não eram mais simétricos e possuíam forte interação, a ausência de regiões estagnadas caracteriza o reator como empistonado quando em operação contínua, o fluxo é representado na Figura 3.16c. Acima de 0,40, a turbulência diminuía com a predominância do movimento axial.

ZHANG *et al.* (1996) fizeram estudos de dispersão entre água e óleo. A dispersão completa foi alcançada para os resultados da Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Efeito do tipo de chicana na dispersão (amplitude = 11,8mm; espaçamento das chicanas=75mm; fração fase óleo=20%),(ZHANG *et al.*, 1996)

d_0 (mm)	29	26	22
Frequência mínima de oscilação(Hz)	3,3	2,7	2,3

A pesquisa de ZHANG *et al.* (1996) procurava obter uma agitação mais eficiente no reator a partir da frequência mínima de operação, de acordo com a Tabela 3.2, as condições pretendidas eram relativas a valores de $f = 2,3\text{Hz}$ e S aproximadamente 0,2.

NI e GOUGH (1997) entenderam que existia um total de oito parâmetros em um OBR (Oscillatory Baffled Reactor), incluindo 3 geométricos (D , d_0 e L), três parâmetros de operação (u , ω , x_0) e dois parâmetros de fluido (ρ e ν). Posteriormente dois novos parâmetros geométricos foram estudados por NI *et al.* (1998), sendo a espessura da chicana (δ) e NI *et al.* (2004) a espessura do espaço vazio entre a chicana e o tubo oscilatório (β), aumentando para 10 parâmetros. Entretanto, ambos d_0 e L são parâmetros propostos a partir de D , com o intervalo usual para $L=1-2D$ e $(1-S^2)/S^2 = 26-35\%$, o que torna d_0 e L variáveis dependentes.

MACKLEY *et al.* (1993) destacaram o potencial do reator OFR trabalhar como um reator catalítico, pois foi comprovada a habilidade do fluxo oscilatório com chicanas de manter partículas sedimentadas em suspensão, outras possíveis aplicações foram destacadas, como dissolução e cristalização. Nesse mesmo estudo foi utilizado um grupo adimensional denominado de razão Stroke, dado como

$$\text{Razão Stroke} = \frac{2x_0}{L} . \quad (7)$$

Porém em diversos estudos posteriores, a razão Stroke não foi analisada.

BRUNOLD *et al.* (1989) provaram que valores diferentes de L modificam a forma e o tamanho dos turbilhões interchicanas. E também considerou um ponto ótimo para o estudo de visualização de fluxo com $L=1,5D$, que é seguido em muitos sistemas OFR.

NI *et al.* (1998) estudaram a influência da espessura das chicanas (δ) de 1,3,6,12,24 e 48mm para $D=50$ mm e identificaram um ótimo de espessura para o valor de 3mm, devido às chicanas mais delgadas favorecerem a geração de vórtices. Em outro trabalho NI *et al.* (2004) estudou o espaço vazio (β) e concluiu que o aumento de β aumentava a velocidade axial em relação à radial, diminuindo a interação entre as moléculas dentro do tubo oscilatório.

O aspecto chave da mistura do fluido oscilatório é a maneira como a mistura pode ser controlada, com um grau de precisão muito alto, pela alteração da frequência e amplitude. Isso permite um amplo intervalo de condição da mistura, desde uma mistura moderada (Figura 3.16b), até uma mistura de maior intensidade (Figura 3.16c), exibindo característica de um reator plug flow (NI *et al.*,2003b).

A eficiência do reator oscilatório pode ser observada em função da energia dissipada, como no estudo da reação de saponificação feita por NI e MACKLEY (1993) comparando o desempenho do reator oscilatório com densidade de energia obtida de 50W/m^3 e o reator batelada operado a 920 rpm com uma densidade de energia de 2944W/m^3 . Os cálculos mostraram que a energia requerida no reator de fluxo oscilatório é 60 vezes menor do que em tanques oscilatórios para uma mesma conversão final.

MACKLEY e STONESTREET (1995) mostrou que a transferência de calor é uma função dependente do Reynolds Oscilatório. De acordo com a Figura 3.17, as linhas tracejadas representam dados experimentais que correlacionam o número de Nusselt, Nu :

$$Nu_t = \frac{h_t \cdot D}{k} . \quad (8)$$

com o Re_n e Re_o . O Nusselt foi dado para a parede interna do tubo (Nu_t), ainda pela Equação (8), k representa o coeficiente de condutividade térmica do fluido no tubo e h_t o coeficiente de transferência de calor da parede interna do tubo. Pode-se deduzir que o intervalo de $Re_n \leq 1000$, corresponde a região em que os OFRs serão vantajosos, por exemplo, observando a Figura 3.17 quando o Reynolds oscilatório for igual a 1590, pode ser visto que o Nu está em torno de 120 e

$Re_n=200$. Isso corresponde a transferência de calor a qual pode ser obtida para um fluxo turbulento em um tubo liso onde $Re=10000$.

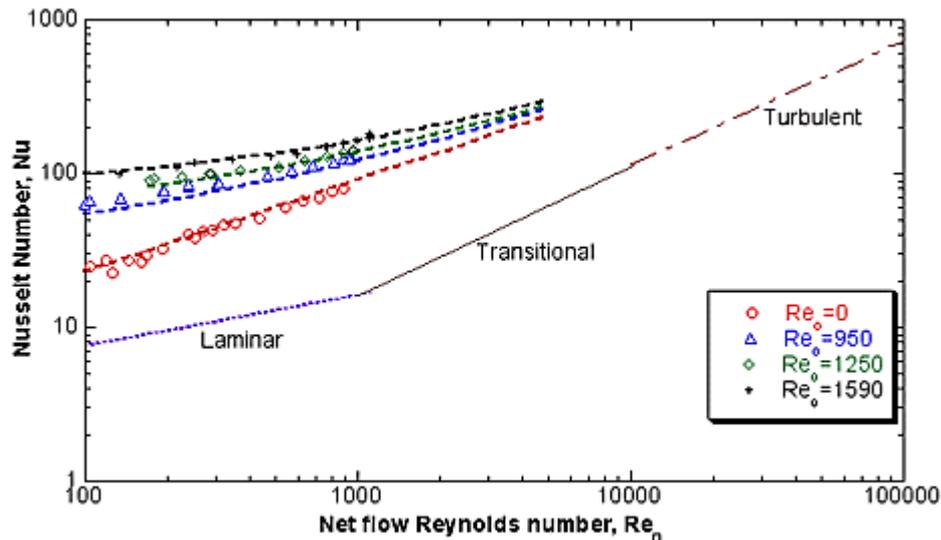


Figura 3.17 - Aumento da transferência de calor no OFR de $D=24\text{mm}$ e $L=1,5D$

No estudo de HEWGILL *et al.* (1992) o efeito do fluxo oscilatório em tubos com chicanas para o sistema água/oxigênio foi investigado. O equipamento consistia de um tubo de acrílico com diâmetro interno de 26mm e comprimento de 0,6m montado verticalmente. As oscilações no fluido foram promovidas por um diafragma de borracha e oscilador eletromagnético. A oxigenação do sistema era feita por aspersão de ar na base do tubo. Dois sensores para medir a quantidade de oxigênio dissolvido na água foram posicionados na entrada e na saída do tubo para aferição do $k_L a$ (coeficiente de transferência de oxigênio) que é uma função da intensidade de agitação-aeração. Através de fotografias foi observado o comportamento mecânico dos fluidos, o qual revelou que o fluxo oscilatório com chicanas é capaz de modificar a trajetória das bolhas. Para níveis muito intensos de oscilação, pode ser visto que as bolhas ficavam, alguns segundos, presas dentro das cavidades interchicanas.

No sistema sem chicanas, a transferência de massa foi similar à coluna de bolhas. O sistema oscilatório com chicanas estudado apresentou uma transferência de massa seis vezes maior do que em coluna de bolhas.

Valores experimentais de k_{La} foram obtidos em função da densidade de energia do sistema (W/m^3). Os dados podem ser comparados com a correlação de Linek para tanque agitado (HEGWILL *et al.*, 1992), como mostrado na Figura 3.18:

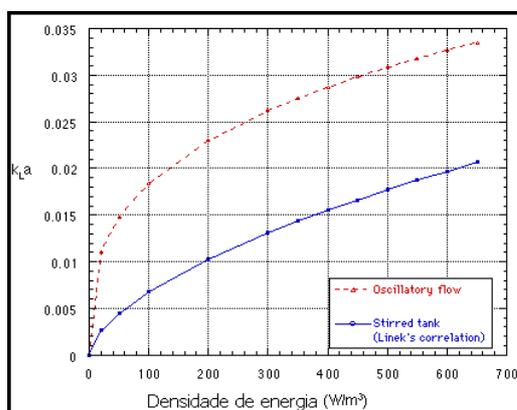


Figura 3.18 - Coeficiente de transferência de massa vs. densidade de energia para o fluxo oscilatório e para correlação de Linek.

Na Figura 3.18, pode ser visto que existe um aproveitamento muito mais eficiente de energia do sistema oscilatório em relação ao tanque agitado. O uso de reatores oscilatórios para o aumento da transferência de massa sugere o potencial de uso do equipamento oscilatório quando há necessidade de misturas mais eficientes. Como em reações gás-líquido, onde a difusão é o limitante do desempenho, ou em reações entre dois líquidos de baixa miscibilidade, a dificuldade de aumento de escala devido às zonas estagnadas pode ser minimizada, o que não ocorre em tanques agitados.

NI *et al.* (2003) sugeriram que a tecnologia oscilatória não elimina a tecnologia convencional, assim como os tanques agitados, mas destaca o OBR como uma alternativa viável, podendo ser aplicado com sucesso em um nicho de processos.

3.3.3 Características do Mecanismo Oscilatório

O Mecanismo Oscilatório desenvolvido para o projeto de produção de biodiesel é denominado de mecanismo de came-seguidor.

De uma forma geral, o mecanismo came-seguidor é um sistema mecânico cuja finalidade é transmitir, por contato direto, um determinado movimento e permitir, com comodidade e precisão, resolver grande número de problemas, que nem sempre os mecanismos articulados possam resolver com tal rigor (FERNANDES, 2000).

A Figura 3.19 ilustra, esquematicamente o mecanismo came-seguidor, cujo came é de disco e o seguidor é translacional, bem como algumas nomenclaturas básicas, como:

- Perfil do came - Seção reta da superfície de trabalho do came.
- Ponto de traçagem – Ponto localizado no eixo do rolamento do elemento movido.
- Curva primitiva – Curva descrita pelo ponto de traçagem.
- Circunferência de base – Menor circunferência que se pode inscrever no perfil do came com centro no seu eixo de rotação.
- Circunferência primitiva – Menor circunferência que se pode inscrever na curva primitiva com centro no eixo de rotação.

A partir do perfil do came, da frequência e amplitude máxima de um sistema oscilatório, devem ser feitas análises cinemática (estabelecer, para cada instante, a posição, a velocidade e a aceleração) e dinâmica para caracterizar a ação das forças atuantes no movimento. Com essas análises, pode-se indicar qual é a força necessária para manter o contato do seguidor com a came. Para evitar que o seguidor “salte” sobre a came uma força oposta a esse movimento deve ser imposta, para isso usa-se uma mola de compressão que é geralmente colocada no seguidor.

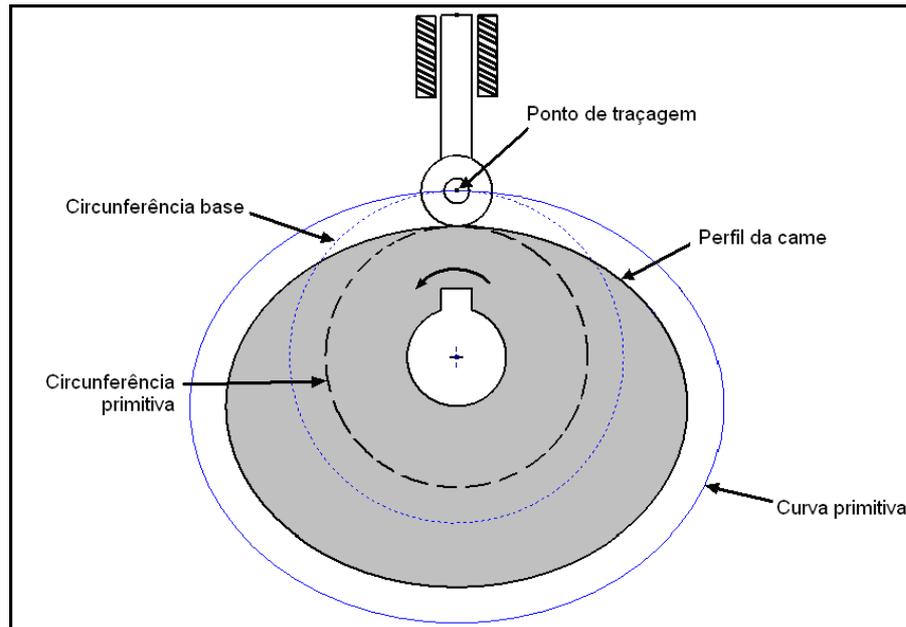


Figura 3.19 - Representação esquemática do mecanismo came-seguidor.

3.4 MODELAGEM MATEMÁTICA

Para ser capaz de simular operações em reatores oscilatórios, o modelo de conversão no reator é estabelecido pela combinação da cinética de reação (modelo químico), com informações da distribuição do tempo de residência (modelo de mistura), (LEVENSPIEL, 2000).

3.4.1 Modelo de mistura e o reator oscilatório

Os modelos são úteis para representar escoamentos em vasos reais, para fazer o aumento de escala (*scale up*) e para diagnosticar um escoamento ruim (LEVENSPIEL, 2000).

Conhecendo-se precisamente o que está acontecendo no interior de um vaso, ou seja, tendo mapa completo da distribuição de velocidades para o fluido no vaso,

então se deve, em princípio, ser capaz de prever o comportamento de um vaso como um reator (FOGLER, 1999).

3.4.1.1 A Distribuição do tempo de residência em reatores oscilatórios

A distribuição do tempo de residência (DTR) pode ser determinada experimentalmente pela injeção de uma substância inerte, chamada traçador, na entrada do reator, junto à alimentação, no instante zero do experimento ($t=0$) e posterior leitura de sua concentração no efluente de saída como uma função do tempo. O traçador utilizado é em geral, não-reativo, possui propriedades semelhantes ao fluido, é facilmente detectável e não é absorvido pelas superfícies do reator, para que seu fluxo dentro do reator possa representar corretamente o fluxo real de escoamento. A técnica pode ser desenvolvida principalmente com uso de dois tipos de perturbação: o pulso e o degrau (FOGLER, 1999).

O pulso acontece quando a injeção do traçador é feita instantaneamente na alimentação do reator, num tempo muito curto em comparação ao tempo espacial τ ($<0,01 \tau$), (FOGLER, 1999). A detecção é feita na saída do reator, uma curva é obtida indicando a concentração do traçador ($C(t)$) em um dado instante de tempo. A curva representa o comportamento da mistura entre os elementos de fluido dentro do reator. A Figura 3.20 representa a determinação da DTR com uma perturbação tipo pulso em um reator oscilatório.

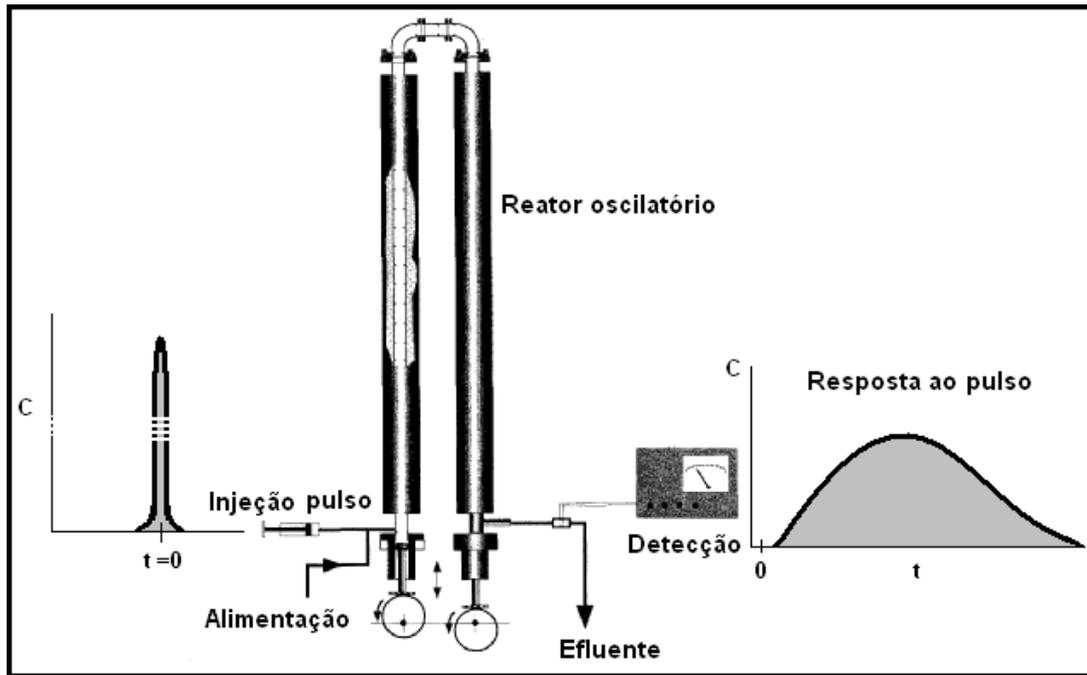


Figura 3.20 – Determinação de DTR em um reator oscilatório.

A normalização da variação do número de moles que sai do reator em um dado período de tempo determina a função de distribuição de tempo de residência $E(t)$. Sua expressão é representada abaixo:

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t) dt} \quad (9)$$

Sabendo que a fração correspondente a todo o material que teve um tempo de residência t no reator entre $t=0$ e $t \rightarrow \infty$ é 1; portanto,

$$\int_0^{\infty} E(t) dt = 1. \quad (10)$$

O método degrau consiste começar a adicionar continuamente (degrau positivo) ou retirar o traçador que vinha sendo adicionado num determinado instante (degrau negativo). Como resposta, a leitura de sua concentração na saída irá variar até se estabilizar um determinado valor. Neste caso do degrau positivo, a função $E(t)$ é dada pela expressão:

$$E(t) = \frac{d}{dt} \left[\frac{C(t)}{C_0} \right]_{\text{degrau}}, \quad (11)$$

sendo, C_0 a concentração do traçador na entrada do reator.

A função da DTR também pode ser adimensionalizada para o tempo. O tempo adimensional é dado pela Equação 12.

$$\theta = \frac{t}{\tau}, \quad (12)$$

sendo, τ o tempo espacial.

Substituindo a nova variável adimensional (θ) a expressão de $E(t)$ fica:

$$E(\theta) = \tau \cdot E(t). \quad (13)$$

3.4.1.2 Modelos Matemáticos para OFRs não-ideais

Os dois modelos mais empregados para representar reatores OFRs são os modelos para reatores tubulares com um único parâmetro, e quase sempre é avaliado analisando-se a distribuição do tempo de residência (DTR), sendo estes: modelos de tanques em série, onde o parâmetro é o número de tanques, N , e o

modelo de dispersão, onde o parâmetro é o coeficiente de dispersão, D_a . Conhecendo-se os valores dos parâmetros, o próximo passo é a determinação da conversão através de modelos químicos.

3.4.1.2.1 Modelo de dispersão axial

O modelo de difusão axial, originalmente proposto por DANCKWERTS (1953) é o modelo mais aceito para descrever a dispersão axial em fluxo tubular. Neste modelo existe uma dispersão axial do material, superimposta ao escoamento, que é governada por uma equação análoga à lei de difusão de Fick. Então, além do transporte por convecção, $UA_c C$, cada componente na mistura também é transportado através de qualquer seção transversal do reator, a uma vazão igual a $[-D_a A_c (dC/dx)]$, resultante da difusão molecular e convectiva, nesse caso a vazão molar de um traçador (F_T) por convecção e dispersão é dada pela Equação (14). A difusão convectiva geralmente é referida como a difusão de Aris-Taylor em reatores tubulares de escoamento laminar quanto à difusão turbilhonar resultante de vórtices turbulentos (FOGLER, 1999).

$$F_T = -D_a A_c \frac{\partial C_T}{\partial t} + UA_c C_T \quad (14)$$

Rearranjando a Equação (14), para o balanço molar do traçador na direção x, ficará:

$$D_a \frac{\partial^2 C_T}{\partial x^2} - \frac{\partial (UC_T)}{\partial x} = \frac{\partial C_T}{\partial t} \quad (15)$$

Sendo,

- A_c → Área da seção transversal do reator
 D_a → Coeficiente de dispersão axial
 C_T → Concentração do traçador
 U → Velocidade do fluxo axial
 t → Tempo

Em reatores oscilatórios, quando o pulso é aplicado dentro do fluxo com gradientes de velocidade, e o pulso viajando na direção de menor concentração, o fluxo é representado pelo movimento do fluido de alta concentração próximo do centro do tubo para a vizinhança de baixa concentração. Conseqüentemente a difusão radial em direção das paredes irá ocorrer. Com o pulso no sentido reverso, o fluido próximo ao centro arrasta menos soluto e o fluxo livre reduz o gradiente de concentração. Esse mecanismo só existirá quando existir um gradiente de concentração axial, nesse caso toda a taxa de transferência será proporcional ao gradiente (NI, 1995).

