

Universidade Federal de Alagoas  
Centro de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Felipe de Alcântara Moura Vilela

**AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS DE AGITAÇÃO DO  
PROCESSO REATIVO DA PRODUÇÃO DE RINCOFOROL**

Maceió – 2021

Felipe de Alcântara Moura Vilela

**AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS DE AGITAÇÃO DO PROCESSO  
REATIVO DA PRODUÇÃO DE RINCOFOROL**

Defesa de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. João Inácio Soletti

Coorientador: Prof. Dr. Rodolfo Junqueira Brandão

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

V699a Vilela, Felipe de Alcântara Moura.  
Avaliação das condições operacionais de agitação do processo reativo da produção de rincoforol / Felipe de Alcântara Moura Vilela. – 2021.  
126 f. : il. color.

Orientador: João Inácio Soletti.  
Co-orientador: Rodolfo Junqueira Brandão.  
Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2021.

Bibliografia: f. 121-126.

1. Rincoforol. 2. Feromônios. 3. Grignard, Reagentes de. 4. Processamento de imagem assistida por computador. 5. Fluidos - Agitação e mistura. 6. Fluidodinâmica computacional. I. Título.

CDU: 66.021

## **Agradecimentos**

Agradecimentos ao CNPq, à FAPEAL e à Interacta Química pelo apoio, incentivo, fomento e viabilização de pesquisas científicas e acadêmicas no Brasil e em Alagoas. Agradecimentos ao LASSOP e ao LPqRN por todo acolhimento neste período de convivência.

Agradecimentos aos professores João ‘Johnny’ Inácio Soletti, Rodolfo Junqueira Brandão, Henrique Fonseca Goulart, Antônio Euzébio Goulart Santana, José Luís Gomes Marinho e Sandra Helena Vieira de Carvalho, pelo conhecimento transferido e pelas orientações. Gostaria de agradecer em especial ao professor Johnny, pelo convite para participar deste projeto, pela motivação e por toda confiança depositada em mim para realizar este trabalho e ao professor Rodolfo pelos direcionamentos, dicas e disponibilidade.

Agradecimentos aos companheiros de pesquisa, de laboratório e de mestrado Larissa, Rodrigo, Hamyne, Mayara, Magda, João Ricardo, Jean Kléber, Mozart, Milena, Alex, Alef, Rafael e Bárbara. Em especial, Larissa e Rodrigo pela ajuda constante, pelos debates técnicos e pelas angústias compartilhadas, sem vocês esta pesquisa não teria sido possível.

Agradecimentos aos meus pais Rubens e Tânia por simplesmente nunca deixarem faltar nada, principalmente amor, à Bernadete, porque poucas pessoas têm a sorte de ter duas mães, ao Binho e à Nai, pelas risadas em momentos inoportunos do dia a dia que aliviam os momentos de estudos obsessivos, e à Leticia, por todos ouvidos, carinho, apoio, conselhos, companheirismo e pela vontade que me impulsiona a cada dia ser uma versão melhor de mim mesmo.

Obrigado aos meus amigos de colégio, de bandas e de aleatoriedades da vida, porque uma pessoa nunca é só o seu ofício, e eu não teria identidade sem a relação que tenho com vocês, Mainha, Jesus, Mari, Syri, Amanda, Pablo, Victor, Fael, Igor, Bônus, Pedro, Paulo, João, Tiago, Erivaldo, Bia e Bruna.

Agradecimentos também a todos que fazem divulgação científica, que produzem conteúdo acessível, e que fazem com que este conhecimento possa ser consumido por qualquer um que tenha interesse.

## RESUMO

Estratégias para o controle de artrópodes fitófagos estão relacionados com o uso de semioquímicos. Dentre estes pode-se destacar o rincoforol (6-metil-2-hepten-4-ol), feromônio de agregação do inseto Broca-do-olho do coqueiro (*Rhynchophorus palmarum*), vetor da doença do anel vermelho (*Bursaphelenchus cocophilus*) em plantações de palmáceas (*Arecaceae*) na América do Sul. Este feromônio pode ser obtido através da metodologia de Grignard. Para ampliação da escala de produção, é necessário um estudo mais aprofundado das operações de agitação e mistura envolvidas no processo reacional da produção de rincoforol. Este trabalho buscou aprofundar-se nas operações envolvidas neste processo através de três frentes: 1) a determinação de temperaturas de operação para as reações através da criação de um sistema de monitoramento de temperatura, 2) a criação de um programa para determinação não invasiva do rendimento da reação através da análise computacional de imagens e 3) a modelagem e simulação da fluidodinâmica do sistema utilizando técnicas de fluidodinâmica computacional (CFD) para prever as condições de agitação e mistura no reator. Foi criado um registrador de temperatura através de um microcontrolador de código aberto e foi sugerida a temperatura de 25°C para uma operação segura da reação de formação do reagente de Grignard e uma temperatura máxima de 40°C para inicialização desta reação. Foi criado um programa em linguagem Python capaz de determinar a cinética e o rendimento da reação através de colorimetria. Foi feita a modelagem transiente multifásica em CFD, simulações indicaram altura da nuvem de sólidos acima de 90% do nível de líquido para velocidade de agitação de 1200 RPM.

**Palavras-Chave:** Feromônios; Rincoforol; Grignard; Monitoramento de temperatura de reação; Análise Computacional de Imagens; Agitação e Mistura; Fluidodinâmica Computacional.

## ABSTRACT

Strategies for phytophagous arthropods control are related to the use of semiochemicals. Among these we can highlight rhynchophorol (6-methyl-2-hepten-4-ol), the aggregation pheromone of south American palm weevil (*Rhynchophorus palmarum*), vector of the red ring disease (*Bursaphelenchus cocophilus*) in palm plantations (Arecaceae) in South America. This pheromone can be obtained through Grignard synthesis. Aiming production scale-up, a more in-depth study of the stirring and mixing operations involved in the reaction process of rhynchophorol production is made necessary. This work sought to deepen the operations involved in this process through three fronts: 1) the determination of operating temperatures for the process chemical reactions through the development of a temperature monitoring system, 2) the creation of a computer program for non-invasive determination of the reaction yield through computational image analysis and 3) the modeling and simulation of the system's fluid dynamics using computational fluid dynamics (CFD) techniques to predict the conditions of agitation and mixing in the reactor. A temperature datalogger was created using an open source microcontroller. A temperature of 25°C for a safe operation of the Grignard reagent formation reaction and a maximum temperature of 40°C for initialization of this reaction were suggested. A Python language computer program capable of determining the reaction kinetics and the reaction yield through colorimetry was developed. Multiphase transient modeling in CFD was performed, simulations indicated solids suspension cloud height greater than 90% of the liquid level for an agitation speed of 1200 RPM.

**Key words:** Pheromones; Rhynchophorol; Grignard; Chemical reaction temperature monitoring; Computational Image Analysis; Agitation and mixing; Computational Fluid Dynamics.

## Lista de figuras

Figura 1 - Categorias de semioquímicos. ....	18
Figura 2 - <i>Rhynchophorus palmarum</i> nas fases adulta, larva e ovos. ....	22
Figura 3 - Diferentes estágios de vida do <i>Rhynchophorus palmarum</i> . Da esquerda para direita: Fase adulta, larva, casulo e pupa.....	23
Figura 4 - Danos causados pelo <i>R. palmarum</i> aos coqueiros. ....	24
Figura 5 - Anel vermelho formado no tronco de uma palmeira pela presença do nematódeo <i>B. cocophilus</i> .....	24
Figura 6 - Adulto da Broca-do-olho morto pelo fungo <i>Beauveria bassiana</i> .....	26
Figura 7 - Estrutura molecular do Rincoforol. ....	27
Figura 8 - Visão geral do processo de síntese do rincoforol. ....	29
Figura 9 - Reação para formação do reagente de Grignard no processo de produção do rincoforol. ....	31
Figura 10 - Reação de alquilação carbonílica para formação do alcóxido no processo de produção do rincoforol. ....	32
Figura 11 – Reação de hidrólise para formação do rincoforol no processo de produção deste álcool. ....	32
Figura 12 - Fluxograma do processo de reação da síntese do rincoforol. ....	33
Figura 13 - Fluxograma do processo de extração do rincoforol.....	34
Figura 14 - Taxa de liberação de calor durante uma reação de Grignard.....	37
Figura 15 - Componentes da velocidade do escoamento de um fluido mecanicamente agitado (1) Radial, (2) Axial e (3) Tangencial.....	39
Figura 16 - Vórtice formado pela componente tangencial da velocidade de agitação. ....	40
Figura 17 - Evolução da mistura em um tanque agitado utilizando colorimetria.....	44
Figura 18 - Algoritmo para análise de imagens.....	45
Figura 19 - Desenho de um tanque mecanicamente agitado padrão. ....	46
Figura 20 - Tipos de impelidores: a) Hélice, b) Turbina de Rushton e c) de pás inclinadas.....	49
Figura 21 - Número de potência como uma função do número de Reynolds para diferentes impelidores. ....	50
Figura 22 - Diferentes projetos para tampos de tanque de agitação. ....	52

Figura 23 - Principais dimensões de um tanque agitado. ....	54
Figura 24 - Estados de suspensão. (a) Parcial; (b) Completa; (c) Uniforme .....	55
Figura 25 - Porcentagem de reagente que formou subprodutos em diferentes regiões de adição de reagente. a) Impelidor radial com chicana; b) Impelidor axial com chicana; c) Impelidor axial sem chicana.....	62
Figura 26 - Exemplo de uma geometria com domínios para o modelo MRF. ....	66
Figura 27 - Disposição dos sensores de temperatura no reator. ....	69
Figura 28 – Reator Syrris Orb Jacketed reactor – 1L.....	73
Figura 29 – Modelo geométrico do reator de tampo torisférico. a) Vista em perspectiva do reator com um impelidor de pás inclinadas; b) Vista em elevação do reator. ....	74
Figura 30 - Modelo 3D dos impelidor de pás inclinadas em 45° com 4 pás .....	75
Figura 31 – Visualização da malha poliédrica em um corte vertical feito na geometria do reator. ....	76
Figura 32 - Posição dos planos de corte e linha utilizada para analisar os gradientes no reator. ....	77
Figura 33 - Cortes realizados no modelo geométrico para facilitar a criação da malha.....	79
Figura 34 - Malha utilizada para a simulação multifásica.....	80
Figura 35 - Posição das linhas utilizadas para analisar gradientes no reator multifásico.....	81
Figura 36 - Circuito do registrador de temperatura com Arduino.....	84
Figura 37 - Algoritmo para o programa do registrador de temperatura. ....	86
Figura 38 - Protótipo do registrador de temperatura em funcionamento. ....	86
Figura 39 - Perfil de temperatura obtido no Caso 1 dividido em 4 regiões principais: (1) Período de indução; (2) Inicialização; (3) Progressão e (4) Término da reação.....	87
Figura 40 - Comparação dos perfis de temperatura para os Casos 1 e 2.....	88
Figura 41 - Perfil de temperatura do Caso 3, com sensores de temperatura interno e externo ao reator.....	93
Figura 42 - Algoritmo para o programa de determinação do rendimento da reação através da análise computacional de imagem.....	95
Figura 43 - Evolução da mudança de cor na adição de corante em água em diferentes instantes de tempo.....	95
Figura 44 - Quadros após o processamento das imagens. ....	97
Figura 45 - Taxa de mudança de cor da adição de corante em água. ....	98