Para o soluto com fluxo oscilatório laminar em um tubo circular liso, o efeito da pulsação no fluido faz da velocidade uma função periódica no tempo. Sabendo que a velocidade é uma função periódica, ARIS (1960), usou um método de momento e encontrou um coeficiente de dispersão axial contendo um termo proporcional a variação da pressão devido ao movimento oscilatório. No caso em questão, o coeficiente de dispersão axial foi dado por:

$$D = D_m + \frac{R^2 \cdot u^2}{48 \cdot D_m} + O(\Delta p^2) \quad (16)$$

Sendo,

D_m → Coeficiente de difusão molecular.

R → Raio do tubo.

u → velocidade superficial média.

$O(\Delta p^2)$ → Termo proporcional ao quadrado da amplitude da pressão pulsátil.

ARIS (1960) concluiu que o efeito na dispersão representado pelo terceiro termo do lado direito da Equação 16 contribui com menos de 1% para o coeficiente de dispersão podendo ser assim desprezado.

O uso de fluxo oscilatório em unidades operacionais não é recente, já existem muitos estudos procurando determinar o comportamento de dispersão axial em vários tipos de sistemas com fluxo turbulento, tais como pratos perfurados pulsados e colunas de pratos empistonados.

DICKENS *et al.* (1989), investigou o efeito de distribuição do tempo de residência em fluxo oscilatório para um tubo de diâmetro interno(d) de 23mm e comprimento(z) de 0,7m ($z/d=30$). O tubo foi provido com $S=0,4$ e $L=1,5D$ (espaçamento interchicanas). O experimento foi realizado com uma técnica padrão de injeção de pulso, na qual a variação da concentração com o tempo foi medida na saída do reator e um modelo de dispersão axial foi aplicado por análise estatística desses dados. Esse estudo demonstrou que a DTR (distribuição do tempo de residência) foi sensível a amplitude de oscilação imposta.

HOWES e MACKLEY (1990) relataram características em um tubo com chicanas de 2,5 metros de comprimento e $d=51$ mm. Uma técnica de traçador com pulso imperfeito foi empregada para a análise de DTR. O sistema foi avaliado com número de Reynolds livre $Re_n \leq 140$ e um intervalo de frequência correspondente a $Re_o \leq 1250$ para uma amplitude fixada com $St=2,00$; o que corresponde a $x_0=2$ mm. O estudo demonstrou claramente que é possível o controle da característica de DTR, em fluxo oscilatório com $500 \leq Re_o \leq 700$, apenas por variação da frequência de oscilação.

Os estudos mencionados mostram como equipamentos de tubos com chicanas oscilatórias podem ser operados a partir da manipulação de parâmetros oscilatórios e isso oferece um novo caminho de controle da função de distribuição do tempo de residência.

3.4.1.2.2 Modelo de tanques em série

Uma alternativa ao modelo de dispersão é considerar o tubo com chicanas como uma série de estágios discretos. As zonas de mistura podem ser observadas

na região entre as chicanas. A eficiência ideal de mistura seria dada pela representação de cada região entre chicanas adjacentes como um CSTR. O Reator OFR se comportaria como um conjunto de CSTRs em série. O balanço molar do traçador deve ser obtido para cada reator. Considerando a vazão volumétrica constante ($v=v_0$) e os volumes dos reatores idênticos ($V_1=V_2=V_i$), o balanço material para N CSTRs é dado por:

$$C_N = \frac{C_0 \cdot t^{N-1}}{(N-1)! \cdot \tau_i^{N-1}} \cdot e^{-t/\tau_i} \quad (17)$$

Onde,

C_N → Concentração do traçador na saída do N-ésimo reator.

C_0 → Concentração na corrente de alimentação.

τ_i → Tempo de residência no i-ésimo reator.

A equação para a DTR é dada por:

$$E(t) = \frac{t^{N-1}}{(N-1)! \cdot \tau_i^N} \cdot e^{-t/\tau_i}, \quad (18)$$

a forma adimensional fica,

$$E(\theta) = \frac{N(N\theta)^{N-1}}{(N-1)!} \cdot e^{-N\theta}. \quad (19)$$

No estudo de STONESTREET e VAN DER VEEKEN (1999), foi utilizado um modelo de tanques em série com um reator oscilatório de 79 espaçamentos interchicanas para uma análise de DTR com entrada tipo pulso. A quantidade de

CSTRs ideais que poderiam representar o reator oscilatório, foi plotado em relação “ ψ ”, conforme é mostrado na Figura 3.21.

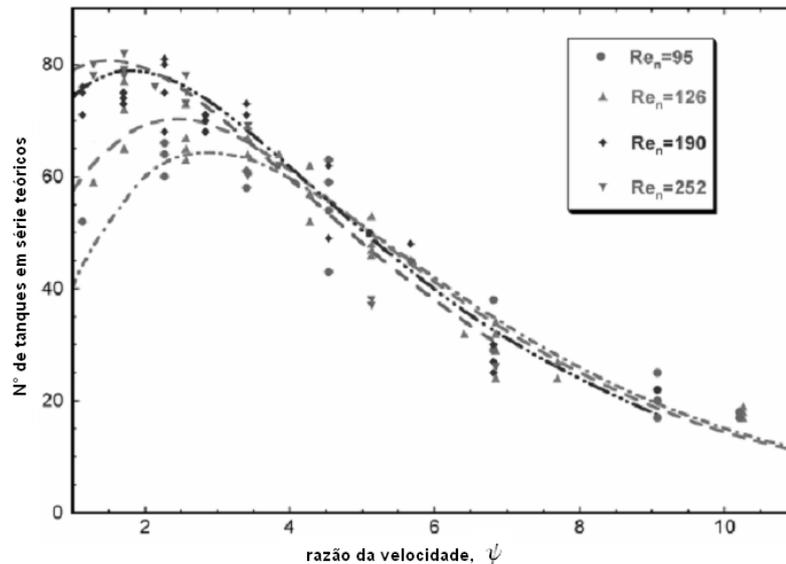


Figura 3.21 - Comportamento de um OFR para DTR, (STONESTREET e VAN DER VEEKEN, 1999)

A maior eficiência da mistura seria quando cada um dos espaçamentos entre as chicanas adjacentes equivalesse a um único CSTR ideal. Os pesquisadores consideraram um valor ideal de “ ψ ” próximo a 2,5 e recomendaram que a razão das velocidades devesse estar no intervalo de $2 \leq \psi \leq 6$ para maior eficiência da mistura. Em reatores oscilatórios o número de N obtido dependerá do experimento e da configuração do reator.

De acordo com HARVEY *et al.* (2001) o modelo padrão dos tanques em série tem como principal vantagem a simplicidade com que a cinética pode ser incorporada.

O modelo que combina uma análise de DTR (modelo de mistura) com um modelo cinético químico foi usado por HARVEY *et al.* (2001) para a reação de hidrólise de ésteres de esteroide em sistema OFR. O estudo de DTR foi feito em função do número de CSTRs em série. Com a função de DTR, foi observada a

relação de N com o fluxo oscilatório e o fluxo livre pelos grupos adimensionais Re_o e Re_n , dado pela Equação (20).

$$N = \frac{41,5 + a Re_n - Re_n^2}{1,36} \left\{ \left[(\psi + 1,8 - c Re_n^{-d}) + 1 \right] \cdot e^{-0,35(\psi + 1,8 - c Re_n^{-d})} \right\} + 1 \quad (20)$$

Onde a-d são constantes que podem ser ajustadas.

Ainda no mesmo estudo, a conversão do reator OFR pôde ser determinada através do balanço molar dos componentes para o conjunto de N CSTRs ideais por incorporação de dados cinéticos da reação de hidrólise do éster de esteroide obtido experimentalmente.

Se uma reação é de 1° ordem, modelos para essa reação podem ser determinados com uma simples função de distribuição de tempo de residência (DTR), porém para outras ordens de reação uma análise de DTR não é suficiente (FOGLER, 1999). Essas situações representam a grande maioria dos problemas de análise de reatores.

3.4.1.2.3 Modelos químicos para a produção de biodiesel

O primeiro estudo da cinética química específica para a produção de biodiesel iniciou-se com Freedman e colaboradores no início dos anos 80 (FREEDMAN *et al.* 1984, 1986). No modelo de Freedman, a reação global, utilizando metanol, é mostrada na Figura 3.22.

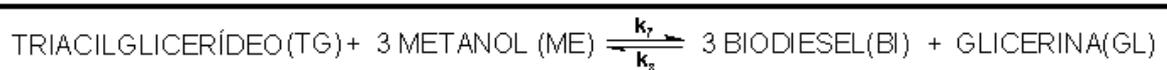


Figura 3.22 - Reação direta da transesterificação de triacilglicerídeo com metanol.

Ao invés da reação global, o que ocorre principalmente são três etapas reacionais dadas na Figura 3.23.

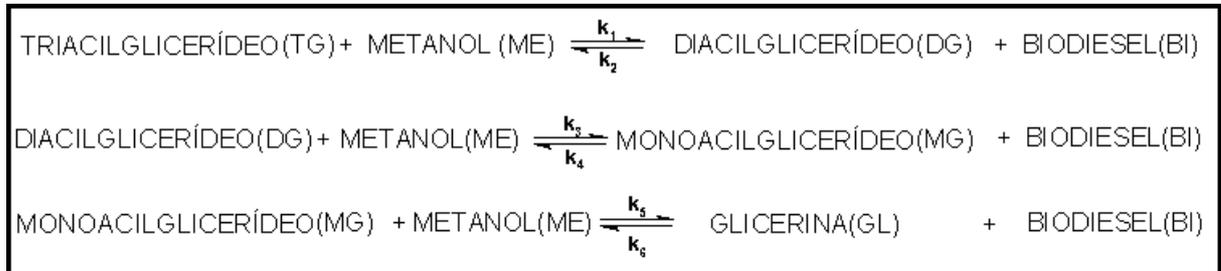


Figura 3.23 - Etapas da reação para produção de biodiesel a partir de triacilglicerídeo e metanol.

FREEDMAN *et al.* (1984 e 1986) estudou a transesterificação do óleo de soja com butanol e metanol para as razões molares de 30:1 e 6:1(álcool:óleo). A reação foi dita de 2º ordem para a razão 6. Com isso, como exemplo, a reação direta para a primeira etapa da reação pôde ser representada por:

$$-\frac{d[TG]}{dt} = k_1[TG][ROH] \quad (21)$$

Para a razão molar 30:1, foi considerado que a taxa de reação era somente dependente da concentração de triacilglicerídeo, condição a qual foi chamada de pseudo-primeira ordem.

NOUREDDINI e ZHU (1997) observaram dois modelos cinéticos, um modelo de quarta ordem considerando a reação global da Figura 3.22 e outro de segunda ordem que desconsidera a reação global. Por uma comparação entre os dois modelos, foi constatado que a reação global participa muito pouco do processo reacional, podendo ser desprezada no modelo onde as velocidades de geração dos componentes para as três etapas reacionais foram dadas por:

$$r_{TG} = -k_1[TG][ME] + k_2[DG][BI] \quad (22)$$

$$r_{DG} = k_1[TG][ME] - k_2[DG][BI] - k_3[DG][ME] + k_4[MG][BI] \quad (23)$$

$$r_{MG} = k_3[DG][ME] - k_4[MG][BI] - k_5[MG][ME] + k_6[GL][BI] \quad (24)$$

$$r_{ME} = -k_1[TG][ME] + k_2[DG][BI] - k_3[DG][ME] + k_4[MG][BI] - k_5[MG][ME] + k_6[GL][BI] \quad (25)$$

$$r_{GL} = k_5[MG][ME] - k_6[GL][BI] \quad (26)$$

$$r_{BI} = k_1[TG][ME] - k_2[DG][BI] + k_3[DG][ME] - k_4[MG][BI] + k_5[MG][ME] - k_6[GL][BI] \quad (27)$$

NARVÁEZ *et al.*, (2007) considerou o modelo cinético acima para a reação de metanólise do óleo de palma nas mesmas condições de temperatura e concentração de catalisador utilizados por NOUREDDINI e ZHU (1997), os resultados obtidos com a simulação dos modelos foram considerados satisfatórios se comparados com os resultados experimentais.

Os modelos cinéticos para transesterificação citados anteriormente podem ser incorporados a um modelo de reator químico através de uma metodologia analítica ou seja, baseado em princípios fundamentais (leis físicas, químicas e físico-químicas) tal como a lei de conservação de massa.

Usando a lei de conservação das massas, pode-se determinar a equação do balanço molar para o reator batelada. Para o reagente limitante triacilglicerídeo (TG) na reação de transesterificação a equação do balanço molar, fica:

Acúmulo = Reage

$$-\frac{dN_{TG}}{dt} = (-r_{TG})V \quad (28)$$

A equação do balanço pode ser redefinida em reação homogênea a volume constante, com relação ao triacilglicerídeo, como sendo a variação da concentração do componente por unidade de tempo, ou seja,

$$-\left(\frac{1}{V}\right) \cdot \frac{dN_{TG}}{dt} = -r_{TG} \Rightarrow \frac{d[TG]}{dt} = r_{TG} \quad (29)$$

Com o lado direito da Equação (22) aplicado para (29); a equação diferencial para o triacilglicerídeo fica,

$$\frac{d[TG]}{dt} = -k_1[TG][ME] + k_2[DG][BI] \quad (30)$$

As equações diferenciais para os demais componentes são dadas no Anexo 2.

NOUREDDINI e ZHU (1997) e NARVÁEZ *et al.*(2007) utilizaram esse conjunto de equações para cada componente na descrição do processo reacional dentro do reator batelada.

Os modelos de reatores podem ser elaborados de maneira estacionária, onde todas as variáveis são independentes da variável tempo, ou dinâmicos, onde pelo menos uma variável seja dependente do tempo. A modelagem dinâmica é fundamental para o entendimento de problemas de controle de processos. Como exemplo de modelo dinâmico, o modelo químico da reação de transesterificação foi aplicado à equação do balanço molar do componente triacilglicerídeo (TG) para o modelo de CSTR em série, o acúmulo representa o termo dinâmico da equação, a dedução do balanço molar no primeiro CSTR é descrita a seguir.

Acúmulo= Entra - Saída + Reage

$$\frac{d[TG]}{dt}V = [TG_0]v_0 - ([TG]v + r_{TG}V) \quad (31)$$

Considerando $v_0 = v$, tem-se que:

$$\frac{d[TG]}{dt} = \left(\frac{[TG_0] - [TG]}{V} \right) v + r_{TG} \quad (32)$$

Onde:

v = vazão volumétrica

Simplificando novamente, a equação diferencial final do triacilglicerídeo em um CSTR será:

$$\frac{d[TG]}{dt} = \left(\frac{[TG_0] - [TG]}{\tau} \right) + r_{TG} \quad (33)$$

Todas as equações diferenciais para os demais componentes são dadas no Anexo 2. Considerando que NR represente o número do CSTR da série; a concentração de triacilglicerídeo, para $2 \leq NR \leq N$, na entrada do reator NR é dada por, $C_{(TG,NR-1)}$ e na saída por, $C_{(TG,NR)}$.

A configuração básica do modelo representado para um componente (triacilglicerídeo) é mostrado na Figura 3.24.

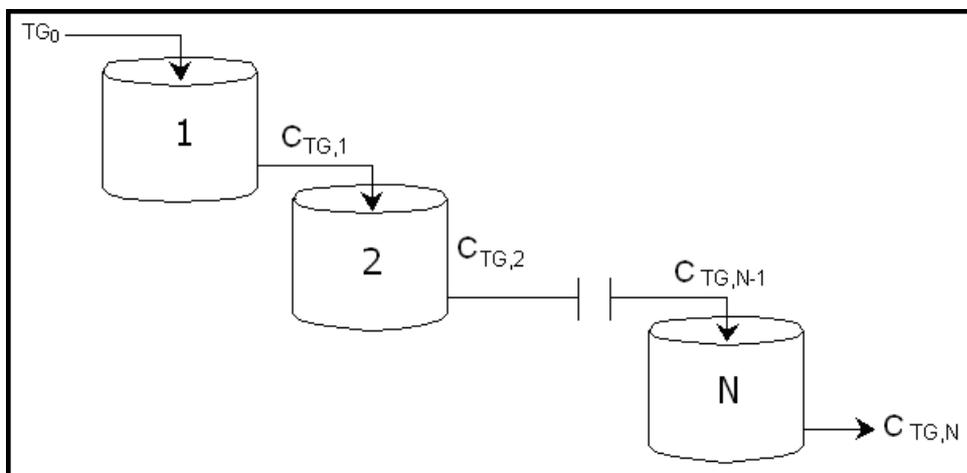


Figura 3.24 - Configuração do modelo de N reatores contínuos em série, representado para um componente (triacilglicerídeo). da reação.

Logo o balanço molar para o reator NR, tal que $2 \leq NR \leq NCSTR$, fica:

$$\frac{dC_{(TG,NR)}}{dt} = \left(\frac{C_{(TG,NR-1)} - C_{(TG,NR)}}{\tau} \right) + r_{(TG,NR)} \quad (34)$$

A Reação de transesterificação, para a produção de biodiesel, por envolver vários componentes, tem o modelo cinético representado geralmente como de 2° ordem (FREEDMAN *et al.*, 1984; NOUREDINI e ZHU, 1997; DARNOKO e CHERYAN, 2000; VICENTE *et al.*, 2006; NARVAÉZ *et al.*, 2007) somado à complexidade do sistema OFR, devem ser modelados como não-ideais.

4. PROJETO DO SISTEMA OSCILATÓRIO

4.1 DESIGN DO SISTEMA OSCILATÓRIO

O Sistema oscilatório contínuo OFR pode ser dividido em duas grandes partes, o reator oscilatório e o mecanismo oscilatório. A Figura 5.1 é uma representação das características básicas do sistema oscilatório. A configuração mais detalhada é mostrada nas próximas seções.

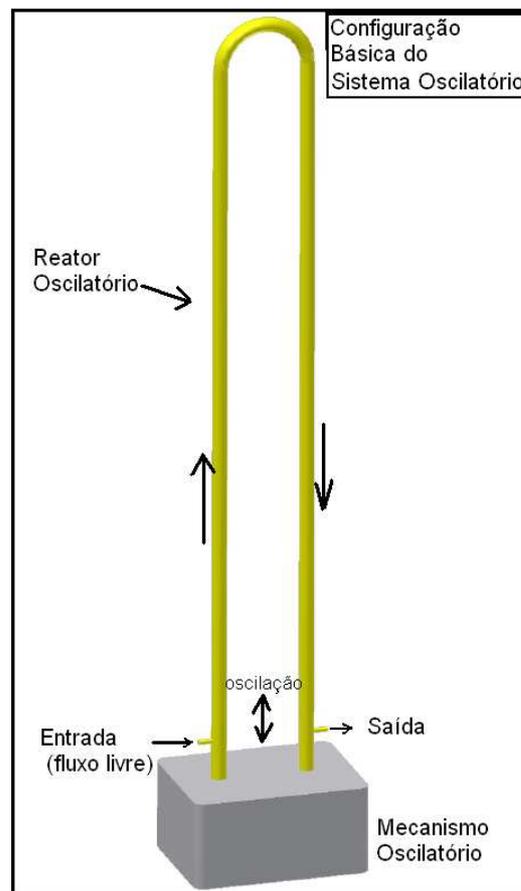


Figura 4.1 - Configuração Básica do Sistema Oscilatório OFR.

4.1.1 Reator oscilatório

Os valores escolhidos para os parâmetros geométricos do reator projetado foram feitos a partir de outros sistemas OFR e de estudos que indicam as medidas com melhores condições de mistura. O design do reator escolhido foi então avaliado observando o diâmetro do tubo (D), comprimento do reator (z), velocidade superficial (u), grupos adimensionais (Re_n , $Re_{o,\psi}$), espaçamento das chicanas (L), número de espaçamentos interchicanas (m_i), queda de pressão (ΔP) e energia dissipada (ϵ).

HARVEY *et al.* (2001) usou o diâmetro interno (D) do reator com valor de 24 milímetros para reação de saponificação de ésteres de esterois. No artigo de HARVEY *et al.* (2003), o tubo tinha o diâmetro interno de 25mm e um comprimento coberto por camisa térmica de 1,5 metros sendo usado para reações de transesterificação do óleo de colza com metanol e hidróxido de sódio como catalisador. Para avaliação do design de projeto, o diâmetro interno (D) foi de 25,4mm e o comprimento da camisa térmica de 1,5 metros o comprimento total do reator (z) seria de 3,65 metros (medidas condicionadas pelo fabricante e que estão mais próximas dos trabalhos citados). O reator OBR de vidro borossilicato com esse diâmetro interno ou próximo a ele, tem sua aquisição permitida apenas por encomenda de fabricação.

Para esse trabalho, a empresa responsável pela fabricação foi a FGG equipamentos e vidraria Ltda. Os reatores tubulares, para os diâmetros internos avaliados, segundo a FGG, tem sua camisa térmica com capacidade de pressão máxima igual a 1 kgf/cm^2 , e o tubo interno podendo trabalhar próximo do vácuo total até 2 kgf/cm^2 . Ainda de acordo com o fabricante existe a possibilidade de se trabalhar com pressões acima da determinada, porém é necessário fazer um teste hidrostático com a finalidade de atestar as condições de estanqueidade e resistência do equipamento. A temperatura permitida de trabalho não deve ultrapassar 250°C , suportando picos até 300°C . Com reatores os OBR feitos de vidro borossilicato é possível estudos fluidodinâmicos, através de técnicas de captura de imagem, como as de velocimetria por imagens digitais de partículas (VIDP) (NI *et al.* (2002)), fluorescência induzida por laser (LIF) (FITCH e NI (2003)) e fotográficas (SMITH e MACKLEY, 2006). O reator é usado na vertical para facilitar a degasagem (remoção de gás).

O valor de S escolhido foi de 0,2307, pois está no intervalo característico de 0,2-0,4 para operações com OFR, segundo STONESTREET e HARVEY (2002). Nesse projeto, quando $S > 0,2307$, os componentes de fixação de chicana cobrem parte da área do orifício das mesmas, por isso valores maiores que 0,2307 não foram escolhidos. Para $S=0,2307$ o diâmetro do orifício (d_o) ficou em 12,2mm.

Os estudos de HARVEY *et al.* (2001 e 2003), já mencionados, utilizaram um espaçamento $L=1,5D$, justificado por estudos de BRUNOLD *et al.* (1989) que consideraram esse valor como ideal para visualização do fluxo oscilatório. Porém, NI e GAO (1996) estudaram o aumento de escala com uma correlação para os coeficientes de transferência de massa (k_{La}) para o sistema água-ar em um OFR e discutiram os efeitos do espaçamento (L) em relação ao coeficiente k_{La} ; os resultados desse estudo são mostrados na Figura 4.2.

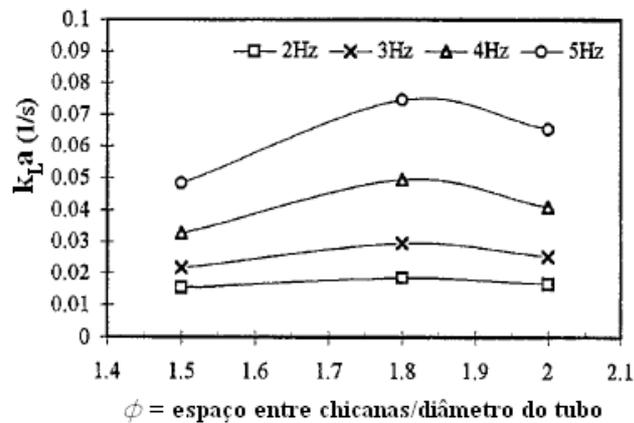


Figura 4.2 - Coeficiente de transferência de massa vs. ϕ , com $D=100\text{mm}$ (razão de aeração de 0,5vvm; amplitude de 12mm),(NI e GAO, 1996).

A Figura 4.2 mostra que o espaçamento com $L=1,8D$ deu os melhores resultados para a transferência de massa, ou seja, melhores condições de mistura.

NI e colaboradores (1998) desenvolveram um estudo dos efeitos dos parâmetros geométricos sobre o tempo de mistura em colunas oscilatórias com chicanas. A Figura 4.3 mostra os resultados para esse estudo dado pela relação do

tempo de mistura com $L/D(\phi)$, onde o tempo de mistura é definido como o tempo necessário para que a concentração da solução do traçador injetado (no caso solução de cloreto de sódio) e a concentração na coluna entre em equilíbrio, a concentração é monitorada em dois pontos distintos da coluna. Os melhores resultados foram para $L=2D$. NI *et al.* (1998) considerou que os resultados foram mais satisfatórios do que o estudo por ele feito anteriormente com $L=1,8D$. Para o reator projetado, as chicanas podem ser fixadas a princípio em um valor de $L=1,5D$, depois podem ser soltas e fixadas novamente para observar um ótimo reacional em situação em que L esteja num intervalo entre 1,5 e $2D$. Para as medidas escolhidas para ser avaliada, o intervalo $1,5D \leq L \leq 2D$ determina o número de regiões interchicanas (M) de $69 \leq M \leq 89$.

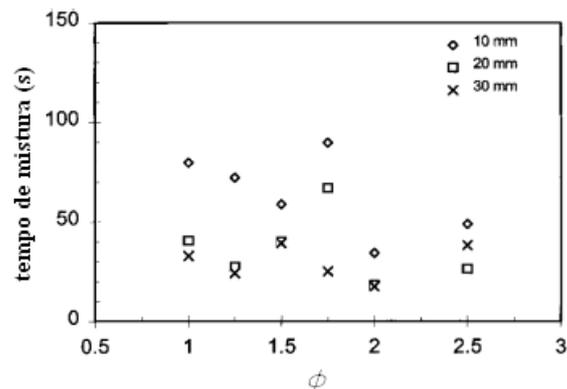


Figura 4.3 - Tempo de mistura vs. ϕ . Freqüência de oscilação =2.8Hz (NI *et al.*, 1998).

Os resultados experimentais de NI *et al.* (1998) para chicanas mais finas e NI *et al.* (2004) com um menor espaço vazio (β) favorecem a geração de vórtices (ver Figura 4.4). O intervalo de espessura das chicanas (δ) de 2 a 3 milímetros foi considerada para melhores condições de mistura, ou seja quando a velocidade axial do escoamento está próxima da velocidade radial. A média desse intervalo foi escolhida para o projeto e a espessura do espaço vazio (β) foi de 0,1mm.

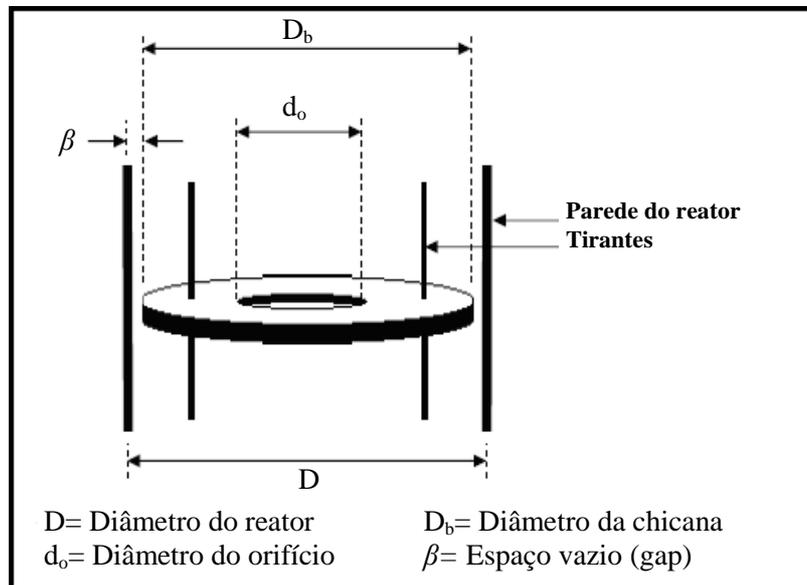


Figura 4.4 – Configuração do Gap (β).

A configuração do reator escolhida para ser avaliada é detalhada na tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Configuração do Reator Oscilatório-OFR, projetado.

Reator Oscilatório-OFR	
Diâmetro do tubo(D)	25,4 milímetros
Comprimento do tubo reto	≈1,64 metros
Diâmetro da chicana	25,2 milímetros
Diâmetro do orifício da chicana(d_o)	12,2 milímetros
Espaçamento entre chicanas(L)	1,5D-2D
Comprimento do reator(z)	≈3,65 metros
Total de chicanas(m_i)	69-89
Volume Total(V)	1,85 Litros

A configuração do reator projetado foi então analisada e comparada com o reator oscilatório de HARVEY *et al.*,(2003) para produção de biodiesel com óleo de colza, metanol com uma razão molar de 4,5:1 (metanol:óleo) e hidróxido de sódio como catalisador a 0,3 a 0,5% (m. cat./m. óleo), com temperaturas de 50 e 60°C, densidade variando entre 875kg/m³-900kg/m³, e viscosidade para o intervalo de 3,5-5,0 mm/s². Condições essas que resultaram em amostras de biodiesel indicadas na tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Análises de amostras de biodiesel (HARVEY *et al.*, 2003)

Temperatura(°C)	τ (min)	Triglicerídeos(%)	Diglicerídeos(%)	Monoglicerídeos(%)	Glicerol(%)
50	10	0,34	0,15	0,42	0,16
50	15	0,00	0,02	0,37	0,25
50	30	0,00	0,01	0,40	0,46
60	10	0,00	0,02	0,37	0,28
60	15	0,00	0,02	0,39	0,37

Segundo HARVEY *et al.*(2003) as amostras do biodiesel estavam de acordo com as normas inglesas vigentes porém para a norma europeia só a glicerina livre não atingia o percentual desejado, esse teor de glicerina acima das normas atuais da comunidade europeia foi atribuído às outras etapas de separação e lavagem que precisavam ser aprimoradas.

A velocidade superficial (u), o comprimento do reator (z), o tempo de residência (τ), o volume (V) e vazão (Q) foram calculados com as seguintes equações:

$$u = \frac{\mu \cdot Re_n}{D\rho} \quad (35)$$

$$z = u \cdot \tau \quad (36)$$

$$V = \frac{z\pi D^2}{4} \quad (37)$$

$$Q = V / \tau \quad (38)$$

Assumiu-se que não houvesse variação na densidade e viscosidade dentro do reator e seus valores foram aproximados para a densidade do biodiesel, ou seja, que a mistura inicial do óleo e solução catalítica e mistura final de biodiesel, glicerina e componentes não reagidos fossem aproximadas para as propriedades do biodiesel para ser usadas nos cálculos da queda de pressão e energia dissipada dentro do reator.

A energia dissipada em um sistema OFR é resultado dos componentes de fluxo estacionário e oscilatório e é definida através da queda de pressão no reator. Segundo STONESTREET e HARVEY (2002) a queda de pressão devido ao fluxo livre do tubo com chicanas pode ser obtida pela equação padrão de fluxo através de um orifício, modificada pela soma de m_t , número total de chicanas no tubo:

$$\Delta P = m_t \frac{\rho u^2}{2C_o^2} \left(\frac{1}{S^2} - 1 \right). \quad (39)$$

Onde C_o é um coeficiente padrão de orifício, geralmente usado como 0,6, e S a área aberta da chicana já definida. Quando o fluxo é sujeito a oscilação a queda de pressão aumenta para o fluxo contínuo. A razão desse aumento é definido como:

$$\zeta = \left[1 + \left(\frac{4\psi}{\pi} \right)^3 \right]^{1/3}. \quad (40)$$

A energia por volume ou densidade de energia, ε_n , para o fluxo livre através do tubo com chicanas sujeito ao fluxo oscilatório é então:

$$\varepsilon_n = \Delta P \cdot \frac{a_c}{V} \cdot u = \Delta P \cdot \frac{u}{z} \cdot \zeta \quad . \quad (41)$$

Onde a_c é a área da seção transversal do tubo, V o volume total.

Basicamente existem dois modelos para estimar o consumo de energia em um OFR, o modelo padrão de fluxo quase-estacionário de JEALOUS e JOHNSON (1955) que é derivado de estudo de colunas recheadas, sendo adequado para altas frequências e baixa amplitude (1 a 5mm, 3 a 14Hz) escrito a seguir:

$$\varepsilon_v = \frac{2m_t \rho (x_0 \omega)^3}{3\pi C_o^2 z} \left(\frac{1}{S^2} - 1 \right). \quad (42)$$

E o modelo turbilhonar acústico de BAIRD e STONESTREET (1995), baseado em princípios acústicos e usa o conceito de viscosidade turbilhonar, com bons resultados para altas amplitudes e baixas frequências (5 a 30mm, 0,5 a 2Hz):

$$\varepsilon_v = \frac{3m_t \rho (\omega)^3 x_0^2 \ell}{S \cdot z} \quad , \quad (43)$$

onde ℓ é derivado empiricamente pelo comprimento da mistura dos turbilhões geralmente dado por $\ell=0,009m$. STONESTREET e HARVEY (2002) consideraram que o modelo turbilhonar acústico pode ser seguido quando $St>0,2$.

O total de energia dissipada em um tubo com chicanas sujeita ao fluxo livre e o fluxo oscilatório é dado pela soma das equações para o fluxo estacionário e a equação apropriada para o fluxo oscilatório, como se segue:

$$\varepsilon_T = \varepsilon_n + \varepsilon_v \quad (44)$$

Os grupos adimensionais já foram definidos na seção 3.3.2, do capítulo 3 deste trabalho.

A configuração final do reator escolhido pode também ser comparada com a energia dissipada em um reator PFR. Como base de comparação, a energia dissipada em tubo sem chicanas é usada a equação padrão baseada no fator de fricção de Fanning, f_F . Sendo escrita como:

$$\varepsilon_p = 2f_F \frac{(\text{Re}_n \cdot \mu)^3}{D^4 \cdot \rho^2} \quad (45)$$

A equação pode ser calculada em condições de boa mistura para isso o escoamento deve ser turbulento, ou seja quando $\text{Re} \geq 2100$. O comparativo foi feito com um valor mínimo que garanta a turbulência ou seja, $\text{Re}=2500$, esse valor em líquidos muito viscosos como os poliméricos é impraticável (STONESTREET e HARVEY, 2002).

4.1.2 Avaliação do design do reator OFR

A pressão máxima permitida ao reator de $2,0\text{kgf/cm}^2$ foi escolhida pelo fabricante com um coeficiente de segurança já adicionado, esse valor foi reduzido em 20%. Esse percentual foi escolhido por dois motivos; primeiro por que a tubulação não passou por testes hidrostáticos com isso é garantido uma condição mais segura de operação e segundo por que, de acordo com HARVEY *et al.* (2003) os processos de produção de biodiesel em OFR por operarem em condições brandas de temperatura em torno de $(20-70^\circ\text{C})$ e pressão (1bar), não há necessidade de um maior percentual de redução da pressão máxima permitida. A partir dessas condições foi assumida uma queda de pressão máxima permitida (ΔP_{OP}) de $0,8 \cdot \Delta P_0$ ou, para o sistema internacional (SI), de 78.453Pa.

O design do reator foi analisado para as condições operacionais utilizadas por HARVEY *et al.* (2003), para altas conversões de ésteres alquílicos derivados do óleo de colza que atendem às normas européias e também as normas brasileiras determinadas pela ANP (Anexo 1). As condições operacionais de amplitude e frequência foram:

- Amplitude $\rightarrow 5 \leq x_0 \leq 10 \text{mm}$,
- Frequência $\rightarrow 2 \leq f \leq 5 \text{Hz}$,

e os tempos de residência estudados foram de 10, 15 e 30 minutos.

Primeiramente, o design escolhido foi comparado com um reator PFR sem chicanas na condição de escoamento turbulento, o que garante uma boa mistura para o PFR, ou seja, com $Re > 2100$. Foi atribuído um valor baixo de 2500 para o Reynolds, as equações (35), (36) e (37) foram usadas para determinar os dados da Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Comparativo entre o reator OFR ($x_0=2\text{m}$ e $f=5\text{Hz}$) do projeto e um reator PFR para o mesmo diâmetro $D=25,4\text{mm}$ e tempo de residência de 10 minutos.

	$u(\text{m/s})$	$z(\text{m})$	$V(\text{L})$
Reator OFR projetado	0,00608	3,65	1,85
Reator PFR (Re=2500)	0,506	303,71	153,9

A Tabela 4.3 mostra que o processo foi intensificado através das medidas espaciais do reator projetado com quase uma ordem de magnitude menor do que o reator PFR. O gráfico comparativo da energia dissipada nas mesmas condições para os dois reatores da Tabela 4.3 foi ilustrado na Figura 4.5, os valores de energia dissipada foram obtidos com as equações (39) a (44) para o reator oscilatório e a equação (45) para o PFR.

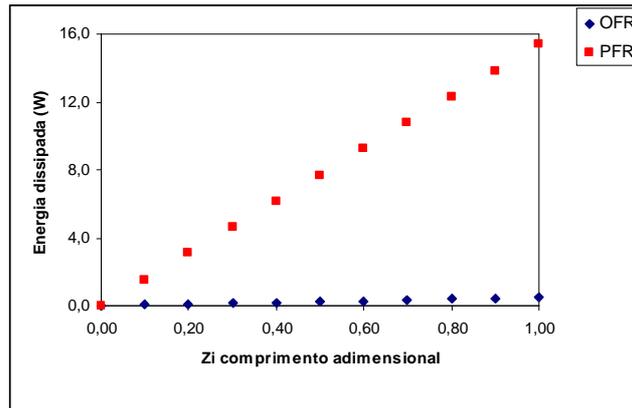


Figura 4.5. Energia dissipada ao longo dos reatores OFR($x_0=2m$ e $f=5Hz$) e PFR($Re=2500$).

De acordo com a Figura 4.5, as energias térmica e mecânica (agitação) foram mais bem aproveitadas, ou seja com maior eficiência, para a reação no sistema OFR.

Os valores para velocidade superficial média (u), comprimento do reator (z), razão entre as velocidades de oscilação e superficial média (ψ), queda de pressão total (ΔP_t), energia dissipada por volume (ϵ_t) e número de regiões interchicanas ($m_t - 1$) (m_t = número de chicanas), foram analisados para o reator projetado com diâmetro do tubo $D=25,4mm$, com $L=1,5D$ e $L=2D$, através de uma comparação com outros diâmetros de tubos e com o sistema OFR de HARVEY *et al.* (2003). Os reatores foram numerados de 1 a 8 na Tabela 4.4. A numeração foi feita para simplificar os resultados mostrados na tabela 4.5 a 4.7.

Tabela 4.4. Numeração dos reatores avaliados.

N° do reator	D(mm)
1	11,0
2	14,0
3	18,0
4(HARVEY <i>et al.</i> (2003))	25,0
5(Reator projetado com $L=1,5D$)	25,4
6(Reator projetado com $L=2D$)	25,4
7	33,0
8	35,0

Para a Tabela 4.5 e 4.6, as variáveis são dadas para as condições de mínima amplitude e frequência, e a Tabela 4.7 para as condições máximas.

Tabela 4.5. Comparativo dos sistemas OFR para condições mínimas de amplitude ($x_0 = 5\text{mm}$) e frequência ($f=2\text{Hz}$) para o tempo de residência $\tau = 10\text{min.}$, no intervalo ótimo de conversão de ésteres metílicos de óleo de colza.

Nº do reator	$\psi(\text{Re}_o/\text{Re}_n)$	$\varepsilon_t(\text{W/m}^3)$
1	2,30	318,70
2	3,72	226,35
3	6,05	170,51
4*	11,86	122,52
5**	10,33	129,02
6**	10,33	100,03
7	20,67	93,54
8	23,25	88,36

*Cor verde para o reator usado por HARVEY *et al.* (2003). ** Cor vermelha para o reator projetado. Essa designação será utilizada das tabelas 4.5 a 4.7.

Observando a Tabela 4.5, os reatores 1, 2 e 3 de menores diâmetros entre 11 e 18mm, por estarem aproximadamente no intervalo da razão “ ψ ” de 2 a 6, podem ser aceitos como reatores de melhores condições de mistura de acordo com STONESTREET e VAN DER VEEKEN (1999). Porém a reprodução dos 80 espaçamentos interchicanas como 8 CSTRs ideais, segundo experimento de HARVEY *et al.* (2003), foi suficiente para obter o teor de éster desejado. Quanto menos CSTRs ideais representarem o reator OFR, maior será a razão entre a velocidade oscilatória e a radial, nesse caso “ ψ ” igual a 18. Com isso, a análise das outras variáveis presentes na Tabela 4.6 foi importante para a avaliação do design escolhido.

Ainda na Tabela 4.5, apesar da energia dissipada ser menor para os reatores de nº 7 e 8 o valor de “ ψ ” é superior a 18, estando nas condições mínimas operacionais, se a amplitude e a frequência for aumentada esse valor também aumentará, portanto reduzindo a conversão em ésteres alquílicos de ácido graxo.

Em relação a energia dissipada, o reator 4 tem um valor entre os reatores 5 e 6, porém observando o valor de “ ψ ”, para essas condições o reator 4 apresenta uma menor eficiência de mistura em relação aos reatores projetados.

Na Tabela 4.6, uma comparação do reator 2 de diâmetro 14mm (do intervalo para “ ψ ” citado anteriormente) e os reatores projetados (5 e 6), pode-se observar que no reator 2, tanto a velocidade superficial (u) quanto a quantidade de chicanas (m_t-1) são maiores do que nos reatores projetados; esses valores maiores de “ u ” e “ m_t-1 ” acarretam em um aumento na queda de pressão, que é cinco vezes maior em relação ao reator 5 e sete vezes maior em relação ao reator 6 com $L=2D$. Com isso os reatores com diâmetros menores que o escolhido se mostram desfavoráveis para um possível aumento de escala por possuir uma queda de pressão relativamente alta se comparado aos outros diâmetros e também por ocuparem maior espaço devido ao comprimento (z) ser maior.

Tabela 4.6. Comparativo dos sistemas OFR para as condições mínimas de amplitude e frequência.

Nº do reator	Z(m)	u(mm/s)	m_t-1	ΔP_t (Pa)
1	16,415	27,36	877	103868,01
2	10,134	16,89	436	44624,37
3	6,130	10,22	209	19332,36
4	3,178	5,3	80	6779,63
5	3,65	6,08	89	8365,09
6	3,65	6,08	69	6485,29

Na Tabela 4.7, os altos valores para “ ψ ” sugerem que essas condições máximas de operação foram as piores condições de mistura para a reação de Transesterificação. Outro fator importante está relacionado à alta pressão no reator nº5, que não é permitida pela queda de pressão máxima determinada como $0,8 \cdot \Delta P_0$ ou 78.453Pa, porém é permitido para o valor atribuído de pressão máxima dada pelo fabricante do equipamento. Nesse caso, deve-se fazer um teste hidrostático antes de ser operado para pressão sem oscilação no sistema de 1kgf/cm^2 , a operação sem teste hidrostático deverá ser feita apenas com pressão de estanqueidade de no máximo $0,8\text{kgf/cm}^2$. Para o aumento de escala esse problema não existe pois os

reatores são geralmente fabricados de aço ou do mesmo material porém com a espessura da parede de vidro maior o que permite pressões mais elevadas.