Figura 46 - Taxa de mudança de cor da adição de corante em água nos primeiros 10 segundos. .99	99
Figura 47 - Perfis de da magnitude da velocidade nos Plano 1, Plano 2 e Plano 3.....100	100
Figura 48 - Perfis da velocidade axial nos Plano 1, Plano 2 e Plano 3.....102	102
Figura 49 - Perfis da velocidade radial nos Plano 1, Plano 2 e Plano 3.....103	103
Figura 50 - Perfis da velocidade tangencial nos Plano 1, Plano 2 e Plano 3.....104	104
Figura 51 - Perfis de intensidade de turbulência nos Plano 1, Plano 2 e Plano 3.....105	105
Figura 52 - Magnitude da velocidade em função do raio na altura do impelidor. a) valores absolutos e b) valores normalizados.....106	106
Figura 53 - Condição de não deslizamento e efeito de camada limite nas paredes do reator. ....107	107
Figura 54 - Curva da potência transferida pelo impelidor em função da velocidade angular do impelidor.....108	108
Figura 55 - Perfis de distribuição de sólidos nos Plano 2 e Plano 3 para diferentes velocidades de agitação.....109	109
Figura 56 - Perfis de distribuição da fase sólida em função da posição no reator para diferentes velocidades de agitação.....111	111
Figura 57 - Perfis de velocidade da fase sólida em função da posição no reator para diferentes velocidades de agitação.....113	113
Figura 58 – Superfície da altura da nuvem de sólidos em diferentes velocidades de agitação ....114	114
Figura 59 - Altura normalizada da nuvem de sólidos para as velocidades de agitação simuladas. ....115	115

## Lista de tabelas

Tabela 1 - Classificação das técnicas de medição de tempo de mistura em tanques agitados. ....	43
Tabela 2 - Valores para os parâmetros da correlação para a constante da correlação de Zwietering. .....	58
Tabela 3 - Parâmetros utilizados no cálculo para determinação de $N_{js}$ e $S$ .....	70
Tabela 4 - Velocidades de agitação simuladas. ....	72
Tabela 5 - Dimensões do reator e acessórios.....	73
Tabela 6 - Velocidades de agitação utilizadas para comparação de resultados.....	77
Tabela 7 - Métricas para qualidade de malha. ....	80
Tabela 8 - Comparação dos tempos para cada caso. ....	89
Tabela 9 - Dados estatísticos do perfil de temperatura dos Casos 1 e 2.....	90
Tabela 10 - Dados utilizados para estimativa da taxa de liberação de calor na etapa de inicialização e resultados. ....	92
Tabela 11 - Constantes geométricas de Zwietering e Velocidades mínima de suspensão. ....	99

## Sumário

1.	Introdução .....	14
2.	Objetivos.....	16
2.1.	Objetivo Geral.....	16
2.2.	Objetivos Específicos.....	16
3.	Revisão bibliográfica.....	17
3.1.	Feromônios .....	17
3.1.1.	Semioquímicos no controle de pragas .....	17
3.1.2.	<i>Rhynchophorus palmarum</i> .....	22
3.1.3.	Rincoforol .....	27
3.2.	Processo de produção do rincoforol.....	28
3.2.1.	Processo de Preparo .....	29
3.2.2.	Processo de Reação.....	29
3.2.3.	Processo de Extração .....	33
3.2.4.	Processo de Pós-Tratamento.....	34
3.2.5.	Variáveis .....	35
3.2.6.	Segurança.....	36
3.3.	Agitação e Mistura.....	38
3.3.1.	Conceitos gerais.....	38
3.3.2.	Variáveis .....	40
3.3.3.	Qualidade de mistura .....	42
3.4.	Equipamentos de agitação.....	46
3.4.1.	Agitadores.....	47
3.4.1.1.	Tipos de impelidores.....	47
3.4.1.2.	Potência requerida pelo motor .....	49

3.4.2.	Tanques .....	51
3.4.3.	Encamisamento.....	52
3.4.4.	Chicanas.....	53
3.4.5.	Relações geométricas.....	53
3.5.	Sistemas com misturas em tanques mecanicamente agitados.....	55
3.5.1.	Sistemas com suspensão de partículas sólidas.....	55
3.5.2.	Sistemas com líquidos imiscíveis .....	58
3.5.3.	Sistemas reacionais .....	60
3.6.	Fluidodinâmica computacional .....	63
3.6.1.	Modelagem do escoamento rotacional.....	65
3.6.2.	Modelos de turbulência para tanques agitados .....	66
3.6.3.	Modelos multifásicos para suspensão de sólidos.....	67
4.	Metodologia.....	69
4.1.	Determinação do perfil de temperatura em função do tempo .....	69
4.2.	Determinação do rendimento da reação.....	70
4.3.	Determinação da velocidade mínima de suspensão de sólidos.....	70
4.4.	Modelagem e simulação em CFD para um sistema estacionário monofásico.....	71
4.4.1.	Modelagem matemática monofásica proposta.....	71
4.4.2.	Planejamento de simulações monofásicas .....	71
4.4.3.	Geometria para o sistema monofásico .....	72
4.4.4.	Malha para o sistema monofásico.....	75
4.4.5.	Resolução para o sistema numérico monofásico .....	76
4.4.6.	Determinação dos perfis de velocidade e turbulência monofásicos .....	76
4.4.7.	Determinação da potência requerida pelo motor .....	78
4.5.	Modelagem e simulação em CFD para um sistema transiente multifásico .....	78

4.5.1.	Modelagem matemática multifásica proposta.....	78
4.5.2.	Planejamento de simulações multifásicas.....	79
4.5.3.	Geometria para o sistema multifásico.....	79
4.5.4.	Malha para o sistema multifásico.....	80
4.5.5.	Resolução numérica para o sistema multifásico.....	81
4.5.6.	Determinação dos perfis de distribuição de sólidos, velocidade dos sólidos no sistema multifásico e altura da nuvem de sólidos.....	81
5.	Resultados.....	83
5.1.	Medição e análise de temperatura.....	83
5.1.1.	Registrador de temperatura.....	83
5.1.2.	Perfis de temperatura na síntese de bancada.....	87
5.2.	Obtenção do rendimento da reação através da análise computacional de imagens.....	93
5.3.	Velocidade mínima de suspensão de sólidos.....	99
5.4.	Simulação em CFD do sistema estacionário monofásico.....	100
5.4.1.	Perfis de escoamento monofásicos.....	100
5.4.2.	Potência requerida.....	108
5.5.	Simulação em CFD do sistema transiente multifásico.....	109
5.5.1.	Perfis de distribuição de sólidos.....	109
5.5.2.	Perfis de velocidade da fase sólida.....	113
5.5.3.	Altura da nuvem de sólidos.....	114
6.	Conclusões.....	117
7.	Sugestões futuras.....	119
8.	Referências.....	121

## 1. Introdução

O estudo de semioquímicos (sinais químicos) envolvidos nas relações planta-inseto e inseto-inseto tem sido destaque na comunidade científica. Existe uma crescente preocupação de organizações nacionais e internacionais com o impacto ambiental causado por resíduos de pesticidas e agrotóxicos empregados no controle de pragas. O uso de semioquímicos para o controle de pragas proporciona uma série de vantagens como: simplicidade, economia e um menor impacto ambiental (WITZGALL; KIRSCH; CORK, 2010).

Dentre os semioquímicos encontram-se os feromônios, substâncias voláteis envolvidas nas interações intraespecíficas dos insetos. Um exemplo de sucesso no emprego de um semioquímico sintético para o controle de pragas no Brasil é o uso do Rincoforol (S(-))(2E)-6-Metil-2-hepten-4-ol), feromônio de agregação da Broca-do-olho do coqueiro (*Rhynchophorus palmarum*), inseto que ataca plantações de diversas espécies de palmeiras (*Arecaceae*) e serve de vetor para o nematoide *Bursaphelenchus cocophilus*, causador da doença do anel vermelho (EPPO, 2005; NAVARRO et al., 2002).

Esta doença é letal para seus hospedeiros, não possui cura e é considerada a mais danosa entre as que ocorrem nas culturas de coqueiros (*Cocos nucifera*) e dendezeiros (*Elaeis guineenses*) no Brasil e na América Latina. Em um único município na Colômbia, entre 1990 e 2004, cerca de 90 mil árvores foram erradicadas por esta doença, um prejuízo estimado em aproximadamente 8 milhões de dólares.

De acordo com o IBGE (2016), o estado de Alagoas registrou 21.309 hectares destinados ao cultivo de coco, que juntos produziram 76,58 milhões de frutos e resultaram em 64,322 bilhões de reais, o que corresponde a 3,71 % da produção agrícola do estado. Estes valores classificam a produção de cocos como a quinta maior lavoura de Alagoas.

O controle desta doença é realizado através do controle de seu vetor, que por sua vez é controlado com uso de armadilhas nas plantações. As armadilhas contêm dispositivos que dispersam o feromônio no ar, atraindo os insetos e capturando-os (ALDANA; ALDANA; MOYA-MURILLO, 2011; FERREIRA et al., 2014).

O rincoforol pode ser obtido através de uma síntese orgânica em um processo que engloba três reações e diversas separações. As três reações são consecutivas são a formação de um reagente de Grignard, uma alquilação e uma hidrólise.

É de extrema importância que não haja umidade neste sistema reacional, a presença de água impede a formação do produto e reduz drasticamente o rendimento. Reações com organometálicos (como a reação de Grignard) são altamente exotérmicas e reforçam o cuidado do controle de temperatura, pressão e concentração de reagentes nestes sistemas, principalmente pela segurança de operação, mas também para que se possa garantir o rendimento esperado e a qualidade do produto final (SILVERMAN; RAKITA, 1996).

No processo reacional de produção do rincoforol uma boa agitação é essencial. A agitação é responsável por promover a mistura dos componentes envolvidos, aumentando as taxas de transferência de momento, calor e massa. Alguns problemas observados devido à má agitação no processo reacional de produção deste feromônio são superaquecimento, superpressurização, retardo na inicialização da reação, formação de zonas estagnadas e formação de cavernas (NAVARRO et al., 2002; PAUL; ATIEMO-OBENG; KRESTA, 2004).

Em processos industriais, estes problemas são comumente contornados com uso de agitadores mecânicos em reatores. Estes equipamentos influenciam diretamente nas condições de segurança da operação, no aumento do rendimento do produto final e na redução dos custos operacionais (PAUL; ATIEMO-OBENG; KRESTA, 2004).

O projeto dos componentes envolvidos nos projetos de tanques agitados não é trivial e deve ser adaptado às particularidades de cada sistema trabalhado, alguns pontos a serem considerados são o número de fases participantes na operação, a miscibilidade dos fluidos envolvidos, a presença de sólidos, a ocorrência de reações, as condições operacionais e as propriedades dos fluidos envolvidos, como viscosidade e densidade (NOOR, 2013).

Testar estes projetos experimentalmente pode ser custoso, por vezes perigoso, e exige sistemas complexos para medição de variáveis num sistema que pode ser caótico. Uma forma de mitigar estes problemas é através da fluidodinâmica computacional, ou CFD, que utiliza de técnicas numéricas para simular os fenômenos que ocorrem no reator (VERSTEEG; MALALASEKERA, 2007).

## **2. Objetivos**

### **2.1. Objetivo Geral**

Este trabalho tem como objetivo geral determinar condições operacionais no processo reacional da produção do rincoforol.

### **2.2. Objetivos Específicos**

- Analisar os processos e procedimentos envolvidos na produção do rincoforol;
- Determinar a velocidade mínima de suspensão de sólidos;
- Desenvolver um sistema de monitoramento de temperatura;
- Analisar os perfis da temperatura do reator em função do tempo utilizando microprocessador de código aberto Arduino;
- Desenvolver um programa de análise computacional de imagens para determinação do rendimento da reação de forma não invasiva utilizando linguagem Python;
- Analisar os efeitos da velocidade de agitação na fluidodinâmica do sistema reacional e na suspensão de sólidos através de técnicas de CFD;

### 3. Revisão bibliográfica

#### 3.1. Feromônios

##### 3.1.1. Semioquímicos no controle de pragas

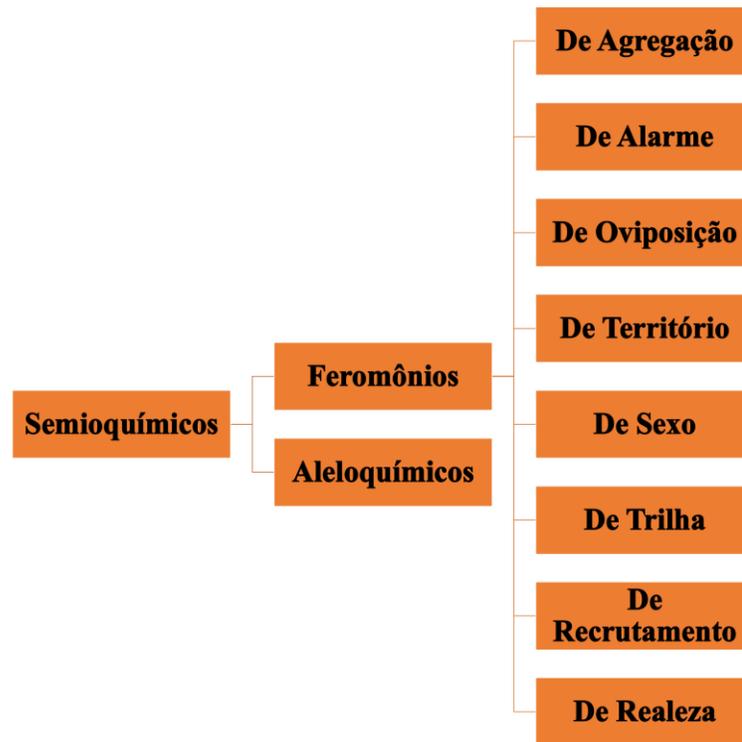
Para além da comunicação visual e oral, os organismos também são capazes de transmitir informações entre si através de sinais químicos. Exemplos incluem flores que usam essências para atrair insetos polinizadores, substâncias exaladas por crustáceos em decomposição que informam indivíduos da mesma espécie sobre potenciais perigos e os machos da mariposa das maçãs (*Cydia pomonella* L.) que são atraídos por fêmeas a 11 km de distância para acasalar (EL-GHANY, 2019; SCHUMACHER et al., 1997; YAO et al., 2009).

Estes sinais também são responsáveis por comportamentos mais complexos. Cupins (*Prorhinotermes canalifrons*), quando em perigo, liberam substâncias que fazem com que os operários andem com mais velocidade, enquanto os soldados tornam-se mais agressivos (ŠOBOTNÍK et al., 2008).

Foi proposto o nome de semioquímicos (do grego *semeion*, significando sinais ou marcas), a estas substâncias liberadas por um organismo e que afetam o comportamento, ou provocam uma resposta fisiológica, em um outro organismo (LAW; REGNIER, 1971).

Os semioquímicos são divididos em duas categorias principais: (1) feromônios, quando a comunicação é intraespecífica, ou seja, entre indivíduos da mesma espécie e (2) aleloquímicos, quando a comunicação é interespecífica, ou seja, quando a resposta ao sinal é interpretada por um indivíduo de uma espécie diferente da do emissor (HOFFMANN; DETTNER; TOMASCHKO, 2006)(EL-GHANY, 2019). Os feromônios podem ser classificados de acordo com suas funções em oito categorias, esta divisão está esquematizada na Figura 1.

Figura 1 - Categorias de semioquímicos.



Fonte: Adaptado de EL-GHANY, 2019.

Os tipos de feromônios de acordo com sua função são (EL-GHANY, 2019):

**Feromônios de Agregação:** Atraem indivíduos de ambos sexos para locais com comida ou propícios para reprodução. Por exemplo, o 3-methylbut-3-en-1-ol foi identificado como feromônio de agregação de algumas espécies da ordem Coleoptera, como a *Polygraphus rufipennis*, a partir da coleta de compostos voláteis em árvores onde estes insetos se reuniam, estudos posteriores mostraram que a resposta a este feromônio era indiferente em relação ao sexo do indivíduo estudado (BOWERS et al., 1991).

**Feromônios de Alarme:** Alertam indivíduos da presença de ameaças e é o segundo feromônio mais comum de ser produzido por insetos, atrás apenas dos sexuais. Um exemplo é o (E,E)-alpha-farnesene utilizado por cupins para aumentar a sua velocidade quando em perigo (ŠOBOTNÍK et al., 2008).

**Feromônios de Oviposição:** Marcam o local onde foram depositados os ovos, impedindo que outras fêmeas depositem seus ovos na mesma fonte de recursos. Moscas da fruta marcam as

frutas onde puseram seus ovos com este tipo de feromônio, o que evita que outras fêmeas depositem ovos sobre os seus.

**Feromônios de Território:** Identificam e marcam os limites territoriais do organismo. Comum em insetos sociais, como abelhas, onde a rainha libera uma essência que atrai operários até ela.

**Feromônios sexual:** Atraem indivíduos do sexo oposto para o acasalamento, sendo mais comum de serem produzidos por fêmeas. O bombycol foi o primeiro feromônio sexual a ser isolado e foi utilizado no controle da mariposa da seda.

**Feromônios de Trilha:** Utilizados para guiar os indivíduos para localidades específicas como fontes distantes de alimento, colônias ou novos locais de interesse, são mais comuns em insetos sociais. O 6-n-pentil-2-pirona mostrou-se o principal feromônio de trilha de algumas espécies de formigas.

**Feromônios de Recrutamento:** Avisam aos indivíduos de uma mesma colônia quando deixá-la para ir ao trabalho e quando retornar do trabalho. São mais comuns em insetos sociais, formigas possuem enormes glândulas dedicadas à produção deste tipo de feromônio.

**Feromônios de Realeza:** Permite aos insetos operários reconhecerem os reis e rainhas, evitando tentativas de acasalamento entre as castas. O heneicosano utilizado pelas colônias de cupins é um exemplo.

Semioquímicos influenciam as relações inseto-inseto e planta-inseto e por isto são considerados uma técnica sustentável valiosa no controle de pragas. Witzgall et al (2010) estimam que quase um terço da produção alimentícia do mundo é destruída por insetos, e isto sem incluir os danos causados durante a estocagem.

Devido ao crescimento populacional humano, existe uma demanda crescente por um maior volume na produção de alimentos, além de uma maior exigência socioeconômica para que sejam produzidos alimentos com mais qualidade que visem à segurança alimentar e o impacto da produção agrícola no ecossistema em que está inserida.

Witzgall et al. (2010) avaliaram ainda que o uso de inseticidas, método tradicional no controle de pragas, mostra-se ineficaz na redução permanente das populações alvo, além de

apresentarem um efeito colateral agressivo sobre os antagonistas naturais (organismos que interferem no crescimento ou atividade de agentes patogênicos de uma planta). Esta mesma pesquisa também relatou o aparecimento de espécies de pragas cada vez mais resistentes e adaptadas para lidar com os pesticidas.

Estas limitações e efeitos danosos dos inseticidas levaram ao desenvolvimento de métodos sustentáveis para lidar com as pragas, como a utilização de feromônios. Por definição, feromônios são semioquímicos intraespecíficos, uma vez que essas substâncias são identificadas, isoladas e sintetizadas atingem apenas a população alvo, evitando danos colaterais em outras espécies.

Outra vantagem na utilização dos feromônios é que são compostos que são ativos mesmo em baixas quantidades. Conforme reportado na literatura, a liberação de feromônios por insetos na natureza é encontrada numa ordem de grandeza de  $10^{-9}$  g/ha/h (ŠOBOTNÍK et al., 2008), sendo comum como estratégia de controle utilizar taxas de liberação de 10 a 100 vezes maiores do que as taxas de liberação naturais.

No caso do controle da mariposa da maçã, por exemplo, é estimado o uso de 100 g/ha/ano de codlemona, feromônio responsável pela interrupção do acasalamento deste inseto (WITZGALL et al., 2008), enquanto a quantidade média de pesticidas usada em plantações no Brasil é de 4310 g/ha/ano (FAO, 2019).

Outro aspecto vantajoso é que vários feromônios diferentes já foram experimentados no controle de pragas e nenhum demonstrou-se nocivo à saúde humana ou ao meio ambiente. Por serem administrados em baixas concentrações, a exposição direta aos alimentos é reduzida.

Estudos realizados por agências reguladoras em colheitas tratadas com feromônios concluíram que o consumo era seguro e que não foram encontradas quantidades significativas do feromônio no produto final (TING, 2009).

A eficácia do controle de pragas através de feromônios depende principalmente de suas propriedades físico-químicas como estrutura molecular, volatilidade, solubilidade e o tempo de permanência no ambiente (WITZGALL; KIRSCH; CORK, 2010). Ademais, condições climáticas locais, como a temperatura do ambiente, exercem influência significativa sobre o uso dos feromônios, uma vez que afeta diretamente sua volatilidade, pode aumentar a taxa de liberação e reduzir o tempo de permanência do feromônio no campo.

Outros fatores determinantes são o projeto das armadilhas e a taxa de liberação do feromônio. Altas taxas de liberação não implicam diretamente em melhores resultados. Quando em altas concentrações o feromônio pode afastar os insetos das armadilhas e geralmente implica em desperdício do produto e maiores custos para agricultores (EL-GHANY, 2019).

El-Ghany (2019) divide as estratégias de controle utilizando semioquímicos em cinco categorias:

**Monitoramento:** Utilizada para detectar a existência de insetos pestilentos e estimar sua densidade e flutuação populacional em determinada região. É um método simples, barato e eficaz, onde normalmente utilizam-se feromônios sexuais, mas podem ser utilizados feromônios de agregação para atrair indivíduos de ambos sexos.

**Captura massal:** Utilizada para controlar o crescimento populacional de espécies, esta estratégia utiliza um feromônio sexual de isca para atrair a espécie alvo até a armadilha, aprisionando os indivíduos atraídos e retirando-os da população local, esta tática depende da densidade populacional do inseto e elimina os machos ou as fêmeas da população alvo, retardando o crescimento desta na área de interesse.

**Atrair e matar:** Utilizada para o controle de pragas a longo prazo ou para erradicação de espécies invasivas, este método consiste em não só atrair e capturar os insetos, mas também matá-los ainda na armadilha, esta estratégia é comum tanto em culturas no campo, quanto em armazéns, sendo utilizado inclusive como ferramenta de tomada de decisões na gestão de estoques.

**Disruptura de acasalamento:** Utiliza feromônios sexuais em grande quantidade para manipular o comportamento sexual de determinada espécie. Desta forma a isca faz com que os machos sigam uma trilha falsa que os impedem de buscar as fêmeas reais. A grande concentração de feromônio afeta as antenas e o sistema nervoso central do inseto, provoca confusão e padrões de voos equivocados e, por fim, o excesso de feromônios afasta os machos para outras regiões.

**Distração estímulo-desestímulo:** Consiste na utilização de um desestímulo (como repelentes naturais) em conjunto com estímulos (como iscas de feromônios), distribuídas de forma estratégicas ao longo da plantação fazendo com que os insetos se sintam mais motivados a procurarem as iscas do que a colheita.

### 3.1.2. *Rhynchophorus palmarum*

O *Rhynchophorus palmarum* é um inseto da ordem Coleóptera (ordem dos besouros), popularmente conhecido como Broca-do-olho do coqueiro ou Bicudo. Ferreira et al. (2014) o descreve na fase adulta como um besouro de cor preta, com cerca de 53 mm de comprimento e 17 mm de largura, caracterizado por um longo rostró recurvado (Figura 2.a).

O macho apresenta pelos rígidos em forma de escova na parte superior do rostró, o que o difere das fêmeas. Na fase de larva este inseto apresenta o corpo recurvado, cor branco-creme, subdividido em anéis e chega a 75 mm de comprimento por 25 mm de largura (Figura 2.b).

Após a fase de larva forma um casulo com as fibras da planta hospedeira. Os ovos do *R. Palmarum* (Figura 2.c) medem por volta de 2,5 mm de comprimento por 1 mm de largura, são postos individualmente no interior do tecido da planta hospedeira e são protegidos por uma secreção produzida pela mãe (SANTILLANA; FRENCH, 2008). A Figura 3 faz uma comparação direta da aparência deste inseto em diferentes fases de sua vida.

Figura 2 - *Rhynchophorus palmarum* nas fases adulta, larva e ovos.



Fonte: Adaptado de Luis Miguel Constantino Chuaire e Sanchez. Disponível em:

<https://www.flickr.com/photos/140413390@N06/42271645601/in/photostream/> e

<https://www.cabi.org/isc/datasheet/47473#F349584C-428B-4D1C-87C0-6E1E4F71C646>. Acesso em 2019.

Figura 3 - Diferentes estágios de vida do *Rhynchophorus palmarum*. Da esquerda para direita: Fase adulta, larva, casulo e pupa.