Tabela 4.7. Comparativo dos sistemas OFR para valores máximos de amplitude ($x_0 = 10\text{mm}$), frequência ($f=5\text{Hz}$) e maior tempo de residência $\tau = 10\text{min}$. no intervalo ótimo de conversão de ésteres metílicos de óleo de colza.

N° do reator	$\psi(\text{Re}_o/\text{Re}_n)$	$\Delta P_t(\text{Pa})$	$\varepsilon_t(\text{W/m}^3)$
1	11,48	1022260	16416,87
2	18,60	474374	13082,78
3	30,75	217494	10348,08
4	59,31	79974	7596,76
5	51,64	97338	7971,55
6	51,64	75464	6180,19
7	109,70	31677	5666,21
8	116,25	29037	5510,71

O Design escolhido para o reator oscilatório para o projeto é dado na Figura 4.6, as entradas auxiliares na mesma Figura, servem para colocar medidores de temperatura, pressão e encaixe de tubulação para degaseificação do sistema antes de ser operado.

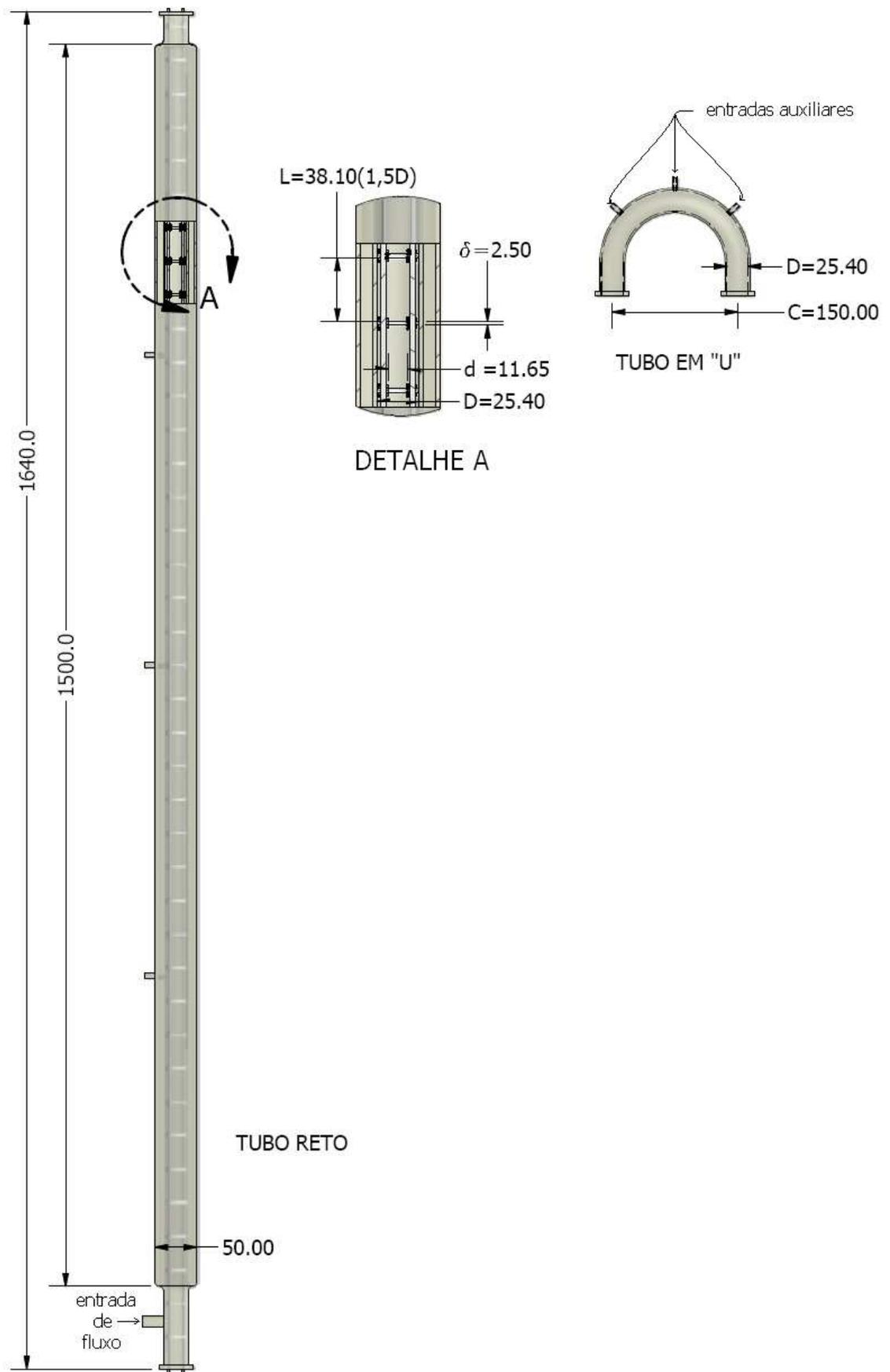


Figura 4.6 - Configuração detalhada das tubulações que compõem o reator oscilatório (medidas em milímetro).

4.1.3 Mecanismo oscilatório

Em pesquisas com reatores oscilatórios, o sistema came-seguidor deve permitir uma faixa de amplitude e frequência para análises experimentais, buscando a otimização do processo. A Tabela 4.8 mostra alguns estudos experimentais e aplicações de processos oscilatórios e suas faixas de trabalho.

Tabela 4.8 - Estudos experimentais e aplicações de reatores de fluxo oscilatório (OFR)

Mecanismo	Característica e Aplicação	Referência
D=51mm, comprimento=300mm , f=0-9Hz, x ₀ =0-3mm Conjunto pistão-diafragma	Estudo comparativo entre um reator tanque agitado e um reator batelada de fluxo oscilatório. Reação de hidrólise éster para obtenção de acetato de sódio.	NI e MACKLEY (1993)
D=50mm, comprimento=800mm, f=1-10Hz, x ₀ =0-15mm. Sistema articulado e fole.	Estudo de dispersão água-óleo em reatores de chicanas pulsantes.	ZHANG, NI e MUSTAFA (1996)
D=24mm, comprimento=2900mm, f=1-10Hz, x ₀ =5-25mm. Mecanismo came-seguidor (pistão).	Operação e otimização de reatores de fluxo oscilatório contínuo para a produção de esterol.	HARVEY, MACKLEY e STONESTREET (2001)
D=39,6mm, comprimento=800mm, f=0,2-4,5Hz; x ₀ =5-25mm. Conjunto de discos excêntricos e junta de expansão (fole).	Estudo de dispersão axial em processos de polimerização por emulsão.	PALMA e GIUDICI (2003)
D=25mm, comprimento = 3500mm, f=0,2-12Hz, x ₀ =0-17mm Mecanismo came-seguidor (pistão).	Intensificação de processo para produção de biodiesel usando reatores contínuos de fluxo oscilatório	HARVEY, MACKLEY e SELIGER (2003)

Para uma análise cinemática e dinâmica, os intervalos escolhidos de amplitude e frequência foram de 0-15mm e 0-13Hz, respectivamente. Esses intervalos atendem aos estudos referenciados na Tabela 4.8, e principalmente os intervalos adequados para produção de biodiesel em sistema OFR obtidos por HARVEY (2003 e 2008).

O Sistema de came-seguidor do projeto é adaptado com juntas de expansão (foles) para proporcionar as oscilações. Os foles são quimicamente inertes e anti-aderentes, feitos de politetrafluoretileno (PTFE ou teflon®) e estão fixados em flanges de aço, foram fabricados sob encomenda pela empresa DINATECNICA.

A junta de expansão foi escolhida para substituir o pistão no mecanismo came-seguidor, pois o uso de juntas de expansão minimiza a probabilidade de vazamentos, as duas configurações do mecanismo são mostradas nas Figuras 4.7 e 4.8.

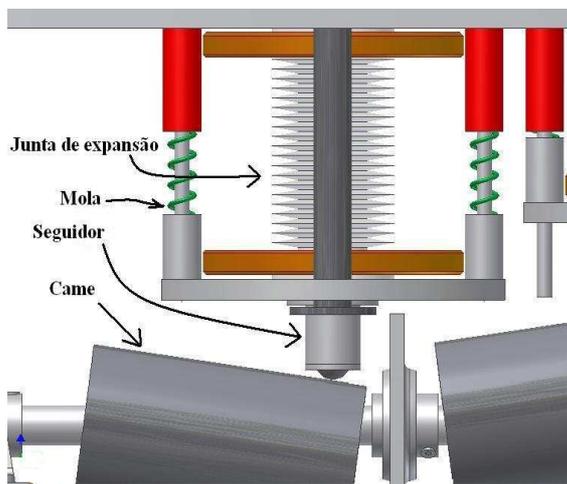


Figura 4.7- Sistema came-seguidor do projeto.

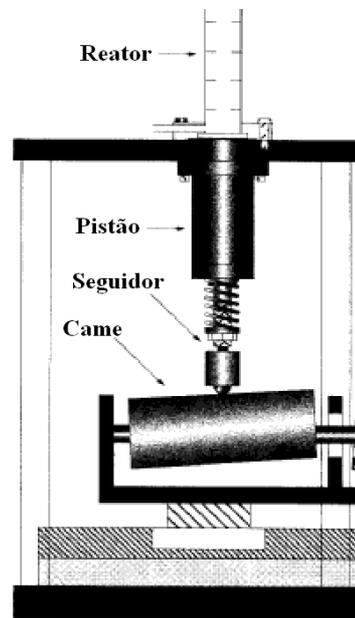


Figura 4.8- Sistema came-seguidor com pistão.

Para o projeto do sistema oscilador, foi feita uma análise cinemática nas condições de máxima amplitude e frequência, que serve de base à dinâmica, uma vez que os parâmetros cinemáticos (deslocamento, velocidade e aceleração) são necessários ao estudo do movimento dos corpos submetidos à ação das forças máximas existentes durante a rotação do came. Essa análise dinâmica dá a resposta se o mecanismo é capaz de resistir plenamente às solicitações que atuam sobre eles.

Na prática para o came manter o contato com seguidor, ou seja não ocorra “saltos”, deve-se escolher um mola que garanta esse contato, isto é feito observando a limitação espacial e a análise dinâmica nas condições de esforço máximo.

4.1.3.1 Escolha das molas

A mola de estampo é o tipo escolhido de mola por ser padronizada (segundo a norma ISO 10243), feita com arame de seção transversal retangular que proporciona ótima deflexão e proteção contra falhas devido ao acúmulo excessivo de solicitações. Em conjunto com a análise das forças envolvidas no sistema, o limite espacial determina qual mola deve ser usada.

A nomenclatura básica da mola sob condição máxima de expansão da junta de PTFE é mostrada na Figura 4.9.

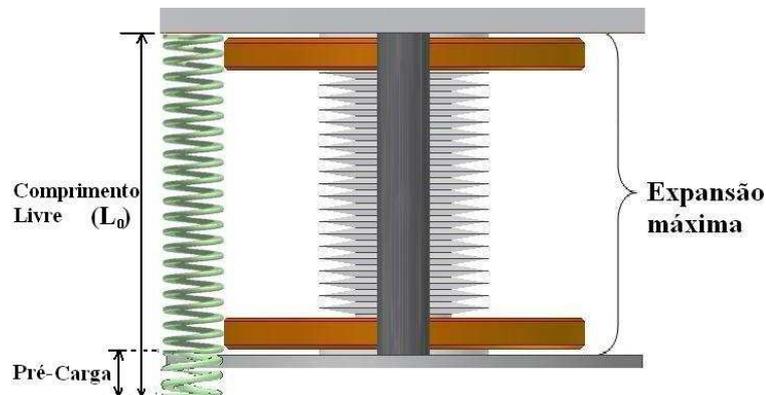


Figura 4.9 - Nomenclatura básica da mola com um fole em expansão máxima.

O Comprimento livre (L_0) é o comprimento da mola antes de estar sujeito a qualquer solicitação de carga operacional.

O Comprimento de pré-carga (PC) corresponde à redução mínima do comprimento livre da mola determinando a força mínima que a mola exerce sobre a superfície onde está montada.

A limitação espacial para o tamanho máximo da mola pode ser explicada pelo comprimento natural (CN) ou comprimento de montagem de 83 milímetros. De acordo com o projeto, a expansão máxima foi determinado por CN (83 mm) mais a amplitude máxima ($x_0 = 15\text{mm}$), o que resulta em um tamanho máximo para a mola montada sobre pré-carga de 98 milímetros.

O limite espacial para o tamanho mínimo pode ser entendido pelo movimento oscilatório que tem deslocamento igual a duas vezes a amplitude (30mm), com isso as molas devem ter obrigatoriamente uma capacidade de compressão $\geq 30\text{mm}$. Como as molas de estampo têm percurso de operação máximo entre 50% a 57% do seu comprimento livre, logo o tamanho mínimo para a mola montada sobre pré-carga está em torno de 60mm.

Em suma, a limitação espacial para escolha da mola foi dada por:

$$60\text{mm} \leq L_0 - \text{PC} \leq 98\text{mm}$$

Deve-se evitar a escolha da mola que trabalhe sobre deflexão máxima, pois isso reduz a vida útil, e em altas velocidades como no sistema oscilatório, essa redução seria ainda maior, logo quanto mais próximo do limite superior maior a vida útil da mola.

4.1.3.2 Análise Cinemática

4.1.3.2.1 Determinação do deslocamento

A análise é feita com o perfil do came para a condição máxima de oscilação. O referencial para o deslocamento (d) e ângulo de rotação serem zero é dado pela expansão máxima do fole. A Figura 4.10a mostra o corte do perfil do came para o referencial de expansão máxima. A Figura 4.10b mostra a dedução do deslocamento para uma rotação de 90° . A medida do deslocamento foi feita pela diferença das medidas de centro a centro, do rolamento da esfera seguidora e do eixo de rotação do came.

Através da Figura 4.10b pode ser observado que o came está desalinhado com o eixo de rotação, o ângulo escolhido entre a linha de centro do came e a linha de centro do eixo de rotação determinará o intervalo de amplitude.

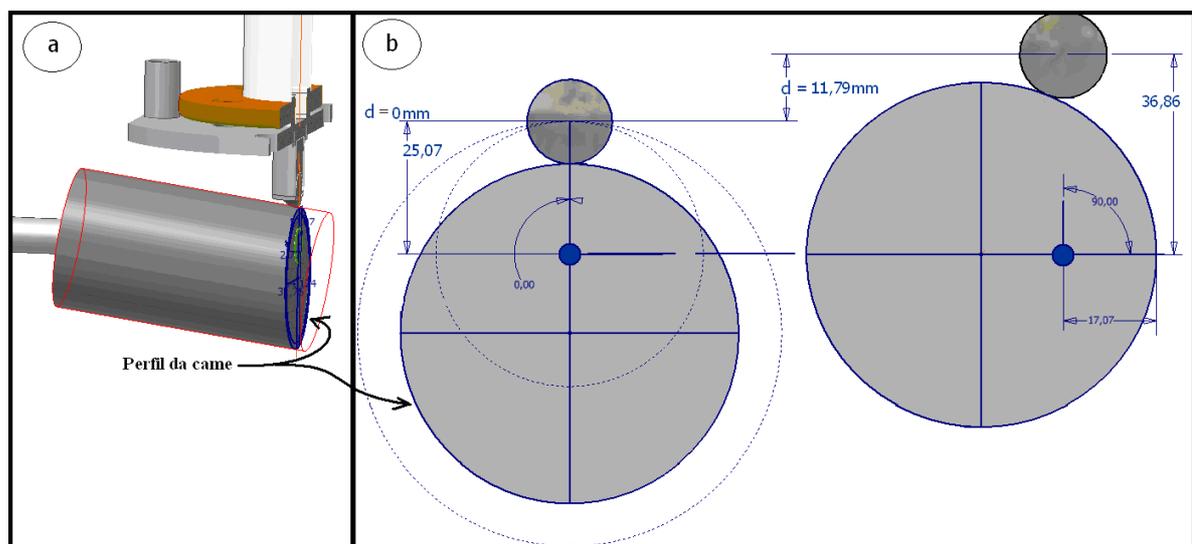


Figura 4.10 – (a) Corte do came; (b) Deslocamento do seguidor com rotação de 90° do came.

Com a linha de centro do came desalinhada em 8° do eixo de rotação, obteve-se a amplitude máxima para o projeto ($x_0=15\text{mm}$). Foi aferido o

deslocamento para 80 ângulos de rotação entre 0 e 360°, e então foi plotado o gráfico da Figura 4.11 de deslocamento do seguidor para uma revolução.

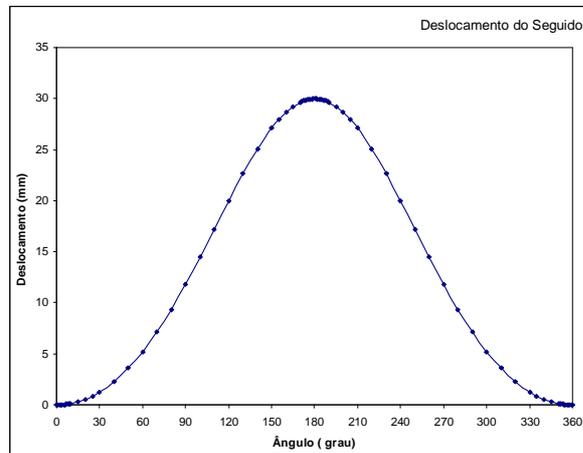


Figura 4.11 - Deslocamento do Seguidor

4.1.3.2.2 Velocidade

O ponto central da esfera seguidora, mostrado na Figura 4.12, de onde parte o vetor velocidade é também denominado de centro do instante do seguidor. Segundo NORTON (2001) o centro de instante do seguidor possui um ponto cineticamente correspondente no came. A posição do ponto $I_{2,4}$ determina esse ponto correspondente, para o instante da rotação em que o ângulo é de 50°. Dizer que são cineticamente correspondente significa dizer que a velocidade puramente rotacional do ponto $I_{2,4}$ é igual a velocidade translacional do seguidor.

O centro $I_{2,4}$ é determinado com a extensão do eixo de transmissão para interceptar a linha de superfície que passa pelo centro do eixo de rotação do came. A notação é I_{xy} onde x e y denota o número de referência do came (2) e do seguidor (4) “conectados”. $V_{\text{SEGUIDOR}} = V_{I_{2,4}} = R\omega$.

O ângulo de pressão “ φ ” é o ângulo entre a direção perpendicular a tangente de contato do came com o seguidor (eixo de transmissão) e a direção do movimento do seguidor (ver Figura 4.12). Em mecanismos came-seguidor, é prática comum

adotar um valor limite de no máximo 30° para o ângulo de pressão (ROTHBART, 2004).

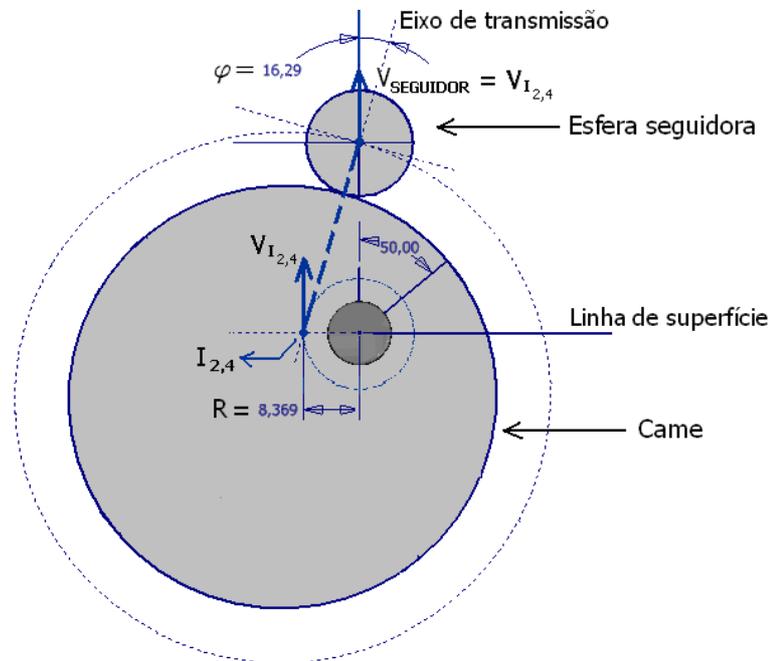


Figura 4.12 - Geometria para obtenção da velocidade do seguidor e o ângulo de pressão, medidas em milímetro.

Com o perfil do came, foi plotado o gráfico da Figura 4.13 da velocidade do seguidor para cada centro de instante gerado por 80 ângulos de rotação entre 0 a 360° .