Fonte: Mark Hoddle. Disponível em: [https://biocontrol.ucr.edu/south\\_american\\_palm\\_weevil.html](https://biocontrol.ucr.edu/south_american_palm_weevil.html). Acesso em 2019.

As fêmeas utilizam o rostro para perfurar a planta hospedeira na região do palmito, próximo à área da coroa da palmeira, onde depositam seus ovos, as larvas então se alimentam do meristema, danificando os tecidos internos da planta e impedindo com que a planta cresça e produza novos tecidos.

Os indicadores que atestam que a planta esteja infestada incluem os fortes e desagradáveis odores produzidos devido a fermentação dos tecidos internos danificados (Figura 4.a) e a aparência das folhas do topo da palmeira (Figura 4.b) que tornam-se amareladas, secas e curvadas, provocando a morte da planta hospedeira (EPPO, 2005; FERREIRA et al., 2014; SANTILLANA; FRENCH, 2008).

Além destes danos o *R. Palmarum* é conhecido como vetor do nematódeo *Bursaphelenchus cocophilus*, principal agente da doença do anel vermelho que atinge plantas da família das palmáceas (*Aracaceae*). Este nematódeo se instala na região do floema, necrosando o tecido e interrompendo a distribuição de nutrientes na planta.

O principal sintoma apresentado pela doença é a formação de uma faixa circular de coloração vermelho tijolo nos órgãos afetados (raízes, caule e pecíolos), como mostra a Figura 5. Estima-se que uma população de apenas 30 larvas seja suficiente para provocar a morte de uma árvore (fêmeas depositam em média 245 ovos ao longo da vida adulta) e que coqueiros adultos

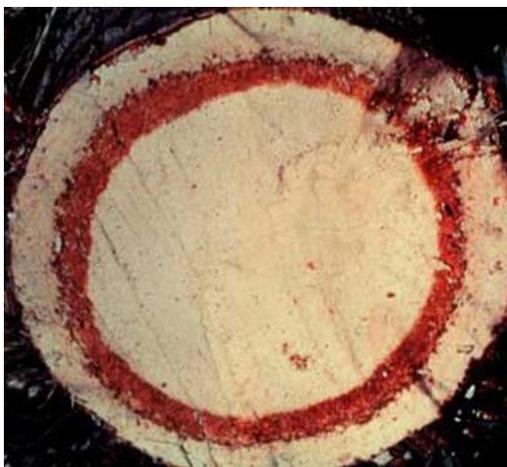
afetados pela doença morram dois meses após a contaminação (GRIFFITH, 1987; SANTILLANA; FRENCH, 2008).

Figura 4 - Danos causados pelo *R. palmarum* aos coqueiros.



Fonte: José Bonifácio/GP1. 2011 e Joana Ferreira. 2011. Disponível em: <https://www.gp1.com.br/colunistas/besouro-brocador-esta-causando-a-mortandade-de-coqueiros-e-outras-palmeiras-202225.html> e <https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/coco/arvore/CONT000gl5lpwbo02wx5ok0xkgyq5hp0186q.html>. Acesso em 2019.

Figura 5 - Anel vermelho formado no tronco de uma palmeira pela presença do nematódeo *B. cocophilus*.



Fonte: Society of Nematologists. Disponível em: [https://entnemdept.ifas.ufl.edu/creatures/nematode/red\\_ring\\_nematode.htm](https://entnemdept.ifas.ufl.edu/creatures/nematode/red_ring_nematode.htm). Acesso em 2019.

Este inseto habita a faixa tropical do continente americano e tem um impacto marcante em plantações no Brasil, Colômbia, Costa Rica, México, Venezuela e algumas regiões do sul dos Estados Unidos (NAVARRO et al., 2002; SANTILLANA; FRENCH, 2008).

Ferreira et al. (2014) e Santillana e French (2008) relatam a presença da Broca-do-olho em cerca de 40 espécies de plantas, de doze famílias diferentes, sendo alguns membros da família *Aracaceae* os mais prejudicados economicamente pela convivência com este inseto, entre as principais culturas afetadas destacam-se as de coqueiro (*Coco nucifera*), dendezeiro (*Elaeis guineenses*), babaçu (*Orbignya speciosa*), carnaúba (*Copernicia cerifera*), palmito-juçara (*Euterpe edulis*), palmeira-das-canárias (*Phoenix canariensis*) e tamareira (*Phoenix dactylifera*).

O inseto pode ser encontrado também em culturas de importância econômica para o Brasil como a cana de açúcar (*Saccharum officinarum*), onde é considerado uma praga, porém sem impacto significativo, e do abacaxizeiro (*Anana comosus*), do mamoeiro (*Carica papaya*), da mangueira (*Mengifera indica*), das bananeiras (*Musa*), do abacateiro (*Persea americana*), das goiabeiras (*Psidium guajava*) e do cacaueteiro (*Theobroma cacao*), nesses casos o inseto é encontrado se alimentando de frutos maduros, e não são considerados uma praga (EPPO, 2005; FERREIRA et al., 2014; SANTILLANA; FRENCH, 2008).

Historicamente o Brasil é o quarto maior produtor de coco do mundo (FAO, 2019), e em 2016 constava com 234726 hectares voltados para a plantação de coqueiros, o que representa 0,3 % do território agrícola nacional. O valor de produção associado a esta atividade é de aproximadamente 1,13 trilhões de reais, o que corresponde a 0,4 % da produção agrícola nacional (IBGE, 2016). A região nordeste é responsável por aproximadamente 81 % desta produção (BRAINER, 2018).

De acordo com o IBGE (2016), o estado de Alagoas registrou 21.309 hectares destinados ao cultivo de coco, que juntos produziram 76,58 milhões de frutos e resultaram em 64,322 bilhões de reais, o que corresponde a 3,71 % da produção agrícola do estado. Estes valores classificam a produção de cocos como a quinta maior lavoura de Alagoas.

Um estudo realizado por Esser e Meredith (1987, apud EPPO, 2005) estima que milhões de dólares são perdidos anualmente por conta da doença do anel vermelho e do *R. palmarum*, este

mesmo estudo aponta que 22% dos coqueiros em Granada estavam infestados pelo anel vermelho e que a situação seria semelhante em outros países da América Latina onde a doença se faz presente.

Ferreira et al. (2014) lista diversas estratégias para controle desta praga, entre os métodos mais tradicionais estão:

**Controle cultural:** Onde deve-se prevenir ferimentos em plantas saudáveis, se houver ferimentos devem ser cobertos com piche e coletar e destruir larvas, pupas e adultos encontrados, se houver plantas mortas estas devem ser cortadas em pedaços menores, queimadas e enterradas em valas para prevenir a atração e multiplicação da praga, com atenção especial para a copa, parte que mais atrai o animal. Deve-se ter certeza que a queima foi correta e que atingiu a parte interna da planta e as larvas, caso contrário as larvas podem permanecer vivas e buscar outras hospedeiras. A queima incompleta também pode liberar essências da planta que atraem outros insetos.

**Controle químico:** O uso de inseticidas é recomendado apenas para serem aplicados em dendzeiros através da pulverização nas axilas foliares, não sendo indicado o uso em coqueiros, onde já se mostraram ineficazes.

**Controle biológico:** É realizado através da introdução no meio de alguns organismos que fazem o controle natural da praga, como algumas moscas parasitoides do *R. palmarum* (*Parabillaea rhynchophorae*, *Paratheresia brasiliensis* e *Billaea rhynchophorae*) e o fungo entomopatogênico *Beauveria bassiana*, como mostra a Figura 6.

Figura 6 - Adulto da Broca-do-olho morto pelo fungo *Beauveria bassiana*.



**Controle com feromônios:** O método mais comum e mais indicado e que tem se mostrado o mais eficiente é com a utilização de armadilhas contendo o feromônio de agregação do *R. palmarum*, popularmente conhecido como rincoforol (FERREIRA et al., 2014; GRIFFITH, 1987; WITZGALL; KIRSCH; CORK, 2010).

### 3.1.3. Rincoforol

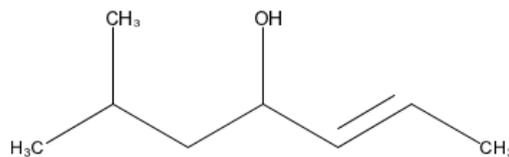
Rincoforol é o nome dado ao feromônio de agregação do besouro *R. Palmarum*, este feromônio é liberado pelos machos da espécie com o intuito de atrair seus companheiros para locais de alimento e propícios para o acasalamento, com a vantagem de atrair igualmente insetos machos e fêmeas para o local, o que não aconteceria com o uso de um feromônio sexual (NAVARRO et al., 2002; OEHLSCHLAGER, 2016; WITZGALL; KIRSCH; CORK, 2010).

O rincoforol foi identificado e isolado pela primeira por Didier Rochat e sua equipe em 1991 (ROCHAT et al., 1991) utilizando inúmeras técnicas como cromatografia gasosa acoplado a espectrometria de massa, cromatografia gasosa acoplada a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, espectroscopia por ressonância magnética nuclear do próton e eletroantografia.

O estudo mostrou que os machos produzem uma substância volátil identificada como (2E)-6-metil-2-hepten-4-ol, um álcool secundário com um grupo metila (com estrutura mostrada na Figura 7) o que mostrou-se um padrão nos feromônios da subfamília *Rhynchophorinae* (OEHLSCHLAGER, 2016).

Um experimento conduzido por Oehlschlager et al. (1992) focado na estereoquímica do composto mostrou que apenas a configuração (S)-(2E)-6-metil-2-hepten-4-ol é ativa e atrai efetivamente os insetos, o mesmo estudo também avaliou que a configuração (R)-rincoforol, apesar de não ser atrativa, não atua como um inibidor de seu enantiômero.

Figura 7 - Estrutura molecular do Rincoforol.



Fonte: Autor, 2019.

O composto então passou a ser usado como isca em armadilhas para aprisionamento em massa da Broca-do-olho em plantações de dendezeiros e coqueiros (WITZGALL; KIRSCH; CORK, 2010).

Oehlschlager et al. (2002) desenvolveram uma estratégia de captura em massa utilizando uma armadilha a cada 5 hectares em conjunto com a remoção das árvores mortas em duas plantações distintas de dendezeiros.

Na primeira plantação evidenciaram a redução de incidência da doença do anel vermelho de 83%, 88% e 90%, consecutivamente, nos três primeiros anos de uso, e pelos 5 anos seguintes o índice de incidência da doença se manteve 90% abaixo dos valores obtidos antes do uso das armadilhas com feromônio. A perda anual de árvores devido ao anel vermelho caiu de 22097 para aproximadamente 600.

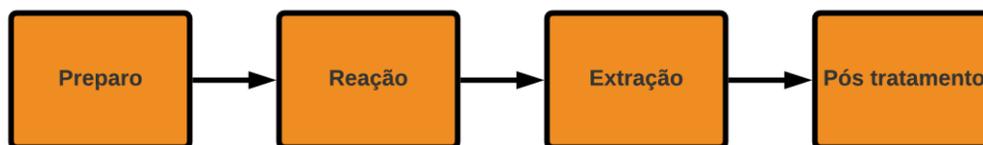
Na segunda plantação foi observada uma redução de 77 %, 88 % e 92 %, consecutivamente, na incidência da doença e a perda anual de árvores devido ao anel vermelho caiu de 9757 para aproximadamente 50 árvores. Após 9 anos de uso de armadilhas a taxa média de captura se mantém em 1 besouro/armadilha/mês em ambas plantações.

Em coqueirais, para densidades de 1 armadilha por hectare, observa-se a redução de 80 % de árvores atacadas no primeiro ano (OEHLSCHLAGER, 2016), e uma redução no número de árvores infectadas de 206 para 3 dentro de alguns meses (OEHLSCHLAGER, 2016, apud MOURA et al., 2000).

### **3.2. Processo de produção do rincoforol**

Uma síntese comercialmente viável do rincoforol foi proposta por Navarro e equipe (NAVARRO et al., 2002), esta metodologia foi adotada pela empresa Interacta Química, parceira da Universidade Federal de Alagoas (UFAL), e reproduzida na universidade pelo Laboratório de Pesquisa em Recursos Naturais (LPqRN). A obtenção deste feromônio pode ser dividida em quatro processos principais: preparo, reação, extração e pós-tratamento (Figura 8).