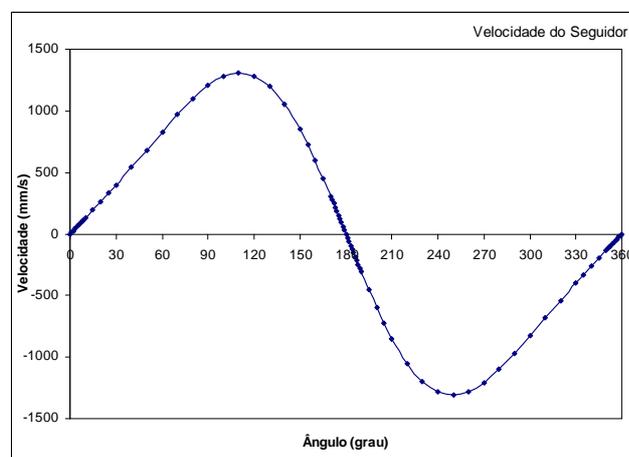


Figura 4.13- Velocidade do Seguidor

O rápido incremento da velocidade do seguidor pode causar tensões e folgas no mecanismo, para evitar o mal funcionamento é importante uma boa lubrificação das partes móveis e um encaixe sem folgas das peças que compõem o mecanismo.

A rotação do came gera um ângulo de pressão máxima ($\varphi_{\text{máx}}$) de 23,32 graus° isso ocorre para a rotação de 90°, esse valor máximo atende a recomendação de $\varphi_{\text{máx}} \leq 30^\circ$, com isso minimiza-se a possibilidade de encravamento do mecanismo.

4.1.3.2.3 Aceleração

A aceleração é obtida pelo método de diferenças finitas (PINTO, 2001), ou seja, através de uma aproximação da primeira derivada da velocidade aplicada a um dado tempo arbitrário t_j . A aproximação é feita usando a expansão da velocidade (v) em série de Taylor em torno do instante t_j . As séries infinitas são obtidas para v_{j+1} e para v_{j-1} ,

$$v_{j+1} = v_j + \dot{v}_j(t_{j+1} - t_j) + \ddot{v}_j \frac{(t_{j+1} - t_j)^2}{2} + \dddot{v}_j \frac{(t_{j+1} - t_j)^3}{3!} + \dots \quad (46)$$

Para v_{j-1} fica:

$$v_{j-1} = v_j - \dot{v}_j(t_j - t_{j-1}) + \ddot{v}_j \frac{(t_j - t_{j-1})^2}{2} - \dddot{v}_j \frac{(t_j - t_{j-1})^3}{3!} + \dots \quad (47)$$

Para determinar a aceleração, as séries são truncadas no segundo termo. Para o tempo $t=0$, a aceleração é determinada a partir de v_{j+1} , como não existem pontos anteriores utiliza-se os pontos a frente, por isso a aproximação é denominada por diferença para frente (“*forward differentiation*”). A equação para aceleração no primeiro ponto fica:

$$a = \dot{v}_j = \frac{(v_{j+1} - v_j)}{(t_{j+1} - t_j)} + O(h) \quad (48)$$

$O(h)$ é o erro gerado devido ao truncamento da série de Taylor.

As acelerações intermediárias são deduzidas pela diferença entre as séries infinitas v_{j+1} e v_{j-1} . A aceleração é dada por:

$$a = \dot{v}_j = \frac{(v_{j+1} - v_{j-1})}{(t_{j+1} - t_{j-1})} + O(h^2) \quad (49)$$

Essa equação é usada por ter uma maior ordem de aproximação devido a eliminação do termo da segunda derivada da velocidade quando é feita a diferença entre as duas séries de Taylor.

Para o último ponto da aceleração, como não existe pontos posteriores utiliza-se os pontos atrás, por isso a aproximação é denominada por diferença para trás (“*backward differentiation*”). A equação para v_{j-1} é usada para determinar a aceleração no último ponto fica:

$$a = \dot{v}_j = \frac{(v_j - v_{j-1})}{(t_j - t_{j-1})} + O(h) \quad (50)$$

Com a aproximação numérica da primeira derivada da velocidade do seguidor em cada um dos 80 instantes de rotação foi obtido o gráfico da Figura 4.14 para a aceleração no intervalo de 0 a 360°.

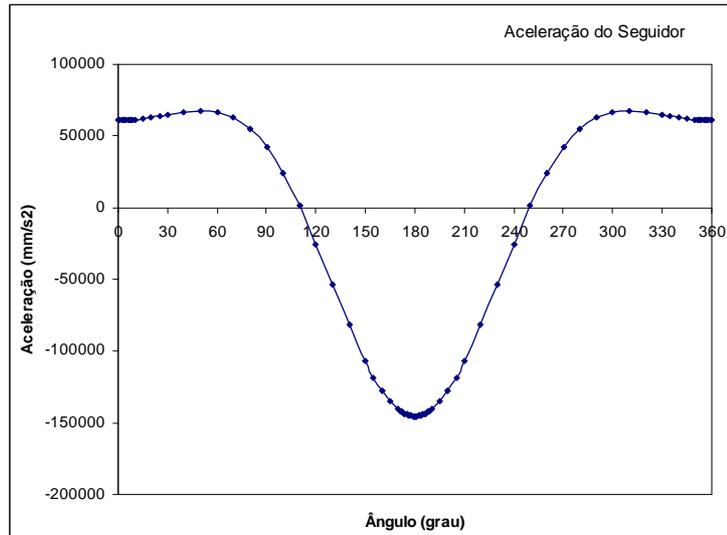


Figura 4.14 - Aceleração do Seguidor

A aceleração gravitacional é dado como referencial para o sentido positivo da aceleração. De acordo com o gráfico da Figura 4.14, no início do movimento de rotação o seguidor acelera no sentido positivo fazendo com que permaneça o contato com o came. No intervalo aproximado de rotação entre 110 a 250°, a aceleração é negativa com isso surgirá uma força oposta a permanência do seguidor sobre o came. Esse contato é perdido quando a aceleração do seguidor atinge valores menores que -9810mm/s^2 (com aceleração da gravidade (g) igual a $9,81\text{m/s}^2$).

A perda do contato provoca oscilações descontinuadas do fluxo dentro do reator, assim a mistura não ocorre como desejada. O estudo de análise dinâmica é feito principalmente para evitar os “saltos” (perda de contato), pois o impacto no retorno do seguidor é o principal fator para o mal funcionamento do mecanismo.

4.1.3.3 Análise Dinâmica

O estudo dinâmico é baseado nas leis de Newton que descrevem o comportamento de corpos em movimento, e no equilíbrio dinâmico desses corpos determinado pelo princípio de d'Alembert.

A análise dinâmica é feita para encontrar a mola adequada, que através de sua força de compressão deve manter o seguidor em contato com o came, ou seja que evite os “saltos” e que também atenda aos limites espaciais mencionados anteriormente.

Para a análise dinâmica, foi assumido que o contato metal-metal, representando o tipo de contato dos materiais escolhidos, apresenta baixo coeficiente de atrito mesmo sem lubrificação; o suficiente para que as forças de atrito sejam negligenciadas. É assumida também que a pressão usual de trabalho seja de 1kgf/cm^2 e que a variação de pressão (ΔP) atinja a pressão máxima permitida de 2kgf/cm^2 , ou o mesmo que: $\Delta P \leq 1\text{kgf/cm}^2$. Com isso a análise dinâmica foi feita sobre as forças inerciais, a força peso e a queda de pressão de 1kgf/cm^2 . Por último, deve-se assumir que a ausência das forças de atrito seja compensada pela margem de segurança dada à força da mola.

Para analisar as forças atuantes no mecanismo came-seguidor do sistema OFR em movimento, utiliza-se o modelo físico no esquema da Figura 4.15.

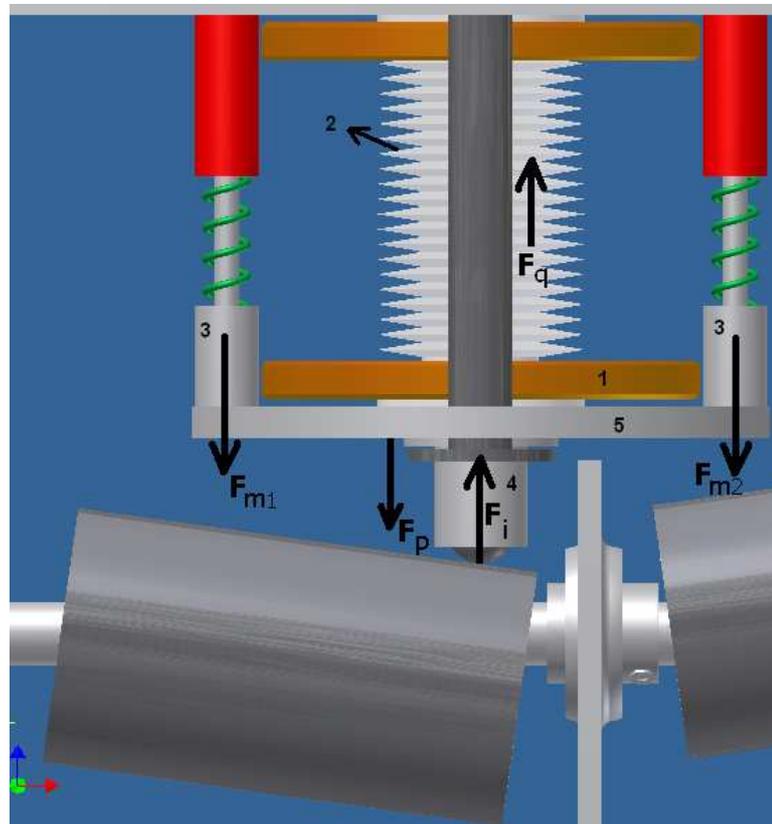


Figura 4.15 - Forças atuantes no mecanismo came-seguidor do sistema oscilatório estudado

O sistema oscilatório sem movimento é travado de maneira que o contato came-seguidor não exista, portanto não há forças atuantes entre came e o seguidor. Nesta situação a força inercial foi dada por:

$$F_i = m_t \cdot a_s, \quad (51)$$

onde a_s é a aceleração do seguidor encontrada pela análise cinemática do mecanismo. A massa total dos componentes que atuam no diagrama de forças do mecanismo oscilatório (m_t) é listada na tabela 4.9.

Tabela 4.9 - Massa dos componentes do mecanismo oscilatório.

Item(Figura 4.15)	Descrição	Peso Aproximado(g)
1	Aro da junta de aço	550
2	Fole	120
3	Elementos de fixação	150
4	Seguidor	180
5	Disco Guia Aço	1200

A força peso é dada por:

$$F_p = m_t \cdot g \quad (52)$$

Para as duas molas montadas em paralelo no sistema com a mesma constante elástica ($k_1 = k_2$). A constante elástica do par de molas foi dada por:

$$K = k_1 + k_2 \quad (53)$$

Logo, a força do par de molas é dada por:

$$F_m = K \cdot x_0 \quad (54)$$

Para queda de pressão

$$F_p = \Delta P \cdot a_c \quad (55)$$

Onde a_c é a área da seção reta da tubulação .

Para garantir o contato came-seguidor, é obrigatório que o somatório seja maior que zero, ou seja:

$$F_i + F_p + F_m + F_q > 0 \quad (56)$$

Assim como a velocidade a queda de pressão possui o mesmo comportamento oscilatório que é dependente do ângulo de rotação ou do tempo. Porém a pressão está deslocada da velocidade e só através de testes experimentais é possível observar esse deslocamento. Com isso, admitiu-se uma função linear para pressão considerando que esteja sempre na condição máxima permitida para o reator durante uma revolução. Segundo BAIRD e STONESTREET (1995) a função oscilatória da pressão não é deslocada da velocidade se existir apenas perda de pressão por fricção, porém o efeito inercial devido à turbulência do escoamento está presente, aumentando a perda de carga e afastando-a da velocidade.

O conjunto dos gráficos da força inercial, força peso, força devido a queda de pressão, a combinação das forças para escolha da mola e a resultante das forças sobre o came são mostradas na Figura 4.16.

Para minimizar os efeitos dinâmicos sobre o movimento do seguidor, este deve ser feito o mais leve e o as peças que o guiam o mais rígida possível. O eixo de comando deverá ter o diâmetro o maior possível com mancais de fixação bem robustos e os cames o mais largo possível. Qualquer outro componente intermediário deve ser o mais leve e rígido possível (CORRÊA, 2003).

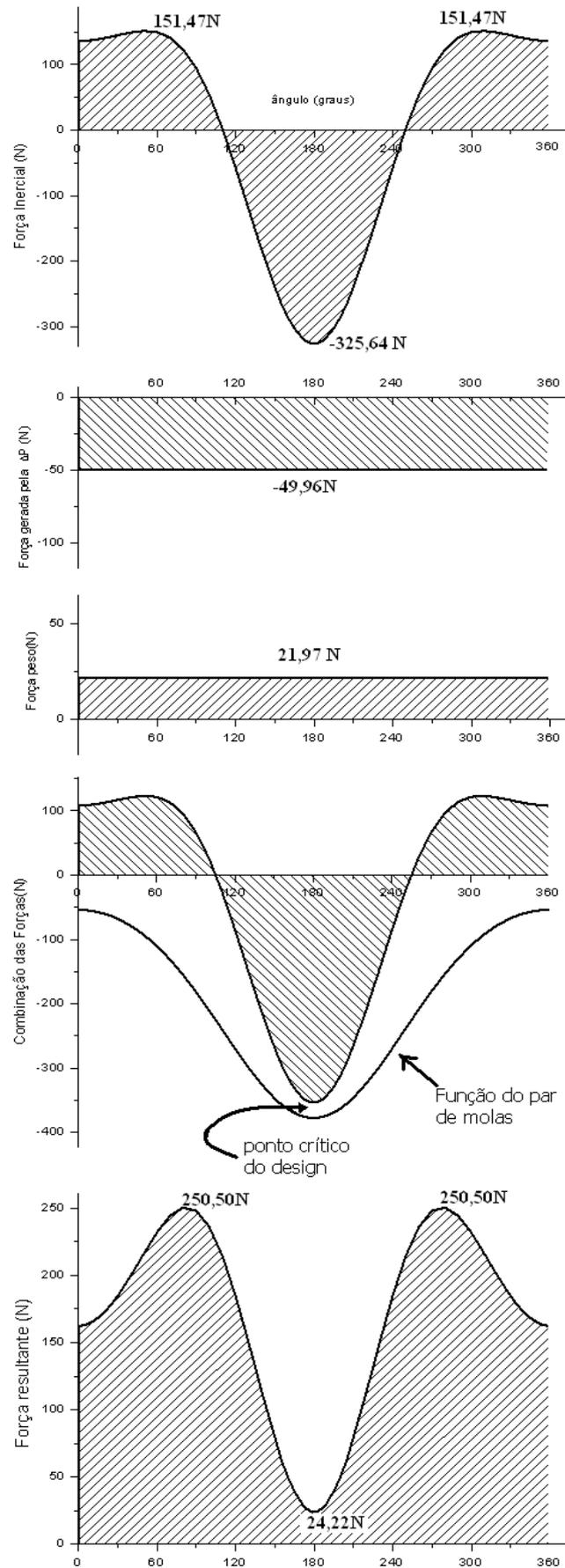


Figura 4.16 - Forças atuantes nas condições máximas de frequência e amplitude do sistema.

A mola escolhida tem as seguintes características:

Tabela 4.10 - Características da mola

Mola de estampo	Diâmetro externo (mm)	Diâmetro interno(mm)	Comp. Livre-(mm)	Constante elástica
Cor/Classificação	D_e	D_i	L_0	$k(N/mm)$
Verde/Leve	12,5	6,3	89	5,4

Na Figura 4.16, o ponto crítico do design se refere ao ponto onde o par de molas do sistema reduz ao máximo sua força de compressão durante a rotação. Segundo ROTHBART (2004) no ponto crítico a força total das molas de um sistema came-seguidor deve ser superior em 30% à combinação das outras forças. No ponto crítico do sistema oscilatório estudado a força do par de molas foi superior à combinação das outras forças em 6,85%, a princípio pode se pensar que a mola não é adequada, porém essa condição extrema não é uma condição adequada para uma boa conversão, além disso não é uma condição permitida para o reator oscilatório pois acarreta em uma queda de pressão muito alta para o reator, lembrando que esses limites foram atribuídos para o mecanismo e não para o reator oscilatório. O mecanismo é feito para atender não só o reator oscilatório projetado podendo esse último ser substituído e ser usado em seu lugar outro reator que suporte a queda de pressão que será imposta pelo movimento oscilatório.

Para o modelo do perfil do came estudado a frequência de 11,8Hz gerou uma força inercial máxima contrária ao sentido da gravidade de 262,66N qualquer valor de força inferior atenderá o critério segundo ROTHBART (2004).

4.2 CONCLUSÃO

A Seção 4.1 mostrou o projeto do reator e do mecanismo oscilatório que compõem o sistema OFR (*Oscillatory Baffled Reactor*) e que foi baseado em estudos feitos que comprovaram as condições que possam otimizar a conversão dos ésteres

alquílicos de ácidos graxos em reações de transesterificação. O projeto do reator seguiu os seguintes passos:

- O design escolhido foi feito com base em estudos que indicam as melhores condições de mistura. Foi feita uma análise comparativa do design escolhido com um modelo já existente e outros modelos projetados, indicando a escolha do design mais satisfatório para operação contínua de um reator oscilatório em testes experimentais e para estudos de aumento de escala para produção contínua de biodiesel.
- O limite de segurança escolhido para o reator afetou o limite superior do intervalo considerado para a produção de “biodiesel”, conclui-se que a pressão deve ser reduzida nessas condições máximas para $0,8\text{kgf/cm}^2$.
- A análise da razão de velocidade mostrou que em todo o intervalo do reator projetado os valores ficaram acima de $2 \leq \psi \leq 6$, ou seja em condições de mistura menos eficiente, porém alguns valores para “ ψ ” próximo a 18 são satisfatórios para a reação de transesterificação observada, e que esse valor se encontra dentro do intervalo sugerido. Para os reatores observados com menores diâmetros, os valores para “ ψ ” foram mais satisfatórios, por outro lado tiveram uma queda de pressão bem maior que o design escolhido.
- O comportamento das variáveis para o reator com $L=2D$ mostrou condições mais favoráveis de pressão e eficiência de mistura em relação ao reator com $L=1,5D$. Um estudo comparativo de conversão entre os dois pode ser feito com possibilidade de otimização do sistema OFR.
- O mecanismo oscilatório foi projetado para suportar condições superiores as permitidas pelo reator oscilatório, com isso pode ser adaptado para outros sistemas oscilatórios ou até mesmo para outras reações que exijam tais condições.
- Com a linha de centro do came desalinhada em 8° do eixo de rotação, obteve-se a amplitude máxima para o projeto ($x_0=15\text{mm}$).
- O ângulo de pressão de $23,32^\circ$ foi o ângulo máximo durante uma revolução, que minimizou a possibilidade de encravamento do mecanismo came-seguidor devido estar abaixo do valor máximo permitido de 30° .

- O estudo de análise dinâmica foi feito principalmente para evitar os “saltos” (perda de contato), pois o impacto no retorno do seguidor é o principal fator para o mal funcionamento do mecanismo.
- A análise das forças existentes no mecanismo foram feitas através do perfil da came para as condições máximas de amplitude, “ x_0 ” igual a 15mm, e frequência, “ f ” igual a 13Hz. A análise foi feita considerando que o mecanismo opere com um reator a pressão de 1Kgf/cm^2 , com isso foi encontrada a força máxima do par de molas, durante uma revolução, esse valor foi de 377,85N, força essa que permitiu manter o contato do came com o seguidor durante toda a revolução do came.
- Para o perfil máximo, as forças do par de molas não atenderam o critério de ROTHBART (2004) que determina para o ponto crítico que: a força total das molas de um sistema came-seguidor deve ser superior em 30% à combinação das outras forças, o percentual encontrado para o mecanismo foi de 6,87%. A margem dada de 30% foi feita para garantir uma vida útil mais prologanda, concluiu-se assim que o sistema pode funcionar com a mola sem problemas pois as condições máximas não estão na faixa de interesse para a produção de “biodiesel”. Foi calculado que abaixo das condições de frequência igual a 11,8 Hz e amplitude de 15mm a margem crítica de 30% é atendida.

5. MODELAGEM MATEMÁTICA

5.1 MODELOS PARA O REATOR OSCILATÓRIO

Reatores oscilatórios são modelados geralmente com modelos de um parâmetro, quer seja com o parâmetro N (número de tanques em série) quer seja com D_a (coeficiente de dispersão axial).

Foram comparados os modelos batelada, modelo com um parâmetro (parâmetro N) já descrito na seção 3.4 desse trabalho, e um modelo proposto com três parâmetros.

A simulação dos modelos determinou a conversão dos ésteres alquílicos de ácidos graxos em reações de transesterificação, com isso a quantidade de biodiesel produzido. O modelo cinético para a reação de transesterificação de FREEDMAN *et al.* (1984 e 1986) foi o modelo utilizado, os dados cinéticos foram:

- NOUREDDINI e ZHU (1997) - reação de transesterificação com óleo de soja, metanol e hidróxido de sódio 0,2%(m/m. de óleo) como catalisador, com uma razão molar de 6:1 (álcool:óleo), temperatura de 50°C.
- NARVAÉZ *et al.* (2007) - para a reação de transesterificação com óleo de palma, metanol e hidróxido de sódio 0,2%(m/m. de óleo) como catalisador, com uma razão molar de 6:1 (álcool:óleo), temperatura de 50°C.

Como já foi dito antes, a função de distribuição do tempo de residência (DTR) pode ser controlada através da variação da frequência e/ou amplitude; com isso a combinação de futuros experimentos de DTR com resultados obtidos para os parâmetros dos modelos estudados nesse trabalho poderá determinar as condições experimentais para atingir o valor da conversão desejada. Os modelos foram também analisados fazendo-se o balanço de massa do traçador tipo pulso.