Figura 8 - Visão geral do processo de síntese do rincoforol.



Fonte: Autor, 2019.

### 3.2.1. Processo de Preparo

No preparo são separados os equipamentos e reagentes utilizados na síntese do rincoforol. Todos os equipamentos são secados em estufas e dessecadores para reduzir a umidade no sistema, o Tetraidrofurano ( $C_4H_8O$ , THF), solvente utilizado como meio para a reação, deve ser utilizado seco (sem umidade) e o magnésio deve ser ativado com banho de ultrassom.

### 3.2.2. Processo de Reação

De forma geral, processos químicos dependem de processos de tratamento físico, como colunas de destilação e decantadores, e de processos de tratamento químico, como reatores. Os reatores por muitas vezes são o coração do processo e um ponto crítico para o sucesso econômico da fábrica.

Entender o funcionamento das reações envolvidas no processo é indispensável para uma operação segura e economicamente favorável destes equipamentos, evitando acidentes e possíveis processos subsequentes de purificação e separação que possam ser custosas ao processo (FOGLER, 1995; LEVENSPIEL, 1999).

De grande importância para sínteses orgânicas, a reação de Grignard é uma reação organometálica clássica descoberta por Victor Grignard em 1900 e que o fez ganhar um prêmio Nobel em 1912. Esta reação permite que qualquer álcool seja obtido desde que os reagentes sejam escolhidos corretamente, demonstrando-se uma ferramenta poderosa na síntese orgânica (BICKELHAUPT, 1994).

Os álcoois são obtidos através da reação de um haleto de organomagnésio (reagente de Grignard) com oxiranos (epóxidos), ou compostos carbonílicos (aldeídos, acetonas ou ésteres), seguidos de uma hidrólise (SOLOMONS; FRYHLE, 2009).

Estas reações são realizadas em regime de semi-batelada, com adição cuidadosa dos reagentes e encontram ampla aplicação na indústria de química fina e farmacêutica, onde é um passo para formação de compostos como tramadol, ravuconazol, naproxeno, ibuprofeno, aprepitanto e tamoxifeno (CHANGI; WONG, 2016; KADAM et al., 2013).

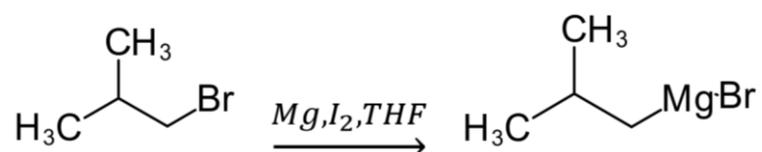
A obtenção de álcoois pela reação de Grignard é dividida em três reações: (1) Obtenção do reagente de Grignard, (2) alquilação do reagente de Grignard e (3) hidrólise. Na primeira reação um haleto orgânico reage com magnésio metálico para formar o reagente de Grignard, esta reação costuma apresentar rendimentos na faixa de 85 a 95% (SOLOMONS; FRYHLE, 2009).

Para a produção do rincoforol, o magnésio é ativado com o uso do banho ultrassônico e com a adição de cristais de iodo no meio reacional que tem a função de retirar a camada de óxido de magnésio formada na superfície do metal facilitando a iniciação da reação (KILPATRICK; SIMONS, 1937).

A reação ocorre em atmosfera de nitrogênio, o meio deve estar sobre forte agitação e, uma vez iniciada a reação, a temperatura nas paredes do vaso é controlada por banho de gelo. Estas condições ajudam no controle e na distribuição de calor e na redução da volatilização dos compostos no interior do reator.

O solvente utilizado é o tetrahidrofurano (THF), que passa por uma secagem química para retirada da umidade. O haleto orgânico utilizado é o 1-bromo-2-metilpropano (brometo de isobutila) e como produto obtém-se o reagente de Grignard brometo de isobutilmagnésio (NAVARRO et al., 2002). Esta reação está ilustrada na Figura 9.

Figura 9 - Reação para formação do reagente de Grignard no processo de produção do rincoforol.



Fonte: AUTOR, 2020.

A reação da formação do reagente de Grignard é uma reação heterogênea líquido-sólido. No início, o reagente na fase líquida difunde-se até a superfície do magnésio sólido. Então, as duas espécies se difundem até o filme de líquido ao redor da partícula sólida, onde a reação de fato acontece e forma-se o reagente de Grignard (CHANGI; WONG, 2016).

O produto então difunde para fora da camada limite da reação e a reação continua até que o haleto orgânico ou o magnésio sejam completamente consumidos, ou seja, a reação pode ser controlada tanto pela taxa de reação como pela taxa de transferência de massa (CHANGI; WONG, 2016).

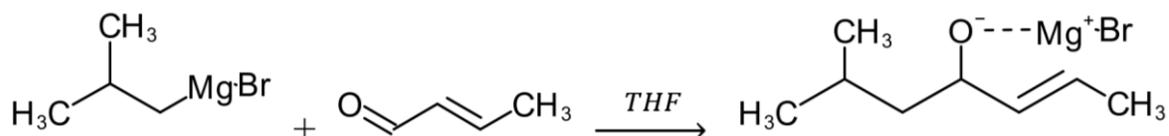
Uma das formas de evitar que a transferência de massa seja a etapa limitante no processo dar-se através da agitação adequada do sistema (CHANGI; WONG, 2016).

Na segunda reação, o reagente de Grignard é usado na alquilação de um oxirano, aldeído, cetona ou éster para produzir um sal do álcool desejado, também chamado de alcóxido. As reações com oxiranos e formaldeídos são utilizadas para obter álcoois primários, reações com aldeídos superiores são utilizados para obtenção de álcoois secundários e se o objetivo final são álcoois terciários pode-se utilizar cetonas ou ésteres. Esta reação também ocorre em meio a um solvente orgânico livre de umidade e também é exotérmica (SOLOMONS; FRYHLE, 2009).

Na produção do rincoforol, o reagente de Grignard utilizado é o brometo de isobutilmagnésio, o composto carbonílico é o crotonaldeído (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O, E-2-Butenal) e o solvente é o THF. A adição do reagente, as condições de agitação e o resfriamento do reator devem ser controladas para evitar fugas térmicas, formação de cavernas e alto rendimento reacional.

O produto desta alquilação é um alcóxido, ou seja, uma base forte e instável pronta para formar o grupo hidroxila característico dos álcoois, como mostra a Figura 10, terminada esta adição a reação é deixada novamente em repouso (NAVARRO et al., 2002).

Figura 10 - Reação de alquilação carbonílica para formação do alcóxido no processo de produção do rincoforol.

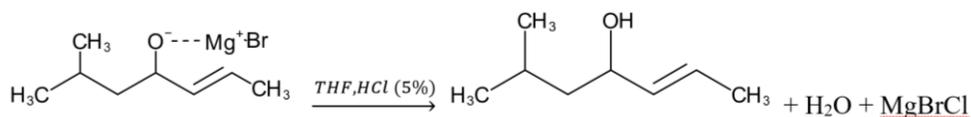


Fonte: AUTOR, 2020.

A terceira reação da síntese de Grignard consiste numa hidrólise que tem como produtos o álcool desejado e sais (SOLOMONS; FRYHLE, 2009). Na produção do rincoforol, um grande volume de ácido clorídrico a 5% é adicionado controladamente ao meio reacional contendo o sal de rincoforol em meio ao THF.

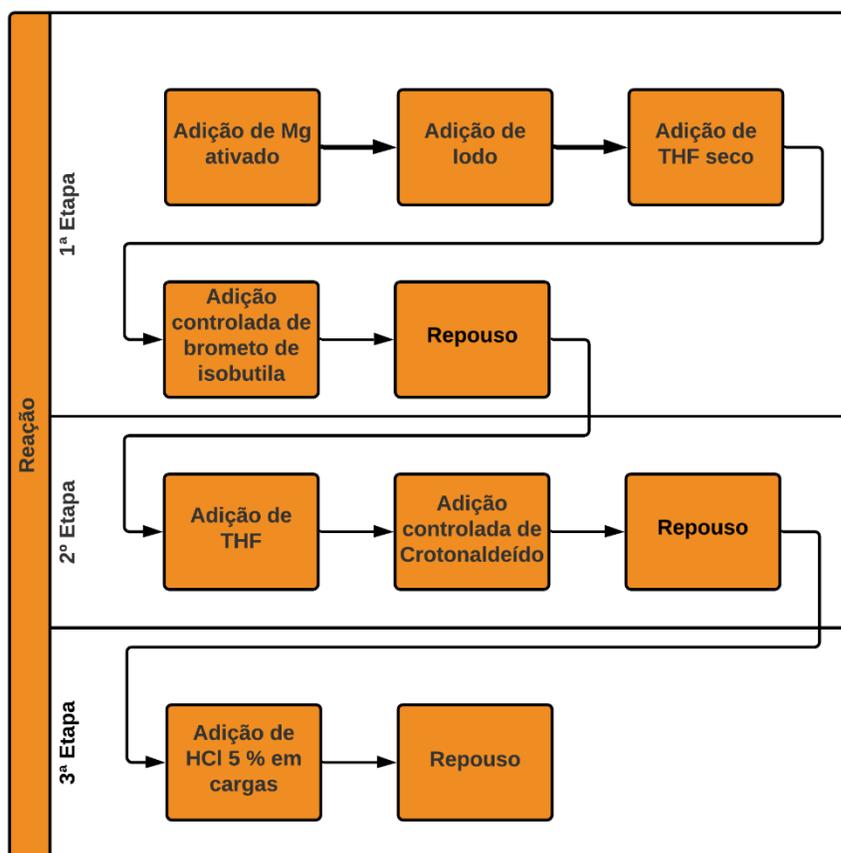
O resultado desta reação é o rincoforol e sais formados pelos elementos inorgânicos presentes ao longo da reação, como mostra Figura 11 (NAVARRO et al., 2002). Ao fim das reações pode-se observar a formação de duas fases bem distintas. Um fluxograma do processo reacional é mostrado na Figura 12.

Figura 11 – Reação de hidrólise para formação do rincoforol no processo de produção deste álcool.



Fonte: AUTOR, 2020.

Figura 12 - Fluxograma do processo de reação da síntese do rincoforol.

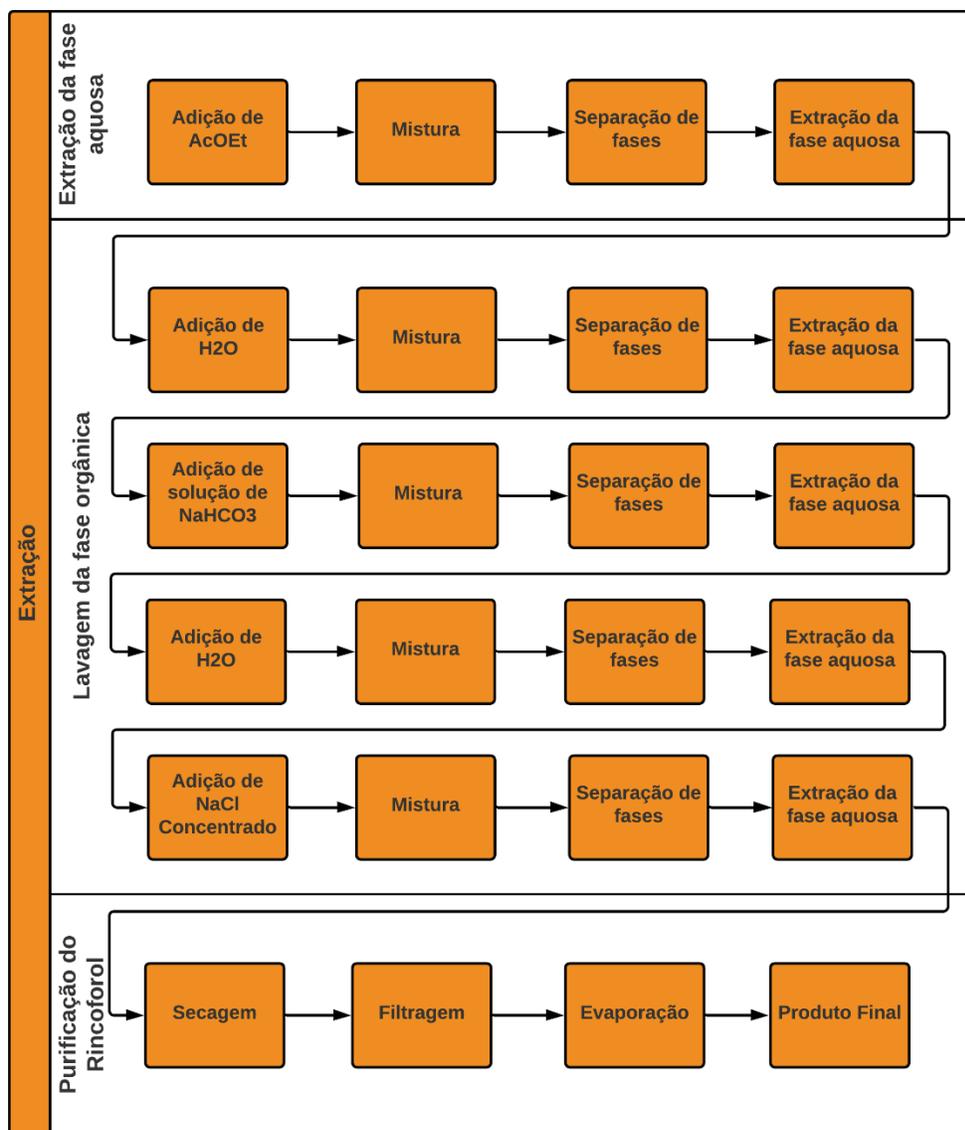


Fonte: Autor, 2019.

### 3.2.3. Processo de Extração

O processo de extração do rincoforol consiste em uma série de extrações líquido-líquido, de uma filtragem e uma evaporação, a Figura 13 ilustra este processo. As extrações são feitas através de decantação utilizando acetato, água destilada, bicarbonato de sódio e cloreto de sódio diversas vezes para conseguir separar e purificar a fase orgânica que é secada com sulfato de sódio e então filtrado para retirada deste sal e finalmente o rincoforol é obtido através de destilação.

Figura 13 - Fluxograma do processo de extração do rincoforol.



Fonte: Autor, 2019.

### 3.2.4. Processo de Pós-Tratamento

No processo de pós-tratamento o rincoforol é devidamente acondicionado e armazenado. Antes de ir para o campo o rincoforol deve ser misturado com estabilizantes que garantam uma taxa de liberação controlada e menores taxas de volatilização para um melhor desempenho do produto na captura da Broca-do-olho do coqueiro.

### 3.2.5. Variáveis

Alguns fatores devem ser observados ao se trabalhar com reações de Grignard:

**Reagentes:** Os reagentes devem ser escolhidos com base no álcool que se deseja obter no final e devem apresentar alto grau de pureza. Para o haleto orgânico, a estrutura impacta na inicialização da reação, haletos com estruturas aromáticas iniciam de forma suave comparadas com cadeias abertas, que exigem artimanhas como o aumento da temperatura do líquido para que iniciem.

Para o composto que reagirá com o reagente de Grignard na alquilação, deve-se atentar aos aspectos energéticos da reação, de forma a evitar riscos relacionados a exotermicidade da reação. Quanto ao ácido adicionado à hidrólise deve-se atentar à sua concentração, sendo preferível baixas concentrações de um ácido forte (BICKELHAUPT, 1994; NAVARRO et al., 2002)

**Taxa de adição e concentração:** As três reações costumam acontecer na proporção de 1:1, porém a adição dos reagentes no meio contendo o magnésio deve ser controlada. Altas taxas de adição, e conseqüentemente alta concentração do reagente em relação à carga inicial de magnésio pode resultar na inicialização violenta da reação e trazer riscos à segurança.

Além disso, altas concentrações dos reagentes favorecem algumas reações paralelas, uma forma de evitar estes problemas é através da lenta adição dos reagentes ao meio contendo o magnésio (CHANGI; WONG, 2016; KRYK; HESSEL; SCHMITT, 2007; SOLOMONS; FRYHLE, 2009).

**Temperatura:** Devido à exotermicidade dessas reações é importante que estas sejam realizadas com um sistema de controle de temperatura. Em bancada, são utilizados banho de gelo, em plantas industriais, são utilizados reatores encamisados. A temperatura também impacta a taxa de reação, influenciando no tempo de reação (CHANGI; WONG, 2016).

**Umidade:** As reações para formação do reagente de Grignard e sua subsequente alquilação devem ser realizadas em meios livre de umidade, para isto todos equipamentos devem ser cuidadosamente secados. Os compostos envolvidos devem passar por processos para retirada de umidade quando necessário, este fator é considerado o de maior impacto no rendimento da reação (BICKELHAUPT, 1994; NAVARRO et al., 2002).

**Solvente:** A reação ocorre em meio a um solvente orgânico livre de umidade. Tradicionalmente utiliza-se um éter, sendo mais comum o uso de THF ou éter etílico. Este composto corresponde a maior fração de líquido no tanque.

A escolha do solvente impacta na transferência de calor, custos econômicos, segurança, rendimento da reação e na formação de subprodutos. Deve-se levar em conta sua estabilidade, ponto de fulgor, momento dipolo, solubilidade e preço (KADAM et al., 2013).

**Área superficial do Magnésio:** Para favorecer a inicialização e andamento da reação é necessário expor o máximo da área superficial do magnésio, caso contrário, a transferência de massa é deficiente e a reação pode iniciar tardiamente, trazendo riscos de segurança.

Formas de preparo do magnésio incluem a ativação por banho ultrassônico e a adição de cristais de iodo à carga da batelada. O magnésio é comercializado em diferentes formatos, entre eles raspas, fitas e pó, o que impacta na área superficial exposta (CHANGI; WONG, 2016; NAVARRO et al., 2002).

**Suspensão de sólidos:** Para certificar-se de que o processo não seja limitado pela transferência de massa, deve-se operar com uma agitação suficiente para que todas as partículas sólidas estejam devidamente suspensas e dispersas (CHANGI; WONG, 2016; PAUL; ATIEMO-OBENG; KRESTA, 2004).

### 3.2.6. Segurança

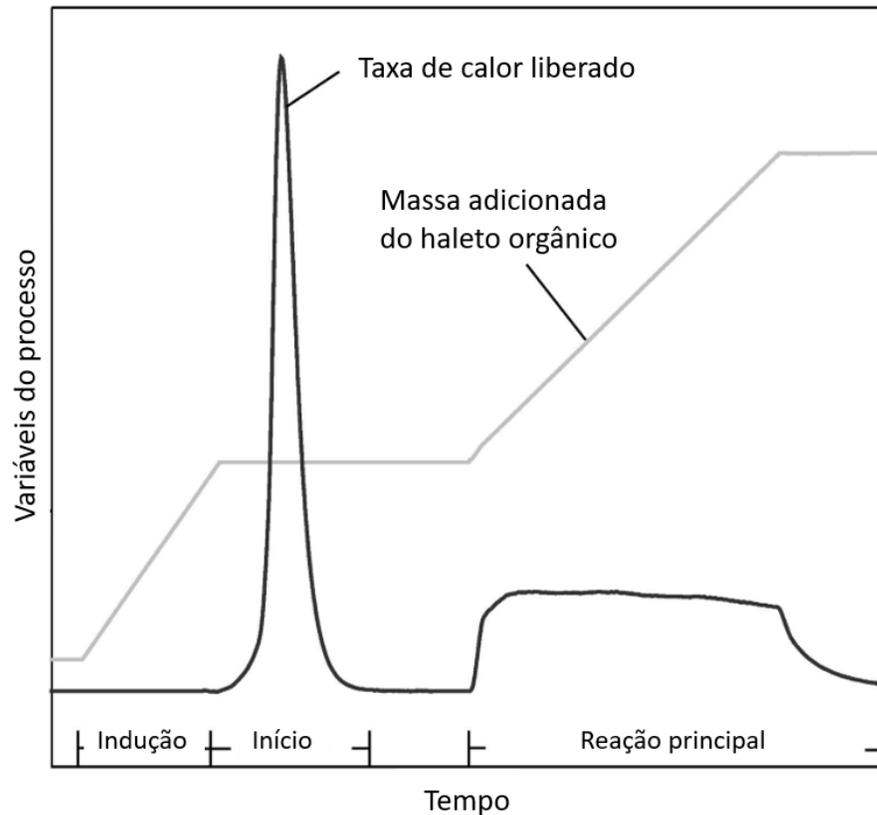
Cuidados com segurança devem ser tomados ao lidar com reações de Grignard. A alta reatividade dos compostos envolvidos pode levar à instabilidade térmica da mistura reacional e as três reações envolvidas são consideravelmente exotérmicas.

O sistema reacional deve possuir artifícios para monitoramento e controle das temperaturas nas paredes e no interior do reator. Causas comuns para as instabilidades observadas nos sistemas são a alta concentração dos reagentes em pontos estagnados do meio reacional, alta taxa de adição dos reagentes orgânicos, impurezas na superfície do magnésio e evaporação do solvente (KRYK; HESSEL; SCHMITT, 2007).

Cuidados intensivos devem ser tomados na etapa de inicialização da reação, é nesta fase que o sistema apresenta sua maior instabilidade térmica. Um perfil típico das reações de Grignard

apresenta um pico na liberação de calor, em um curto período de tempo, como mostra a Figura 14, e estudos visam atenuar o pico de inicialização (KRYK; HESSEL; SCHMITT, 2007; WISS; ERMINI, 2006; WISS; LÄNZLINGER; WERMUTH, 2005; WONG et al., 2016).

Figura 14 - Taxa de liberação de calor durante uma reação de Grignard.



Fonte: Adaptado de KRYK; HESSEL; SCHMITT, 2007.

Formas de atenuar esta curva envolvem a ativação do magnésio através de banho ultrassônico, adição de iodo ou adição de hidreto de diisobutilalumínio (DIBAH), monitoramento online através de NIR (Espectroscopia de infravermelho próximo) da concentração dos compostos e controle das taxas de adição (TILSTAM; WEINMANN, 2002; WISS; ERMINI, 2006; WISS; LÄNZLINGER; WERMUTH, 2005).

A agitação e mistura do sistema reacional são imprescindíveis para evitar o acúmulo tanto de magnésio no fundo do tanque, quanto a formação de *hotspots* no tanque. Estas operações reduzem os riscos de acidentes no processo.

### 3.3. Agitação e Mistura

#### 3.3.1. Conceitos gerais

Agitação e mistura são processos essenciais para a eficiência de diversos processos na indústria química. Um processo de mistura, onde a transferência de massa é um fator limitante, quando realizado em um recipiente mecanicamente agitado pode fornecer altos rendimentos e implica na redução de custos operacionais e investimentos.

Estas operações estão entre as mais antigas e comuns da engenharia química e apesar de frequentemente serem usadas como sinônimos possuem significados distintos (FOUST et al., 1982; MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993; PAUL; ATIEMO-OBENG; KRESTA, 2004).

Agitação é a ação de induzir o movimento de um fluido para que este desenvolva um padrão de fluxo desejado dentro do recipiente em que está inserido, usualmente provocada por ação mecânica. O termo mistura implica na distribuição aleatória de duas ou mais fases distintas em um sistema ou volume de controle (GEANKOPOLIS, 1983; MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

Apesar de bastante complexo, o escoamento de fluidos em um tanque agitado costuma ser bem definido e apresentar reprodutibilidade, o que raramente se observa em estudos sobre misturas, onde o critério mais comum adotado para verificar uma boa mistura é através da observação visual. Outros critérios, como as variações de concentração, de temperatura e o deslocamento de partículas na mistura, também podem ser adotados (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

A agitação é utilizada para diferentes propósitos, entre eles (FOUST et al., 1982; GEANKOPOLIS, 1983; MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993):

1. Suspender partículas sólidas;
2. Dissolver sólidos em líquidos;
3. Misturar líquidos miscíveis;
4. Misturar reagentes em um reator;
5. Dispersar um gás através de um líquido em forma de bolhas;
6. Formar uma emulsão ou suspensão de gotículas;
7. Promover transferência de calor entre o líquido e uma serpentina ou parede encamisada.