Os modelos foram programados usando a linguagem FORTRAN. As equações diferenciais ordinárias que representaram os modelos foram resolvidas

através do método de Runge-Kutta da subrotina de integração numérica DIVPRK que está presente na biblioteca IMSL do compilador.

O cálculo de rendimento foi feito tomando-se a massa inicial de óleo como referência (m.o.) e a massa final dos ésteres (m.e.). Obteve-se o percentual de rendimento a partir do seguinte cálculo:

$$\text{Rendimento} = \left(\frac{m.e.}{m.o.} \right) * 100 \quad (57)$$

A modelagem do reator oscilatório utilizou as constantes de taxa, desprezando a reação global, obtidas para a reação de transesterificação com metanol, hidróxido de sódio como catalisador 0,2% (massa do óleo), a uma razão molar de 6:1, temperatura de 50°C obtidas por NOURE DDINI E ZHU (1997) utilizando o óleo de soja e NAVÁEZ *et al.*, (2007) nas mesmas condições porém com o óleo de palma, as constantes de taxa são dadas na tabela 5.1 abaixo:

Tabela 5.1 - Constantes de taxa, para reação de metanolise usando óleo de soja (NOUREDDINI e ZHU, 1997) e outra com óleo de palma (NAVAEZ *et al.*, 2007).

Constante de taxas (L/mol-min)	NOUREDDINI e ZHU, 1997	NAVAEZ <i>et al.</i> , 2007
k ₁ (TG->DG)	0,050	0,049
k ₂ (DG->TG)	0,110	0,112
k ₃ (DG->MG)	0,215	0,226
k ₄ (MG->DG)	1,228	0,133
k ₅ (MG->BI)	0,242	0,122
k ₆ (BI->MG)	0,007	0,016

5.1.1 Modelagem com três parâmetros

Os três parâmetros do modelo são: “ θ ” e “ φ ” relacionados as regiões ente chicanas adjacentes e o parâmetro “ N ” para a quantidade de CSTRs em série que representam o sistema OFR. A escolha do modelo foi feita com observação de uma imagem do fluxo oscilatório (Figura 5.1). A imagem mostra duas regiões distintas, uma correspondente aos vórtices e a outra ao escoamento fora dos vórtices. Observando essa característica fluidodinâmica em um reator oscilatório foi proposto um modelo que é mostrado na Figura 5.2.

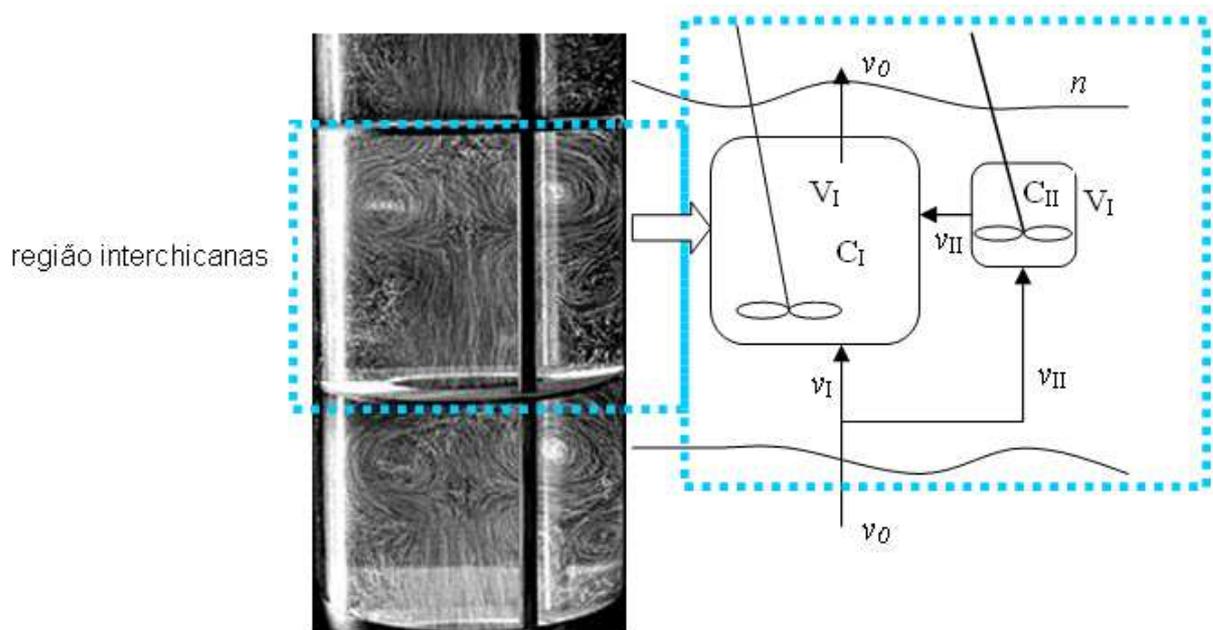


Figura 5.1 - Sistema da reação real

Figura 5.2 - Sistema da reação modelo.

Para os dois reatores de uma região interchicanas (região entre duas chicanas adjacentes) é atribuído os índices I e II. A corrente de saída da região interchicanas é determinada pelo reator com índice I. O volume e a vazão desses dois reatores foram relacionados através dos parâmetros θ e φ , respectivamente. Dependendo dos valores adotados pelos parâmetros, existirá uma região mais agitada e outra menos agitada.

Para o reator I, o volume e a vazão foi:

$$V_I = V\theta \quad (\text{volume- Litros}) \quad (58)$$

$$v_I = (1-\phi) v_0 \quad (\text{vazão volumétrica- L/min}) \quad (59)$$

Para o CSTR II, o volume e a vazão ficam:

$$V_{II} = V(1-\theta) \quad (60)$$

$$v_{II} = \phi v_0 \quad (61)$$

A concentração é determinada por NR que indica a dupla de CSTRs, por um componente da reação e pela indicação dos reatores de índice I e II.

Por exemplo, $C_{1,TGI}$, indica a concentração de triacilglicerídeos na primeira região interchicanas para o CSTR I.

Considerando NR igual a 1, o balanços molar para os triacilglicerídeos, na região I, fica:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{ENTRA} & - & \text{SAI} & + & \text{REAGE} & = & \text{ACÚMULO} \\ (TG_0(1-\phi)v_0 + C_{1,TGII}\phi v_0) - & C_{1,TGI}v_0 & + & r_{C_{1,TGI}}V\theta & = & \frac{dC_{1,TGI}}{dt}V\theta \end{array} \quad (62)$$

Donde com um rearranjo de (62) tem-se:

$$\frac{dC_{1,TGI}}{dt} = \frac{TG_0(1-\phi) + C_{1,TGII}\phi - C_{1,TGI}}{\tau\theta} + r_{C_{1,TGI}} \quad (63)$$

τ = tempo de residência no espaço interchicanas.

Considerando NR igual a 1, o balanços molar para os triacilglicerídeos, na região II, fica:

$$\begin{array}{rccccccc}
 \text{ENTRA} & & - & \text{SAI} & + & \text{REAGE} & = & \text{ACÚMULO} \\
 TG_0 v_0 \varphi & & - & C_{1,TGII} v_0 \varphi & + & r_{C_{2,TGII}} V(1-\theta) & = & \frac{dC_{1,TGII}}{dt} V(1-\theta) \quad (64)
 \end{array}$$

Donde, com um rearranjo da Equação (64) será:

$$\frac{dC_{1,TGII}}{dt} = \frac{TG_0 - C_{1,TGII} \varphi}{\tau(1-\theta)} + r_{C_{1,TGII}} \quad (65)$$

Para $2 \leq NR \leq N$, a concentração de triacilglicerídeo, para entrada do reator NR na região I e II, é dada por:

$$C_{TGI,NR-1}$$

e a concentração de triacilglicerídeo na saída da região II, fica

$$C_{TGII,NR-1}$$

e na saída do reator NR,

$$C_{TGI,NR}$$

Logo o balanço molar do triacilglicerídeo na região I do reator N , tal que $2 \leq NR \leq N$, será dado por:

$$\frac{dC_{TGI,NR}}{dt} = \frac{C_{TGI,NR-1}(1-\varphi) + C_{TGII,NR}\varphi - C_{TGI,NR}}{\tau\theta} + r_{TGI,NR} \quad (66)$$

O balanço molar do componente na região II do reator NR, tal que $2 \leq N \leq NR$, fica:

$$\frac{dC_{TGI, NR}}{dt} = \frac{(C_{TGI, NR-1} - C_{TGI, NR})\phi}{\tau(1-\theta)} + r_{TGI, NR} \quad (67)$$

A Figura 5.3 mostra a configuração final do modelo.

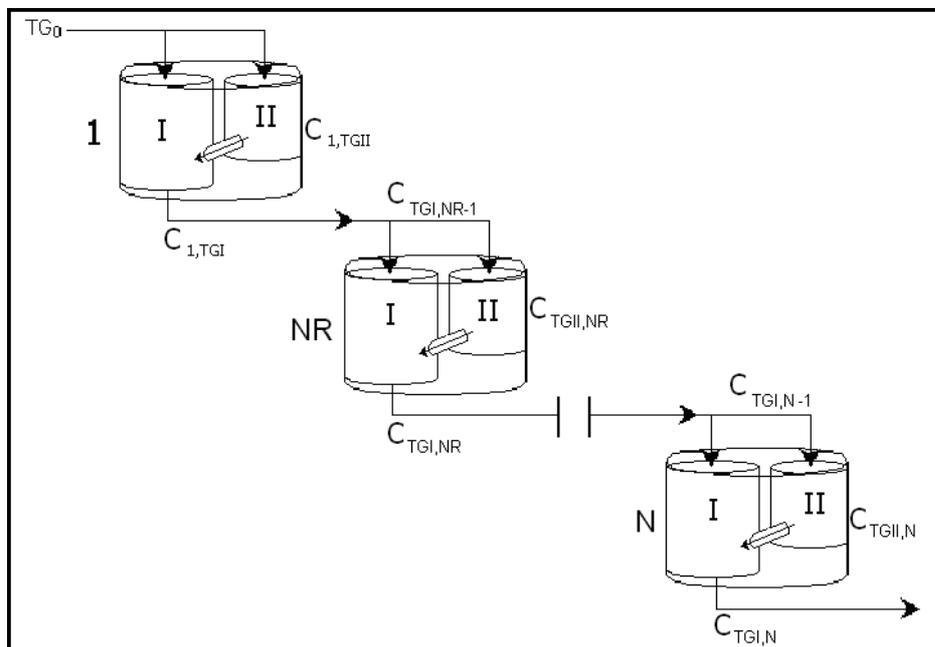


Figura 5.3 - Configuração do modelo de “N” reatores em série com duas regiões (I e II) em cada CSTR, representado para um componente (triacilglicerídeo) da reação.

5.1.2 Análise dos modelos

A escolha de um modelo particular por combinação de reatores ideais para o sistema OFR, depende muito da interpretação do que acontece dentro do reator, deve se levar em conta uma melhor combinação da simplicidade matemática e do realismo físico (Fogler, 1999).

5.1.2.1 Análise da distribuição do tempo de residência

Para validação do modelo proposto para a reação de transesterificação em um OFR, os parâmetros de N , ϕ , θ devem ser obtidos em laboratório através de experimentos de distribuição do tempo de residência. Antes de aplicar o modelo químico foi avaliada a função de DTR do modelo proposto considerando o balanço de massa para um traçador tipo pulso, as equações utilizadas para os gráficos obtidos com a DTR são semelhantes as utilizadas para o modelo químico a diferença é dada pela ausência da parte que representa a reação no modelo.

Essa avaliação indica as condições de mistura que o modelo pode apresentar, ou seja, as possíveis formas dadas pela curva de DTR na saída do reator. As curvas de DTR para o modelo com um parâmetro (N) são mostrados na Figura 5.4, e o modelo de três parâmetros proposto é mostrado na Figura 5.5. Pode-se observar que o modelo proposto altera a condição de simetria das curvas mais que o modelo de um parâmetro, o que indica um maior número possível de condições de mistura.

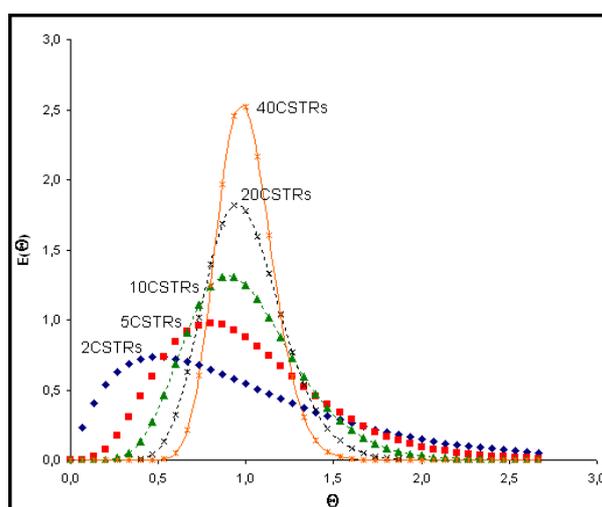


Figura 5.4 – Resposta a uma entrada de traçador tipo pulso para diferentes números de tanques em série para um parâmetro.

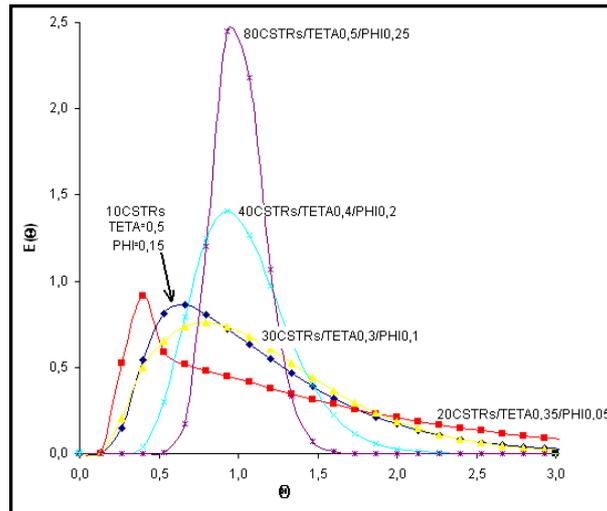


Figura 5.5 – Resposta a uma entrada de traçador tipo pulso para diferentes números de tanques em série para três parâmetros.

Para o modelo com três parâmetros a relação dos tempos de residência (κ) entre os dois reatores interconectados é dada por:

$$\kappa = \frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{\left(\frac{1-\theta}{\varphi}\right)}{\left(\frac{\theta}{1-\varphi}\right)} \quad (68)$$

O valor de κ assumirá três condições:

- $\kappa=1$, quando o modelo de três parâmetros será igual ao modelo de um parâmetro.
- $\kappa>1$, quando o modelo proposto terá uma condição menos ideal do que o modelo de um parâmetro, ou o mesmo que uma maior dispersão da função de DTR.
- $\kappa<1$, quando o modelo de dois CSTRs interconectados apresentam uma idealidade maior que um único CSTR.

Na Figura 5.6 os três intervalos para κ foram observados fixando o parâmetro N , nessa condição o modelo de três parâmetros torna-se um modelo de dois parâmetros.

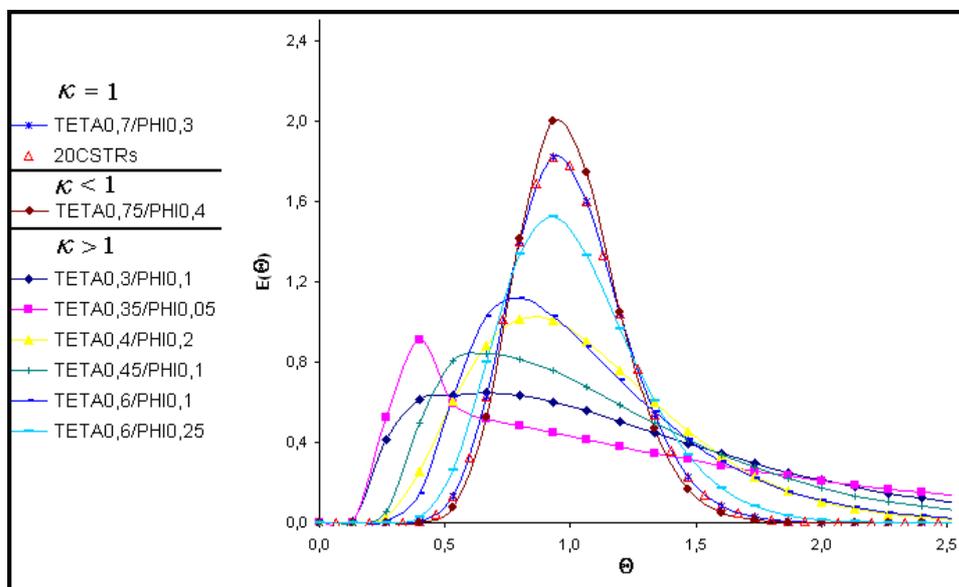


Figura 5.6 – Modelo proposto em função da DTR com $N=20$.

Os estudos de DTR mencionados na seção 3.4 desse trabalho mostraram que o reator oscilatório apresenta uma boa condição de mistura ou o mesmo que valores de κ próximos a 1. Nessas condições com o parâmetro N fixado, o modelo com dois parâmetros pode ser suficiente para representar o modelo químico da reação de transesterificação. A Figura 5.7 e 5.8 mostra as condições do modelo para DTR do reator projetado com $L=2D$ ($N=89$) e $L=1,5D$ ($N=69$).

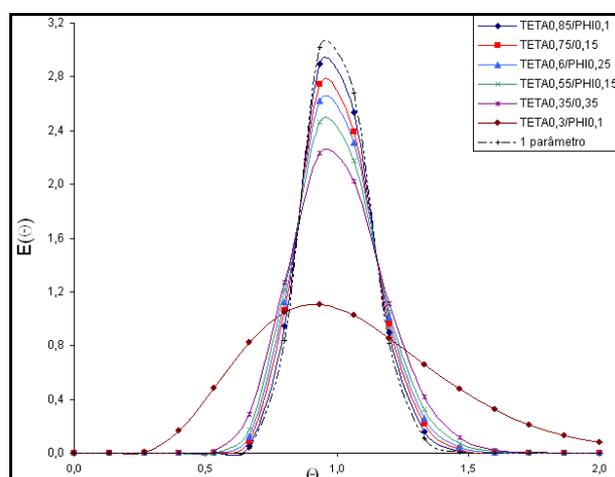


Figura 5.7 – Função da DTR para o modelo de dois parâmetros com $L=2D$.

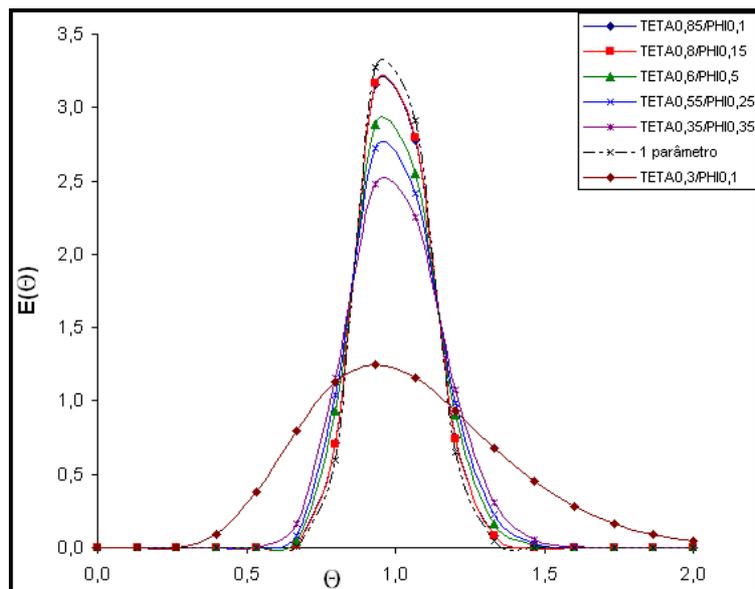


Figura 5.8 – Função da DTR para o modelo de dois parâmetros com $L=1,5D$.

O modelo com dois parâmetros pode ser suficiente, pois com apenas um parâmetro uma reação de saponificação foi modelada por HARVEY *et al.* (2001) de maneira satisfatória, porém a adição de um parâmetro tende a reduzir o número de coeficientes ajustáveis para o modelo final da mistura como mostrado na Equação (20). Além disso, o modelo de dois parâmetros (θ e φ) estará relacionado com cada espaçamento entre chicanas. Nessas condições, a fluidodinâmica pode ser interpretada para cada espaçamento.

5.1.2.2 Análise do modelo combinado

O Reator batelada tem a vantagem de permitir que altas conversões possam ser obtidas, deixando o reagente no reator por longos períodos de tempo (FOGLER, 1999). Reações consideradas demoradas para reatores tubulares, como a reação de transesterificação para produção de biodiesel são difíceis de serem convertidas em operações contínuas. O reator de fluxo oscilatório intensifica o processo tornando possível a operação contínua.

O modelo de um parâmetro foi comparado observando o rendimento de ésteres alquílicos de ácido graxo com o rendimento para um modelo batelada, a avaliação foi feita para um tempo máximo de 30 minutos acima disso a conversão do modelo batelada possui uma variação muito pequena da conversão de triacilglicerídeos. O gráfico da Figura 5.9 mostra um comparativo do rendimento para a modelo de CSTRs em série de um parâmetro e o modelo batelada. Os modelos acima de 20 CSTRs apresentaram resultados com diferenças menores que 1 % em relação ao reator batelada, o que pode se considerar que o modelo de um parâmetro se comporta como um modelo batelada, o comportamento fluidodinâmico será dado para o reator batelada nas mesmas condições experimentais.

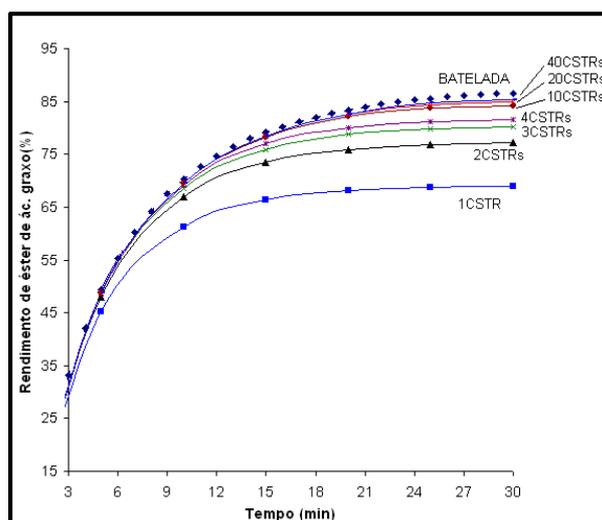


Figura 5.9 - Resultados para o modelo batelada e modelos com “N” CSTRs em série para transesterificação do óleo de palma com um tempo de residência de 30 minutos nos CSTRs.

Para o modelo proposto, os intervalos escolhidos de cada parâmetro, são:

- Número de CSTRs – valores de 10 a 89. Como ainda não existem estudos com o modelo proposto, os limites foi dado a partir do conhecimento da mistura nos reatores OFRs em modelos estacionários de CSTRs em série. Para o limite inferior foi considerada a observação de STONESTREET e HARVEY (2002) onde na prática o número de $N \geq 10$ é suficiente para observar a dominância do

escoamento oscilatório. Para o limite superior foi usada a quantidade de espaçamentos interchicanas do reator projetado.

- Parâmetro (θ) – relacionado ao volume dos dois CSTRs interconectados. O parâmetro θ pode variar de 0 a 1, para $\theta < 0,5$ as zonas de maior agitação são maiores. Foram estudados 12 valores de 0,3 a 0,85. Esse intervalo foi escolhido considerando que volume de maior agitação pode ser maior ou menor que a região de menor agitação.
- Parâmetro (φ) – Relacionado a vazão dos dois CSTRs interconectados, foram escolhidos oito valores de 0,05 a 0,4; o que garante uma maior vazão para o reator de menor agitação.

O comportamento das concentrações ao longo do tempo para o modelo do reator oscilatório com 69 CSTRs e 89 CSTRs em comparativo com o reator batelada são mostradas nos gráficos 1, 2, 3 e 4 da Figura 5.10.

Os modelos de 69 e 89 CSTRs para as condições paramétricas de $\varphi=0,3$ e $\theta=0,5$ no gráfico 1 e 2 apresentaram resultados muito próximos, o que torna o parâmetro para o número de CSTRs, nessa situação, com menor importância, os resultados também foram próximos ao reator batelada. No gráfico 4, o modelo com N fixo em 69 foram observadas duas condições para $\varphi=0,3$ e $\theta=0,5$ e $\varphi=0,4$ e $\theta=0,7$, pode ser observado que o aumento dos parâmetros aumenta o desvio em relação ao modelo batelada. Uma melhor observação desse desvio do modelo é dada nas Figuras 5.11 a 5.15.

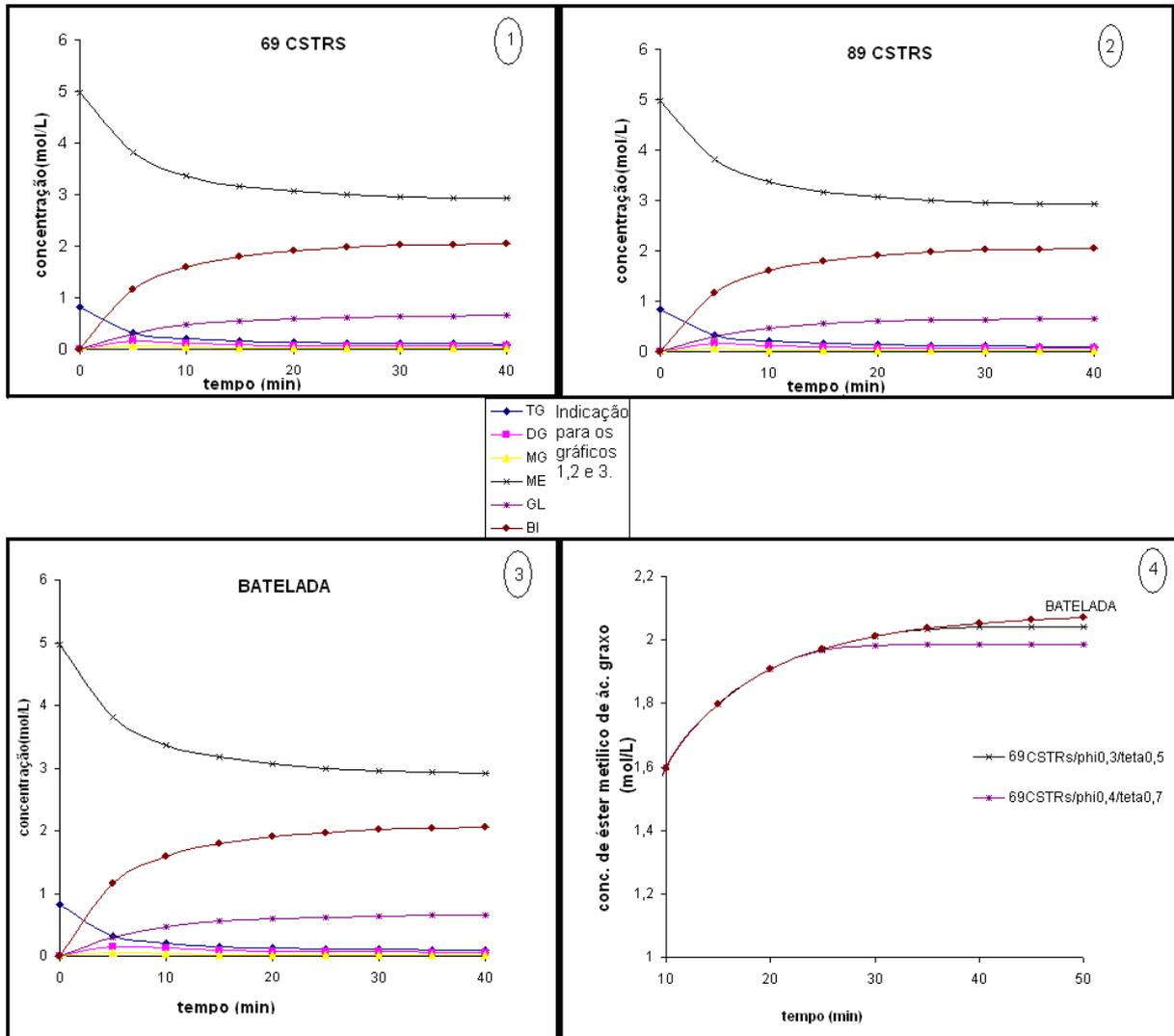


Figura 5.10 – Para o gráfico 1 e 2, modelos de 69 e 89 CSTRs, respectivamente, e as condições paramétricas de $\phi=0,3$ e $\theta=0,5$. Para o gráfico 4, $N=69$, $\phi=0,3$ e $\theta=0,5$ e $\phi=0,4$ e $\theta=0,7$

Os modelos para a reação com óleo de soja para 10, 30, 50 e 70 CSTRs em série com o intervalo de θ entre 0,3 a 0,85 e ϕ entre 0,05 a 0,4 e tempo de residência de 30 minutos estão representados na Figura 5.11, 5.12, 5.13 e 5.14; respectivamente.

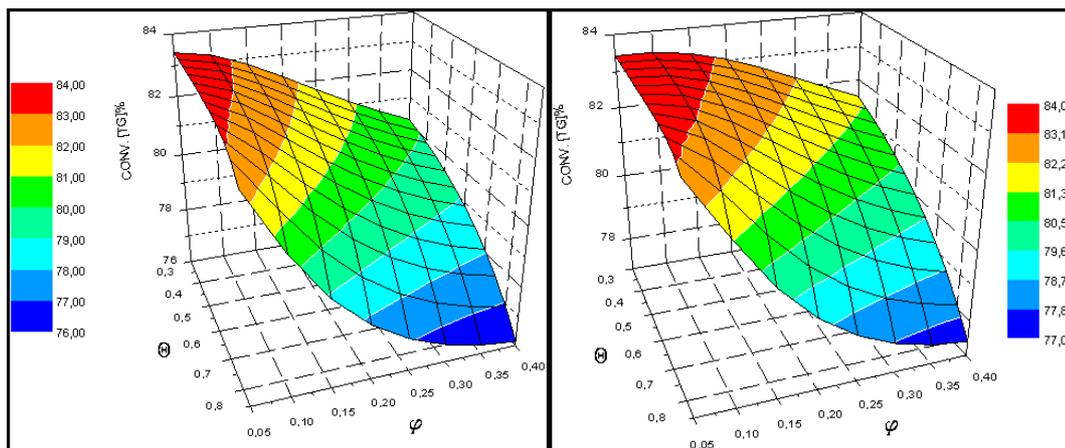


Figura 5.11 - Modelo com 10 CSTRs

Figura 5.12 - Modelo com 30 CSTRs

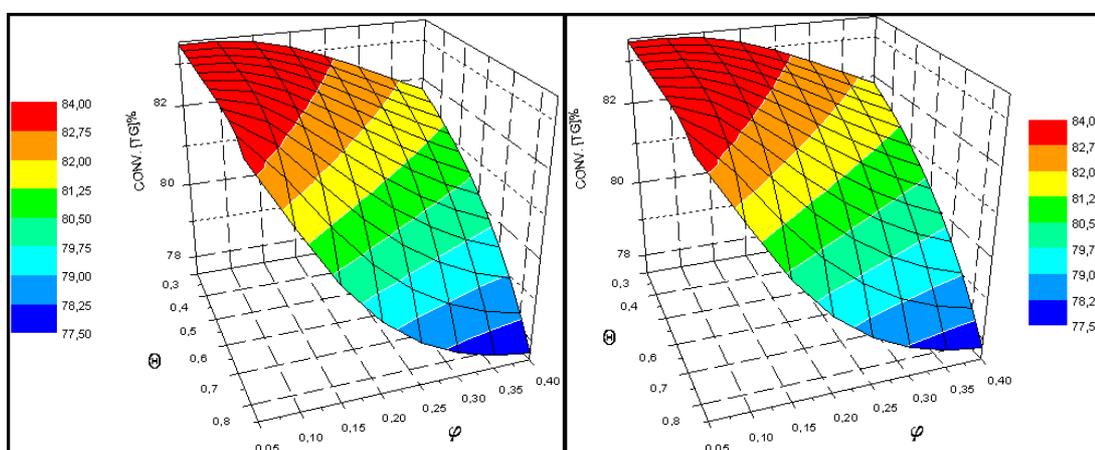


Figura 5.13 - O modelo com 50 CSTRs

Figura 5.14 - O modelo com 70 CSTRs

A partir dos gráficos acima, pode se observar que o aumento do número de CSTRs indica maiores conversões para o modelo, o que era de se esperar quando o modelo é representado por um conjunto de CSTRs em série. Pode-se observar também que os valores para 10 CSTRs obtiveram resultados ótimos porém em menor área superficial, isso indica a influência dos parâmetros “ θ ” e “ φ ” para obtenção da conversão desejada.

Quando o número de CSTRs aumenta, e quando se deseja altos rendimentos o valor do parâmetro relacionado à vazão torna-se mais determinante para altas conversões, ou seja, se for fixado o valor $\varphi = 0,05$ a variação de θ praticamente não afeta a conversão, ou seja à medida que os componentes ficam mais tempo no reator 2, devido ao maior tempo de residência será a condição mais determinante para obtenção de altas conversões.

As mesmas condições para os parâmetros de ϕ e θ foram observadas utilizando os dados cinéticos de Narváez et. al, (2007) e que são mostradas na Figura 5.15(a) e (b). Como esperado, os resultados foram semelhantes aos obtidos para o modelo com óleo de soja. Os valores obtidos para ϕ e θ devem ser relacionados às condições distintas da mistura onde existe uma região com formação de vórtices e outra com o fluido oscilando entre chicanas adjacentes. As condições de mistura distintas presentes nos espaçamentos entre chicanas adjacentes dependem dos parâmetros operacionais de amplitude e frequência. Um melhor rendimento pode estar nas regiões de vórtices ou na região de fluxo oscilante o que depende das condições operacionais que por sua vez podem ser relacionadas aos parâmetros ϕ e θ para a obtenção do modelo.

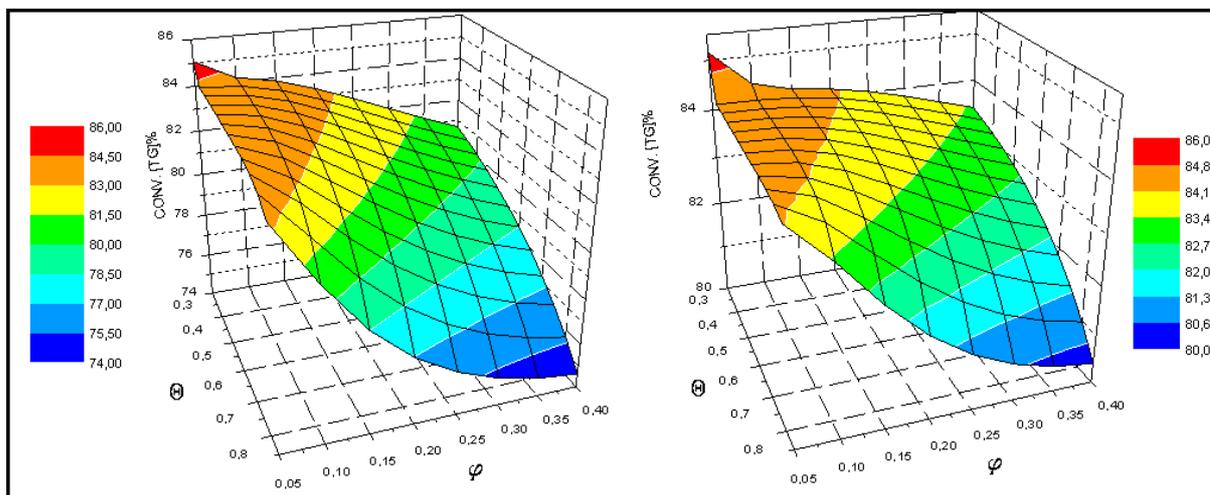


Figura 5.15 - (a) 20 CSTRs

(b) 30 CSTRs (Modelo cinético, Narváez *et al.* (2007)).

5.2 CONCLUSÃO

Para a determinação experimental dos parâmetros do modelo proposto, foram feitos ensaios de DTR, por isso, antes de aplicar o modelo proposto para a cinética de transesterificação, foi observado o comportamento dos parâmetros utilizando o balanço de massa de um traçador tipo pulso. Os resultados para o modelo proposto

aplicados a DTR foram avaliados comparando-se a função da DTR para o modelo de tanques em série. Foi observado que o modelo pode apresentar a mesma idealidade que o modelo de um parâmetro como também condições menos ideais e mais ideais dependendo do valor de κ . Foi fixado o parâmetro N do modelo proposto para a mesma quantidade de espaçamentos entre as chicanas adjacentes, o que faz do modelo proposto um modelo de dois parâmetros (φ e θ), o modelo proposto pode ser aplicado considerando o valor de N fixo, o modelo com dois parâmetros deve reduzir o número de coeficientes ajustáveis necessários para a equação final do modelo de mistura como o exemplo mostrado na Equação (20). Nessa situação, os parâmetros φ e θ estão relacionados para cada intervalo entre chicanas adjacentes determinando uma melhor interpretação do comportamento fluidodinâmico.

A partir dos dados cinéticos de NOUREDDINI e ZHU (1997) e NARVÁEZ *et al.* (2007) com o modelo cinético proposto por FREEDMAN *et al.* (1986) usado no modelo de projeto do reator oscilatório com três parâmetros. Os gráficos plotados para o número de CSTRs iguais ao número de regiões interchicanas apresentaram resultados de ótimas conversões pois os resultados se mostraram próximos aos resultados do reator batelada, valores para um menor rendimento são obtidos à medida que são reduzido os valores dos parâmetros φ e θ .

As condições observadas para o parâmetro N=10 CSTRs apresentaram uma faixa de conversão próximas as conversões do reator batelada porém em uma menor área para a superfície de resposta se comparado as superfícies de respostas com maiores valores para N, pode-se concluir que os parâmetros θ e φ com maiores valores de N tendem a ser menos importantes pois uma grande parte dos valores de θ e φ tendem a indicar um único valor para a conversão, como exemplo a superfície de resposta com N igual a 70 CSTRs indica que o valor de θ não terá influência no modelo quando $\varphi=0,05$, pois com esse valor a variação de θ não afeta o rendimento.

REFERÊNCIAS

ALLINGER, N. L.; CAVA, M. P.; JONCH, D. C.; JOHNSON, C. R.; LEBEL, N. A.; STEVENS, L. L. "Chemistry organic". Editora LTC. 2ª Edição. p.478, 1976

ARANDA, DONATO. "Esterificação: menor custo e maior competitividade na produção do biodiesel". Monte Alto, 2007. Revista Biodiesel. São Paulo, n.15. 4-7, abril. 2007. Entrevista concedida a Luiz Gustavo Collatrelli.

ARIS, R.; "On the dispersion of a solute in pulsating flow through a tube". *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, v.259,nº1298, pp. 370-376, 1960.

BAIRD, M.H.I., GARSTANG, J.H. "Gas absorption in a pulse bubble column", *Chemical engineering science*, v.27, pp.823-833, 1972.

BAIRD, M.H.I.; STONESTREET P. "Energy-Dissipation in Oscillatory Flow within a Baffled Tube". *Chemical Engineering Research & Design*, v.73,(A5), pp. 503-511. 1995.

BOOCOCK, D.G.B., S.K. KONAR, V. MAO, E H. SIDI, "Fast One-Phase Oil-Rich Processes for the Preparation of Vegetable Oil Methyl Esters", *Biomass Bioenergy* 11: p.43 a 50, 1996.

BRASIL. Lei 11097, 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 2002; e dá outras providências. Diário Oficial da União. 13 de janeiro de 2005.

BROGE, J.L., "Reving Up For Diesel", *Automotive Engineering International*, v.110, nº. 2, pp. 40-49, 2002.

BRUNOLD CR, HUNNS JCB, MACKLEY MR, THOMPSON JW. "Experimental-Observations on Flow Patterns and Energy-Losses for Oscillatory Flow in Ducts Containing Sharp Edges". *Chemical Engineering Science*, v.44, nº, pp.1227-1244, 1989.

CAMACHO, L.; CARVALHO, L. G.; BRITTO, P. P.; SANTOS, R. T. P.; ARANDA, D. A. G. "Efeito da natureza e concentração de ácidos homogêneos na esterificação de ácidos graxos". 13^o Congresso Brasileiro de Catálise. 2005.

CORRÊA, L.L.L., "A INFLUÊNCIA DA FOLGA DE VÁLVULAS NA GERAÇÃO DE RUÍDO E VIBRAÇÃO NO MOTOR FIRE 999cc 8V". Dissertação de Mestrado do programa de pós-graduação em engenharia mecânica, UFSC – SC. 2003.

DANCKWERTS, P.V., "Continuous flow systems: distribution of residence times". *Chemical Engineering Science*, v.2, pp. 1-13, 1953.

DARNOKO, D.; CHERYAN, M. "Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor". *Journal of American Oil Chemical Society*, v.77, pp.1263-1267, 2000.

DICKENS, A.W.; MACKLEY, M.R., WILLIAMS, H.R.; "Experimental Residence Time Distribution Measurements for Unsteady-Flow in Baffled Tubes". *Chemical Engineering Science*, v.44, n^o7, pp.1471-1479, 1989.

FERNANDES, J.P.F., "Análise cinemática e dinâmica de mecanismos com recurso a meios computacionais". Integrado nas provas de aptidão pedagógica e capacidade científica de João Paulo Flores Fernandes da Escola de Engenharia da Universidade do Minho. Portugal - PT – 2000.

FERUCCIO, B; DA SILVA, R. "Análise do potencial brasileiro na produção de biodiesel". 2006. Disponível em <http://www.biodiesel.gov.br>. Acesso em 08 de setembro de 2007.

FITCH AW, JIAN HB, NI XW. "An investigation of the effect of viscosity on mixing in an oscillatory baffled column using digital particle image velocimetry and computational fluid dynamics simulation". *Chemical Engineering Journal*, v.112, pp.197-210, 2005.

FITCH AW, NI X. "On the determination of axial dispersion coefficient in a batch oscillatory baffled column using laser induced fluorescence". *Chemical Engineering Journal*, v.92, pp.243-253, 2003.

FOGLER, H. S. , “*Elements of Chemical Reaction Engineering*”, Prentice Hall International Edition, New Jersey, 3ª edição, 1999.

FREEDMAN, B., BUTTERFIELD, R.O., PRYDE, E.H., “Transesterification Kinetics of Soybean Oil”, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 63, pp.1375-1380, 1986.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E.H.; MOUNTS, T.L. “Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils”. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 61, pp.1638-1643, 1984.