McCabe et al. (1993) ainda apontam que frequentemente um agitador apresenta diversas funções simultâneas em um processo. Isto é exemplificado com o caso da hidrogenação catalítica de um líquido, onde, em um único equipamento, a agitação é responsável por dispersar o gás na fase líquida, suspender as partículas sólidas do catalisador e promover a dispersão do calor gerado pela reação.

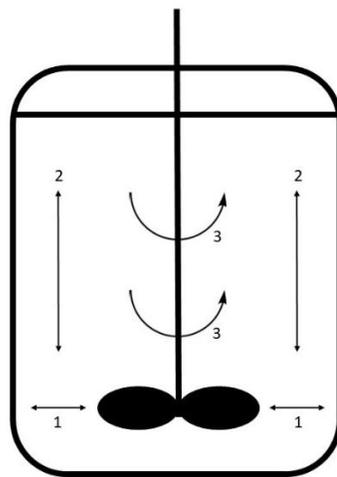
Misturas são classificadas em homogêneas e heterogêneas. As misturas homogêneas são aquelas que apresentam composição uniforme ao longo de toda amostra, como, por exemplo, misturas entre gases ou líquidos miscíveis, já as misturas heterogêneas apresentam composições diferentes ao longo da amostra.

Em qualquer ponto de um tanque de agitação a velocidade do fluido possui três componentes (FELLOWS, 2000):

1. Radial – Perpendicular ao eixo do misturador.
2. Axial (ou longitudinal) – Paralelo ao eixo do misturador.
3. Tangencial (ou rotacional) – Tangencial ao eixo do misturador.

Estas componentes estão graficamente representadas na Figura 15.

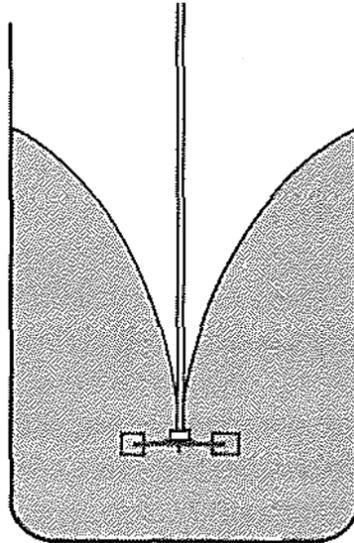
Figura 15 - Componentes da velocidade do escoamento de um fluido mecanicamente agitado (1) Radial, (2) Axial e (3) Tangencial.



Fonte: Autor, 2020.

A variação que ocorre nestas três componentes resulta no padrão de escoamento. Para eixos verticais posicionados no centro do tanque a componente tangencial provoca um vórtice indesejado, deslocando o fluido para as paredes deixando um vazio próximo ao eixo e anulando os efeitos da componente axial (Figura 16).

Figura 16 - Vórtice formado pela componente tangencial da velocidade de agitação.



Fonte: Adaptado de McCabe, 1993.

Quando há partículas sólidas no fluido, as correntes circulatórias provocadas por esta componente as lançam para as paredes do tanque pela força centrífuga e então estas partículas decantam e se acumulam no centro do fundo do tanque, para evitar que isto ocorra são utilizadas chicanas, eixos inclinados, eixos deslocados do centro e lâminas inclinadas (FELLOWS, 2000; MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

### 3.3.2. Variáveis

Diversos fatores afetam a operação de mistura, tais como propriedades dos fluidos e sólidos envolvidos, condições operacionais e projeto dos equipamentos utilizados. Imtisal-e-Noor (2013) enuncia os seguintes fatores:

**Tamanho da partícula:** Em uma mistura sólido-líquido, partículas menores propiciam misturas mais homogêneas quando comparadas com misturas sólido-líquido com partículas de maior diâmetro.

**Formato da partícula:** O formato da partícula influencia na velocidade de sedimentação, o que reflete na direção do escoamento dessas partículas. Partículas esféricas são tomadas como ideais e as partículas irregulares são avaliadas de acordo com sua esfericidade.

**Carga da partícula:** Partículas com cargas eletrostáticas podem ser atraídas ou repelidas entre si, cargas eletrostáticas que causem forças repelentes entre as partículas aumentam a chance de segregação ou separação.

**Natureza da partícula:** Outras propriedades das partículas que podem afetar a mistura são dureza, elasticidade, porosidade e angularidade.

**Densidade relativa:** Este fator é de grande significância na alimentação e operação do tanque. Componentes mais densos tendem a afundar sobre os mais leves, portanto para uma melhor mistura é preferível que o componente mais denso inicie a operação acima dos outros.

**Viscosidade:** De forma geral, quanto maior a viscosidade, mais difícil a mistura. Maior viscosidade implica em maior resistência ao escoamento induzido pela agitação.

**Tensão superficial de líquidos:** Quanto maior a tensão superficial, maior a dificuldade de mistura. Alta tensão superficial implica na formação de aglomerados, dificultando a obtenção de uma mistura homogênea.

**Umidade:** A umidade presente numa carga de sólidos pode alterar suas propriedades. Um exemplo é argila seca, que exige menos esforço mecânico para se misturar do que argila umedecida. É comum se trabalhar com valores pré-determinados de teor de umidade nas cargas a serem processadas.

**Características do escoamento:** As propriedades do escoamento estão relacionadas aos tamanhos das partículas e às forças gravitacionais que atuam nelas.

**Temperatura:** Viscosidade e densidade são propriedades dependentes de temperatura, portanto alterações na temperatura afetam a mistura.

**Velocidade do agitador:** A velocidade de agitação afeta a mistura de diferentes formas a depender das características dos compostos envolvidos e da geometria do tanque.

**Tempo de mistura:** Existe um ponto ótimo a ser determinado para o tempo de mistura dentro de condições operacionais especificadas, a depender dos custos operacionais e dos dados de equilíbrio da mistura.

**Tipo de tanque misturador:** O desenho do tanque altera o comportamento do padrão de escoamento.

**Volume do tanque misturador:** Deve ser determinado com o objetivo de que toda a carga possa ser uniformemente agitada, evitando pontos estagnados e transbordamentos.

**Tipo de agitador:** O formato, tamanho, posição e tipo de agitador afetam a extensão e o tempo da mistura, estes fatores devem ser determinados de acordo com as características dos componentes envolvidos na mistura.

### 3.3.3. Qualidade de mistura

Mistura, de maneira simplificada, é qualquer operação utilizada para transformar um sistema não-uniforme em um sistema uniforme. Esta operação também tem como função intensificar o contato entre as fases e, conseqüentemente, intensificar a transferência de massa.

Uma quantidade de matéria pode ser dita uniforme, ou homogênea, quando a composição de qualquer elemento de volume não desvia mais do que um valor predeterminado da composição média de todo sistema. O objetivo final de uma mistura não é apenas obter um certo grau de homogeneidade, mas também alcançar isso da forma mais rápida e econômica possível (PAUL; ATIEMO-OBENG; KRESTA, 2004; VAN DE VUSSE, 1955).

A caracterização do estado de mistura de um sistema é um assunto de discussão de longa data nas operações de mistura. É necessário avaliar as variáveis a serem quantificadas e as metodologias de quantificação. Dentre as inúmeros variáveis passíveis de determinação destacam-se a visualização do escoamento e o tempo de mistura (ASCANIO, 2015; MAVROS, 2001; PAUL; ATIEMO-OBENG; KRESTA, 2004).

A visualização do escoamento serve para fornecer informações sobre as direções do escoamento dentro do vaso agitado e apontar as regiões do sistema que possam apresentar pontos de estagnação e de fraca mistura.

Medições para visualização do escoamento são divididas em técnicas pontuais, que determinam a velocidade em um determinado ponto do tanque, por exemplo, tubos de Pitot, anemometria de fio quente, velocímetro de laser-doppler e velocímetro ultrassônico de Doppler, e técnicas “do conjunto”, que determinam o padrão do escoamento numa região mais ampla do líquido agitado, exemplos são análises de imagem (fotografia simples ou fotografia de Schlieren), uso de rastreadores para seguir o fluxo, indicadores de cor e termografia (MAVROS, 2001).

O tempo de mistura é outro parâmetro essencial para analisar o desempenho e a fluidodinâmica em tanques agitados. Esta grandeza é definida como o tempo necessário para o meio alcançar um determinado grau de homogeneidade.

Técnicas experimentais para determinar o tempo de mistura podem ser classificadas de acordo com o nível de distúrbio causado ao escoamento (intrusivos e não-intrusivos), e de acordo com o tipo dos dados coletados (medições diretas e indiretas), esta última ainda pode ser classificada em medidas indiretas eulerianas e lagrangianas, um resumo das técnicas para medição do tempo de mistura estão na Tabela 1.

Tabela 1 - Classificação das técnicas de medição de tempo de mistura em tanques agitados.

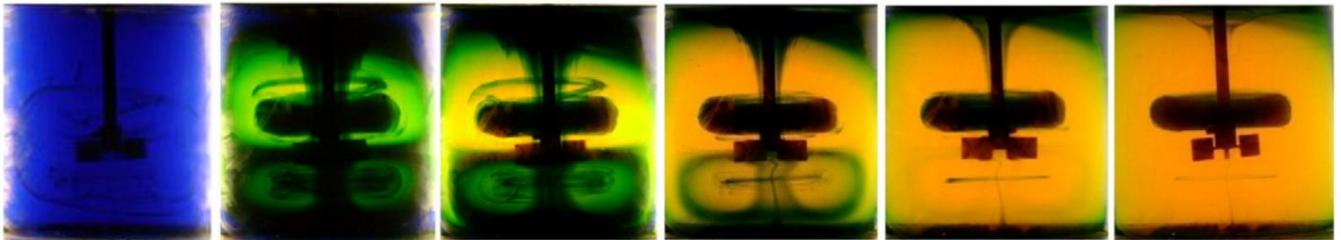
Nível de distúrbio no escoamento	
Não intrusivo	Intrusivo
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Colorimetria</li> <li>• Tomografia de resistência elétrica</li> <li>• Rastreamento de emissão de partículas positrônicas</li> <li>• Fluorescência planar induzida por laser</li> <li>• Termografia</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Condutimetria e pH (Sondas)</li> </ul>

Tipo de dados coletados		
Medições diretas	Medições indiretas	
	Euleriana	Lagrangiana
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Colorimetria</li> <li>• Fluorescência planar induzida por laser</li> <li>• Condutimetria e pH (Sondas)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Termografia</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tomografia de resistência elétrica</li> </ul>

Fonte: Adaptado de ASCANIO, 2015.

A colorimetria é a mais utilizada entre técnicas para medição do tempo de mistura, destaca-se por ser uma técnica simples, não-intrusiva, de medição direta, acessível, econômica e capaz de apontar não apenas o tempo de mistura, mas também a visualização do escoamento. A técnica basicamente consiste na adição de indicadores de cor e observação da dispersão do mesmo no meio agitado Figura 17.

Figura 17 - Evolução da mistura em um tanque agitado utilizando colorimetria.



Fonte: ASCANIO, 2015 apud HIDALGO-MILLÁN, 2010.

Fox e Gex (1956) foram os pioneiros no uso de indicadores para este propósito, porém a técnica só ganhou destaque com a publicação de uma metodologia mais detalhada por Norwood e Metzner (1960). Os métodos mais simples envolvem a simples adição de um corante nos componentes a serem misturados.