GIUDICI, R.; PALMA, M.; “Analysis of axial dispersion in an oscillatory-flow continuous reactor”. *Chemical Engineering Journal*, v.94, pp.189-198, 2003.

GODFREY, J.C. e SLATER, M.J. “*Liquid-liquid Extraction equipment*”. John Wiley, New York-USA, 1994

GONÇALVES, J.A.; ROCHA, L. L.L.; DOMINGOS, A. K .; JORDÃO, R.G.; Abreu, Frederique R.; ARANDA, D.A.G. “Análise de Reatividade e Modelagem Empírica da Esterificação de Compostos Modelos Sobre Ácido Nióbico Para Produção de Biodiesel” . 2º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. 2007.

GONÇALVES, R. G.; CARVALHO, L. G.; BRITTO, P. P.; ARAÚJO, P. M.; ARANDA, D. A. G. “Estudo de catalisadores homogêneos na produção de biodiesel a partir da esterificação de ácidos graxos”. 13º Congresso Brasileiro de Catálise. 2005.

HARRISON, S.T.L.; MACKLEY, M.R.A., “Pulsatile flow bioreactor”. *Chemical Engineering Science* . v. 47, pp.490-493, 1992.

HARVEY, A.P.; MACKLEY, M.R.; SELIGER, P.; “Process Intensification of Biodiesel Production using a Continuous Oscillatory Flow Reactor.” *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v.78, n. 2-3, pp.338-341, Feb. 2003.

HARVEY, A. P.; MACKLEY, M.; STONESTREET, R.P. “Operation and Optimization of an Oscillatory Flow Continuous Reactor”. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Washington-USA, v.40, n.23, pp. 5371–5377, July 2001.

HEWGILL, M.R., MACKLEY, M.R., PANDIT, A.B. AND PANNU, S.S. "Enhancement of gas-liquid mass transfer using oscillatory flow in baffled tubes". *Chem. Engng. Sci.* v.48, pp799-803, 1993.

HOWES T, MACKLEY MR. Experimental Axial-Dispersion for Oscillatory Flow through a Baffled Tube. *Chemical Engineering Science*, v.45,nº5, pp.1349-1358, 1990.

JEALOUS AC, JOHNSON HF. "Power Requirements for Pulse Generation in Pulse Columns". *Industrial and Engineering Chemistry*, v.47, nº6, pp.1168-1169, 1955.

KNOTHE, G. GERPEN, J.V., KRAHL, J. "The Biodiesel Handbook". AOCS PRESS, Champaign, 1ª edição, USA, 2005.

KUCEK, K. T. "Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino": Dissertação de Mestrado do departamento de Química, UFPR, Curitiba PR, 2004.

LAURINDO, J.C. "Combustíveis alternativos no Tecpar e na UFPR". In:SEMINÁRIO PARANAENSE DE BIODIESEL, 1., 2003, Londrina. *Anais eletrônicos*. Disponível em :< <http://www.tecpar.br/cebio/Seminario-palestras.htm>>. Acesso em :20 de setembro de 2007.

LEMA, J.M.; ROCA, E.; SANROMÁN, A.; NUNEZ, M.J.; MOREIRA, M.T.; FEIJOO G. "Pulsing bioreactors". In: Tramper J, editor. *Multiphase Bioreactor Design*. First ed. London: Taylor & Francis. pp 309-330, 2001.

LEVENSPIEL, O. *Engenharia das Reações Químicas*; 3ª edição, Edgard Blücher, São Paulo, 2000.

LO, T.C., BAIRD, M.H.I. e Hanson, C., *Handbook of Solvent Extraction*, Wiley-Interscience, 1983.

MA, F.; HANNA, M.A., "Biodiesel production: a review". *Bioresource Technology*. v.70, pp.1-15, Lincoln – USA, 1999.

MAK, A.N.S.; HAMERSMA, P.J.; Fortuin, J.M.H. "Solids Holdup and Axial-Dispersion During Countercurrent Solids Liquid Contacting in a Pulsed Packed-Column Containing Structured Packing". *Chemical Engineering Science*, v. 47,3, pp.565-577, 1992.

MEHER, L.C., SAGAR, D.V., NAIK, S.N.. "Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.10(3), 3, pp. 248-268, June 2006.

MONTEIRO, R. S.; SANTOS, R.T.; MONTEIRO, N.; ARANDA, D.A.G. "Biodiesel metílico e etílico de PALMA sobre ácido nióbbico". 3º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás. Salvador – BA, 2005.

MOTA, S. "Introdução à engenharia ambiental". 3ª Ed. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária. 2003.

MURTHY, W.P.S.; RAMACHANDRAN, K.B.; GHOSE, T.K., "Oxygen-transfer studies in an air-pulsed column bioreactor". *Process Biochemistry*. v. 24, pp.77-83, 1989.

NARVÁEZ, P.C.; RINCÓN, S.M.; SANCHÉZ, F.J.; "Kinetics of oil palm Methanolysis". *Journal of the American Oil Society*., v.84, pp.971-977, 2007.

NI, X.; "A Study of fluid dispersion in oscillatory flow through a baffled tube". *Journal Chem. Tech. Biotechnol*, v.64, pp.165-174, 1995.

NI, X.; FITCH, A.W.; WEIBSTER, P. "From maximum to most efficient production using a continuous oscillatory baffled reactor". *Process Worldwide*, Wurzburg-Alemanha, n.3, june. 2003a. Disponível em: www.pinetwork.org/pubs/papers.htm. Acesso: em 03 agosto de 2007.

NI, X.; GOUGH, P. "On the discussion of the dimensionless groups governing oscillatory flow in a baffled tube". *Chemical Engineering Science*, v.52, n.18, pp.3209-3212, 1997.

NI, X.; JIAN, H.; FITCH, A.W. "Computational fluid dynamic modelling of flow patterns in an oscillatory baffled column". *Chemical Engineering Science*, v. 57, pp. 2849-2862, 2002.

NI, X.; MACKLEY, M.R.; “Chemical reaction in batch pulsatile flow and stirred tank reactors”. *The Chemical Engineering Journal*, v.52, pp.107-114, 1993.

NI, X.; MACKLEY, M.R.; HARVEY, A.P.; STONESTREET, P., BAIRD, M.H.I.; RAO, N.V.R., “Mixing through oscillations and pulsations- a guide to achieving process enhancements in the chemical and process industries”. *Trans Icheme*, v.81, pp.373-383, 2003b.

NI, X.; ZHANG, Y. e MUSTAFA, I. “An investigation of droplet size and size distribution in methylmethacrylate suspensions in a batch oscillatory baffled reactor”, *Chemical Engineering Science*, v. 53, pp.2903-2919, 1998.

NORTON, R.L. “CAM design and manufacturing Handbook”, Industrial Press, 2001.

NOUREDDINI, H.; ZHU, D., “Kinetics of transesterification of soybean oil”. *Journal of American Oil Chemical Society*, v.74, pp. 1263-1267, 1997.

PEREIRA, D. A.; HARTMAN, L.; LAGO, R.C.A; SZPIZ, R.R.; ANTONIASSI, R. “Análise de óleos e gorduras”. Embrapa. Rio de Janeiro - Brasil. 1996.

PINHATA, G.M. “Estudo do número de Strouhal em função do número de Reynolds em um anteparo triangular utilizando a técnica da análise tempo-frequência”. Dissertação de Mestrado do departamento de Engenharia Mecânica, UFSCar, São Carlos, SP, 2006.

PINTO, J.C. e LAGE, P.L.C., “Métodos Numéricos em Problemas de Engenharia Química”, *E-Papers*, Rio de Janeiro, 2001.

PORTAL AGÊNCIA BRASIL DE COMUNICAÇÃO. www.agenciabrasil.gov.br. Acesso em: 27/05/2008.

PORTAL LIQUID-EXTRACTION. www.liquid-extraction.com. Último acesso em: 06/07/2008.

RAMU, S.; LINGAIAH, N.; DEVI, B.L.A.P.; PRASAD, R.B.N.; SURYANARAYANA, I.; PRASAD, P.S.S. "Esterification of palmitic acid with methanol over tungsten oxide supported on zirconia solid acid catalysts: effect of method of preparation of the catalyst on its structural stability and reactivity". *Applied Catalysis A: General*. v. 276, p. 163-168. 2004.

REIS, N., "Novel Oscillatory Flow Reactors for Biotechnological Applications." Dissertação de doutorado apresentada à Escola de Engenharia da Universidade do Minho. Portugal - PT – 2006.

RESOLUÇÃO N° 15, DE 17 DE JULHO DE 2006. Diário Oficial da União Edição. nº137 de 19/07/2006.

ROCHA, L.L.L., Produção de biodiesel a partir da hidroesterificação dos óleos de mamona (*Ricinus communis* L.) e soja (*Glycine max*) . Dissertação de Mestrado da Escola de Química, UFRJ. Rio de Janeiro – RJ. 2007.

ROTHBART, H.A. "Cam design Handbook"; 1ª edição, Ed. McGraw-Hill Professional, New York- USA (2003)

SILVA, C. L. M. DA. "Obtenção de Ésteres Etílicos a partir da Transesterificação do Óleo de Andiroba com Etanol". Dissertação de Mestrado do Instituto de Química, UNICAMP. Campinas-SP. 2005.

SIMON, C.; DEFRIES, R.S. "Uma terra, um futuro; o impacto das mudanças ambientais na atmosfera, terra e água. Makron Books, São Paulo, 1992.

STONE, R. "Introduction to Internal Combustion Engines", SAE International, Warrendale, PA-USA, *second edition*, 1995.

STONESTREET, P.; HARVEY, A. "A mixing-based design methodology for continuous oscillatory flow reactors". *Chemical Engineering research and design*. v.80, part. A, pp.31-44, jan. 2002.

STONESTREET, P., VAN DER VEEKEN, P. M. J., "The effects of oscillatory flow and bulk flow components on the residence time distribution in baffled tube reactors, *Trans IChemE, Part A, Chem. Eng. Res. Des.*,v. 77, part.(A8); pp.671-684, 1999.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, RICARDO; VARGAS, ROGÉRIO MATHEUS. "Transesterification of vegetable oils: a review". *J. Braz. Chem. Soc.*, São Paulo, v. 9, n.3,1998. Disponível em: <<http://www.scielo.br/>>. Acesso em: 05 June 2007.

SMITH, K.B., MACKLEY, M.R., "An experimental investigation into the scale-up oscillatory flow mixing in baffled tubes". *Transactions of the Institutions of Chemical Engineers, Part A, Chemical*, v.84, n° 11, pp. 1001-1011, November 2006.

VAN DJICK, W.J.D. "Process and apparatus for intimately contacting fluids". USA patent 2.011.186, 1935. Disponível em : www.freepatentsonline.com/2011186.html. Acesso em: 13/08/2007.

VAN GERPEN, J.; PRUSZKO, R.; SHANKS, B.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, G.; "Biodiesel Analytical Methods", *National Renewable Energy Laboratory*, 2004.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J.; "Kinetics of *brassica carinata* oil methanolysis". *Energy & Fuels*, v.20, pp.1722-1726, 2006.

WILSON, B.; SHERRINGTON, D.C.; NI, X. " Butylation of phenylacetonitrile in an oscillatory baffled reactor". *Industrial Engineering Chemical Research*, v.44, pp.8663-8670, 2005.

ANEXO 1

Anexo 1 – Quadro da resolução normativa da ANP para as especificações do Biodiesel B100.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850-900	7148	1298	EN ISO 3675
			14065	4052	-
					EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15342 (4) (5)	-	EN 14103
Resíduo de carbono (6)	% massa	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	-	5453	-
			-		EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554	-	EN 14108
			15555		EN 14109
			15553		EN 14538
			15556		
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553	-	EN 14538
			15556		
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (7)	-	Anotar	-	613	EN ISO 5165
				6890 (8)	
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	-
			-	-	EN 14104 (10)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 (5)	6584 (10)	-
			-	-	EN 14105 (10)
			-	-	EN 14106 (10)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 (5)	6584 (10)	-
			-	-	EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (7)	% massa	Anotar	15342 (5)	6584 (10)	-
			15344 (5)		-
					EN 14105 (10)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de lodo (7)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.(2)	h	6	-	-	EN 14112 (10)

Nota:

- (1) LII – Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.
- (2) O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador.
- (3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (4) O método ABNT NBR 15342 poderá ser utilizado para amostra oriunda de gordura animal.
- (5) Para biodiesel oriundo de duas ou mais matérias-primas distintas das quais uma consiste de óleo de mamona:
 - a) teor de ésteres, mono-, diacilgliceróis: método ABNT NBR 15342;
 - b) glicerol livre: método ABNT NBR 15341;
 - c) glicerol total, triacilgliceróis: método ABNT NBR 15344;
 - d) metanol e/ou etanol: método ABNT NBR 15343.
- (6) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.
- (7) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.
- (8) Poderá ser utilizado como método alternativo o método ASTM D6890 para número de cetano.
- (9) O limite máximo de 19°C é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona.
- (10) Os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção etílica.

ANEXO 2

Equações gerais dos balanços molares dos componentes da reação de transesterificação para os modelos de reatores estudados:

- Reator Batelada :

$$\frac{d[TG]}{dt} = -k_1[TG][ME] + k_2[DG][BI]$$

$$\frac{d[DG]}{dt} = k_1[TG][ME] - k_2[DG][BI] - k_3[DG][ME] + k_4[MG][BI]$$

$$\frac{d[MG]}{dt} = k_3[DG][ME] - k_4[MG][BI] - k_5[MG][ME] + k_6[GL][BI]$$

$$\frac{d[ME]}{dt} = -k_1[TG][ME] + k_2[DG][BI] - k_3[DG][ME] + k_4[MG][BI] - k_5[MG][ME] + k_6[GL][BI]$$

$$\frac{d[GL]}{dt} = k_5[MG][ME] - k_6[GL][BI]$$

$$\frac{d[BI]}{dt} = k_1[TG][ME] - k_2[DG][BI] + k_3[DG][ME] - k_4[MG][BI] + k_5[MG][ME] - k_6[GL][BI]$$

- Modelo de um parâmetro com N CSTRs em série.

Para um único CSTR ou a condição inicial do primeiro CSTR da série, os balanços molares são,

$$\frac{d[TG]}{dt} = \left(\frac{[TG_0] - [TG]}{\tau} \right) + r_{TG}$$

$$\frac{d[DG]}{dt} = \left(\frac{[DG_0] - [DG]}{\tau} \right) + r_{DG}$$

$$\frac{d[MG]}{dt} = \left(\frac{[MG_0] - [MG]}{\tau} \right) + r_{MG}$$

$$\frac{d[ME]}{dt} = \left(\frac{[ME_0] - [ME]}{\tau} \right) + r_{ME}$$

$$\frac{d[GL]}{dt} = \left(\frac{[GL_0] - [GL]}{\tau} \right) + r_{GL}$$

$$\frac{d[Bi]}{dt} = \left(\frac{[Bi_0] - [Bi]}{\tau} \right) + r_{Bi}$$

O balanço nos demais CSTRs fica,

$$\frac{dC_{(TG,NR)}}{dt} = \left(\frac{C_{(TG,NR-1)} - C_{(TG,NR)}}{\tau} \right) + r_{(TG,NR)}$$

$$\frac{dC_{(DG,NR)}}{dt} = \left(\frac{C_{(DG,NR-1)} - C_{(DG,NR)}}{\tau} \right) + r_{(DG,NR)}$$

$$\frac{dC_{(MG,NR)}}{dt} = \left(\frac{C_{(MG,NR-1)} - C_{(MG,NR)}}{\tau} \right) + r_{(MG,NR)}$$

$$\frac{dC_{(ME,NR)}}{dt} = \left(\frac{C_{(ME,NR-1)} - C_{(ME,NR)}}{\tau} \right) + r_{(ME,NR)}$$

$$\frac{dC_{(GL,NR)}}{dt} = \left(\frac{C_{(GL,NR-1)} - C_{(GL,NR)}}{\tau} \right) + r_{(GL,NR)}$$

$$\frac{dC_{(Bi,NR)}}{dt} = \left(\frac{C_{(Bi,NR-1)} - C_{(Bi,NR)}}{\tau} \right) + r_{(Bi,NR)}$$

- Modelo Proposto

As equações para a primeira dupla de CSTRs interconectados no reator I são,

$$\frac{dC_{1,TGI}}{dt} = \frac{TG_0(1-\varphi) + C_{1,TGII}\varphi - C_{1,TGI}}{\tau\theta} + r_{C_{1,TGI}}$$

$$\frac{dC_{1,DGI}}{dt} = \frac{DG_0(1-\varphi) + C_{1,DGII}\varphi - C_{1,DGI}}{\tau\theta} + r_{C_{1,DGI}}$$

$$\frac{dC_{1,MGI}}{dt} = \frac{MG_0(1-\varphi) + C_{1,MGII}\varphi - C_{1,MGI}}{\tau\theta} + r_{C_{1,MGI}}$$

$$\frac{dC_{1,MEI}}{dt} = \frac{ME_0(1-\varphi) + C_{1,MEII}\varphi - C_{1,MEI}}{\tau\theta} + r_{C_{1,MEI}}$$

$$\frac{dC_{1,GLI}}{dt} = \frac{GL_0(1-\varphi) + C_{1,GLII}\varphi - C_{1,GLI}}{\tau\theta} + r_{C_{1,GLI}}$$

$$\frac{dC_{1,BII}}{dt} = \frac{BI_0(1-\varphi) + C_{1,BIII}\varphi - C_{1,BII}}{\tau\theta} + r_{C_{1,BII}}$$

Ainda na primeira dupla de CSTRs para o Reator II será,

$$\frac{dC_{1,TGII}}{dt} = \frac{(TG_0 - C_{1,TGII})\varphi}{\tau(1-\theta)} + r_{C_{1,TGII}}$$

$$\frac{dC_{1,DGII}}{dt} = \frac{(DG_0 - C_{1,DGII})\varphi}{\tau(1-\theta)} + r_{C_{1,DGII}}$$

$$\frac{dC_{1,MGII}}{dt} = \frac{(MG_0 - C_{1,MGII})\varphi}{\tau(1-\theta)} + r_{C_{1,MGII}}$$

$$\frac{dC_{1,MEII}}{dt} = \frac{(ME_0 - C_{1,MEII})\varphi}{\tau(1-\theta)} + r_{C_{1,MEII}}$$

$$\frac{dC_{1,GLII}}{dt} = \frac{(GL_0 - C_{1,GLII})\varphi}{\tau(1-\theta)} + r_{C_{1,GLII}}$$

$$\frac{dC_{1,BIII}}{dt} = \frac{(BI_0 - C_{1,BIII})\varphi}{\tau(1-\theta)} + r_{C_{1,BIII}}$$

As equações para os demais CSTRs interconectados na reator I são,

$$\frac{dC_{TGI,NR}}{dt} = \frac{C_{TGI,NR-1}(1-\varphi) + C_{TGII,NR}\varphi - C_{TGI,NR}}{\tau\theta} + r_{TGI,NR}$$

$$\frac{dC_{DGI,NR}}{dt} = \frac{C_{DGI,NR-1}(1-\varphi) + C_{DGII,NR}\varphi - C_{DGI,NR}}{\tau\theta} + r_{DGI,NR}$$

$$\frac{dC_{MGI,NR}}{dt} = \frac{C_{MGI,NR-1}(1-\varphi) + C_{MGII,NR}\varphi - C_{MGI,NR}}{\tau\theta} + r_{MGI,NR}$$

$$\frac{dC_{ME,NR}}{dt} = \frac{C_{MEI,NR-1}(1-\varphi) + C_{MEII,NR}\varphi - C_{MEI,NR}}{\tau\theta} + r_{MEI,NR}$$

$$\frac{dC_{GLI,NR}}{dt} = \frac{C_{GLI,NR-1}(1-\varphi) + C_{GLII,NR}\varphi - C_{GLI,NR}}{\tau\theta} + r_{GLI,NR}$$

$$\frac{dC_{BII, NR}}{dt} = \frac{C_{BII, NR-1}(1-\varphi) + C_{BIII, NR}\varphi - C_{BII, NR}}{\tau\theta} + r_{BII, NR}$$

As equações para os demais CSTRs interconectados na reator II são,

$$\frac{dC_{TGH, NR}}{dt} = \frac{(C_{TGI, NR-1} - C_{TGH, NR})\varphi}{\tau(1-\theta)} + r_{TGH, NR}$$

$$\frac{dC_{DGH, NR}}{dt} = \frac{(C_{DGI, NR-1} - C_{DGH, NR})\varphi}{\tau(1-\theta)} + r_{DGH, NR}$$

$$\frac{dC_{MGH, NR}}{dt} = \frac{(C_{MGI, NR-1} - C_{MGH, NR})\varphi}{\tau(1-\theta)} + r_{MGH, NR}$$

$$\frac{dC_{MEH, NR}}{dt} = \frac{(C_{MEI, NR-1} - C_{MEH, NR})\varphi}{\tau(1-\theta)} + r_{MEH, NR}$$

$$\frac{dC_{GLH, NR}}{dt} = \frac{(C_{GLI, NR-1} - C_{GLH, NR})\varphi}{\tau(1-\theta)} + r_{GLH, NR}$$

$$\frac{dC_{BIII, NR}}{dt} = \frac{(C_{BII, NR-1} - C_{BIII, NR})\varphi}{\tau(1-\theta)} + r_{BIII, NR}$$