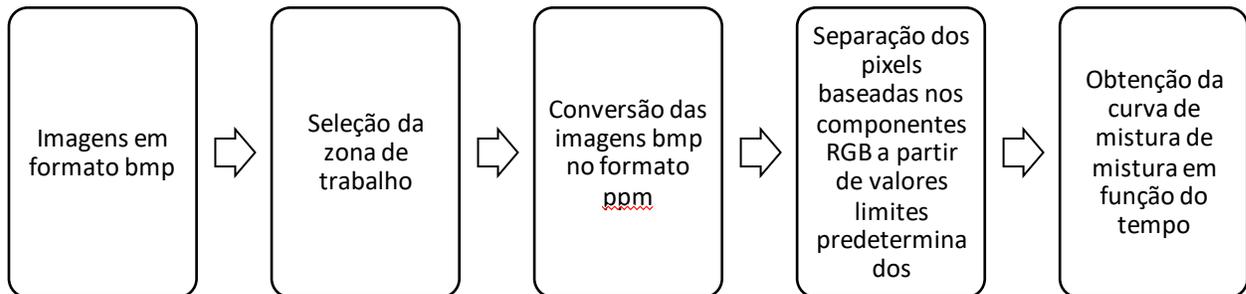
A técnica de maior destaque é a de descoloração através do uso de reações ácido-base na presença de um indicador químico. Com esta técnica, regiões onde não há mistura se destacam por permanecerem tingidas, enquanto as regiões bem misturadas tornam-se transparentes, uma reação comumente utilizada e de fácil acesso é a da mudança de iodo para iodeto na presença de amido (PAUL; ATIEMO-OBENG; KRESTA, 2004).

Melton et al. (2002) desenvolveram uma técnica intitulada *Dual Indicator System for Mixing Time* (DISMT) (livremente traduzido para “Sistema de dois indicadores para o tempo de mistura”). Esta técnica é aplicada na mistura de duas soluções, uma inicialmente vermelha e outra inicialmente azul, que se tornam amarela somente nas regiões que apresentam 95 % de homogeneidade, portanto, o tempo de mistura é dado quando todo volume da mistura se torna amarelo.

Porém, a principal desvantagem do uso da colorimetria é a sua dependência da subjetividade do observador, por isto Delaplace et al. (2004), baseados na técnica publicada por Melton et al. (2002), sugeriram uma forma de analisar a evolução da mistura no sistema agitado através da obtenção de imagens do sistema e posterior processamento digital destas imagens.

Foi sugerido, então, uma medição menos subjetiva para caracterização do escoamento e do tempo de mistura. Baseado nos estudos de Melton et al. (2002) e de Delaplace et al. (2004), Cabaret et al. (2007) publicaram um algoritmo para o processamento destas imagens, uma adaptação do algoritmo proposto está na Figura 18.

Figura 18 - Algoritmo para análise de imagens.



Fonte: Adaptado de CABARET et al., 2007.

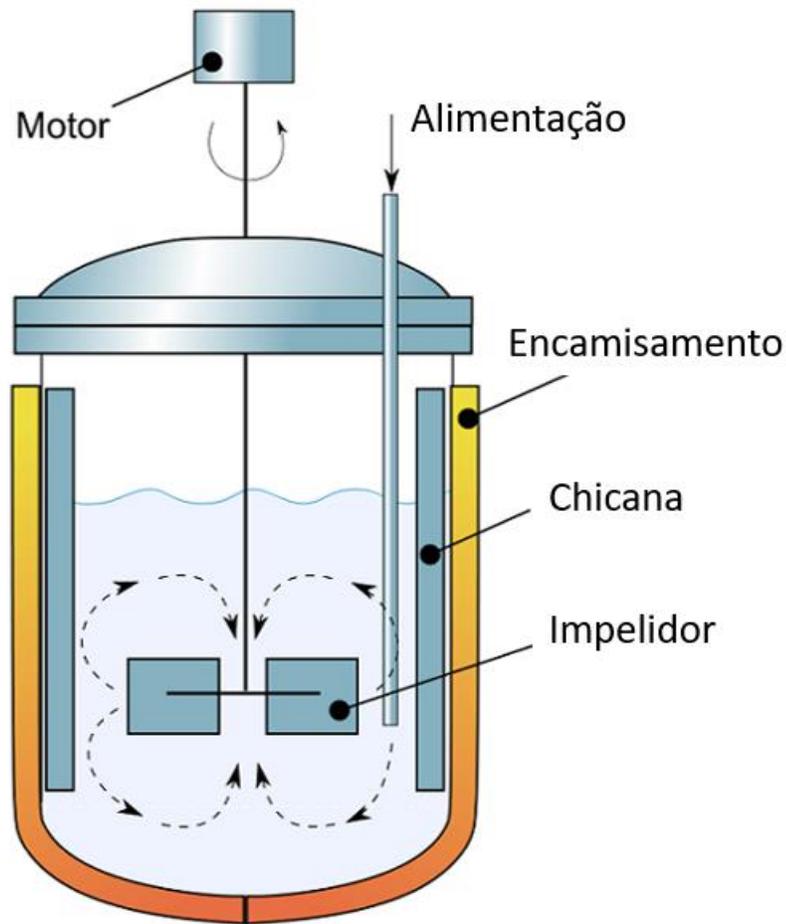
Ainda em 2007, Visuri et al. (2007), sugeriram um outro algoritmo baseado na segmentação das imagens obtidas em blocos, que deveriam ser analisados individualmente. Em 2011, Vega-Alvarado et al. (VEGA-ALVARADO et al., 2011), apontaram para o uso do modelo HSV para representação de cores ao invés do tradicional RGB e obtiveram resultados mais próximos da realidade com menos processamento computacional.

### 3.4. Equipamentos de agitação

Um projeto padrão do equipamento utilizado para a agitação de misturas de líquidos e sólidos é mostrado na Figura 19. O aparato normalmente consiste de um tanque cilíndrico fechado, que podem ser encamisados ou não. A presença de chicanas é comum. Acima do tanque encontra-se um motor ligado a um redutor que movimenta o eixo com os impelidores (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

As características de projeto para cada um destes equipamentos devem ser determinadas a partir do problema de mistura que se deseja resolver, das condições de operação e das propriedades dos componentes envolvidos.

Figura 19 - Desenho de um tanque mecanicamente agitado padrão.



Fonte: Adaptado de PUGLIESE, D. Disponível em [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Agitated\\_vessel.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Agitated_vessel.svg).

Acesso em 2020.

### **3.4.1. Agitadores**

O agitador tem a função de movimentar o fluido, é considerado o equipamento fundamental para que ocorra a mistura e protagonista na determinação das características do escoamento. Um agitador típico é constituído por motor, redutor, selo, eixo e impelidor (RIBEIRO, 2012).

A força motriz da agitação é proporcionada pelo motor. O uso de um conjunto de engrenagens chamado de redutor é recomendável, já que estas operações atuam em velocidades abaixo das velocidades características de motor. Para tanques que operem com isolamento é necessário um selo em torno do eixo que isole o conteúdo do tanque e permita rotação do eixo. O eixo transmite a força gerada pelo motor para os impelidores que, por sua vez, são responsáveis por determinar o tipo de escoamento no interior do tanque (PAUL; ATIEMO-OBENG; KRESTA, 2004; RIBEIRO, 2012).

#### **3.4.1.1. Tipos de impelidores**

São inúmeros os diferentes projetos de impelidores encontrados na literatura e na indústria, a quantidade de lâminas, formato, dimensões, angulação, posição no eixo etc... podem variar de incontáveis formas para melhor se adaptarem aos requisitos de mistura apresentados pelo sistema.

O impelidor pode ser classificado, de acordo com a viscosidade da mistura agitada, em turbinas (para baixas e médias viscosidades) e em de pouca-folga (para altas viscosidades), os impelidores tipo turbina podem ser divididos, de acordo com o tipo de escoamento que proporcionam, em axial, radial e de alto cisalhamento.

Existem também vários impelidores especializados e customizados, projetados para necessidades específicas de cada sistema. A escolha do impelidor a ser utilizado deve ser baseada no entendimento das necessidades do processo e das propriedades físicas das misturas envolvidas (DE SOUSA, 2007; PAUL; ATIEMO-OBENG; KRESTA, 2004).

Entre os impelidores de escoamento axial se encontram o de hélice (ou naval) e o de pás inclinadas. Estes impelidores comumente apresentam três ou quatro lâminas e são mais eficientes na mistura entre líquidos e suspensões de sólidos.

O tipo hélice é o mais antigo e se assemelha às hélices utilizadas em barcos, bastante utilizado em agitações onde o eixo entra pela lateral do tanque ao invés de por cima. Adaptações

nas lâminas (como serras ou afiação) são comuns. Também são comuns em operações à altas velocidades (por volta de 2000 rpm) e baixas viscosidades (até 4000cP).

A turbina de pás inclinadas pode variar de inclinação entre 30° e 90°, sendo mais comuns inclinações de 45°. Este tipo de impelidor favorece a troca térmica com as paredes do tanque e pode proporcionar escoamento no sentido axial e radial, a depender das características do fluido e da operação, tornando-o uma escolha bem versátil (GEANKOPOLIS, 1983; NOOR, 2013; PAUL; ATIEMO-OBENG; KRESTA, 2004).

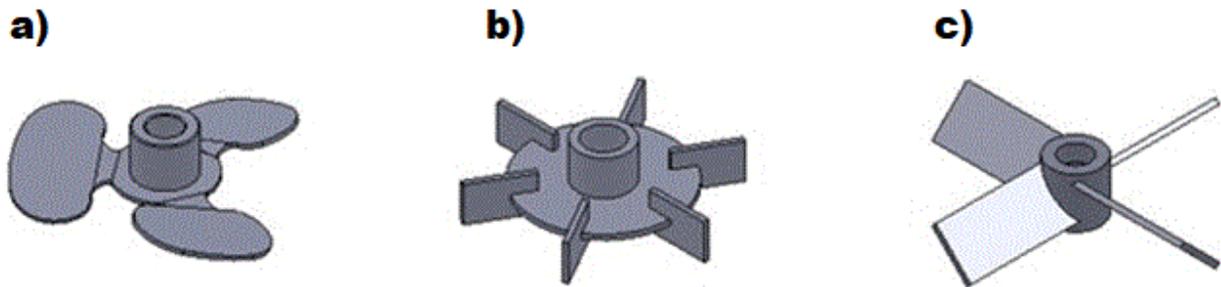
Entre os impelidores de escoamento radial estão os de pás retas e turbina de disco (ou turbina de Rushton). Estes impelidores normalmente apresentam seis lâminas e são mais utilizados para dispersão de gases ou de líquidos devido à alto índice de turbulência que geram quando combinados com a presença de chicanas no tanque. Estes impelidores proporcionam um forte escoamento axial nas regiões logo acima e logo abaixo do impelidor.

A presença do disco, incentiva o movimento na direção radial e evitam a estratificação no tanque, resultando num padrão de escoamento mais uniforme. O disco também fornece estabilidade ao impelidor, possibilitando operar em velocidades mais altas. A desvantagem do disco está no requerimento de potência do motor, mais alto do que impelidores sem o disco. Este tipo de impelidor é recomendável para uma ampla faixa de viscosidade, desde gases a fluidos com 100000cP (GEANKOPOLIS, 1983; PAUL; ATIEMO-OBENG; KRESTA, 2004).

Exemplos de impelidores de alto cisalhamento são os de barra e de serra, mais utilizados na moagem, dispersão de pigmentos e produção de emulsões. Os principais impelidores para se trabalhar com fluidos de alta viscosidade são os de âncora de helicoidais, muito comuns na indústria de alimentos, que conseguem agitar fluidos de mais de 500000cP (GEANKOPOLIS, 1983; PAUL; ATIEMO-OBENG; KRESTA, 2004).

Apesar da diversidade dessas peças, 80% das aplicações industriais utilizam impelidores tipo hélice, turbinas de Rushton e pás inclinadas, como mostra a Figura 20 (DE SOUSA, 2007).

Figura 20 - Tipos de impelidores: a) Hélice, b) Turbina de Rushton e c) de pás inclinadas.



Fonte: QUALITAT INDUSTRIAL. Disponível em: <http://qualitat.ind.br/index-processos-impelidores.php>. Acessado em 2020.

#### 3.4.1.2. Potência requerida pelo motor

A potência requerida pelo motor para um tanque mecanicamente agitado é definida como a quantidade de energia necessária, em um dado período de tempo, para que seja gerado movimento em um fluido. Os custos associados ao consumo de energia de motores costumam ser parte significativa dos custos operacionais de uma planta e, portanto, é desejável operar com o mínimo de consumo de energia possível que permita alcançar os resultados esperados de agitação e mistura.

A potência é fundamental para projetos de *scale-up*, já que várias das relações matemáticas utilizadas são função desta grandeza (ASCANIO; CASTRO; GALINDO, 2004; PAUL; ATIEMO-OBENG; KRESTA, 2004).

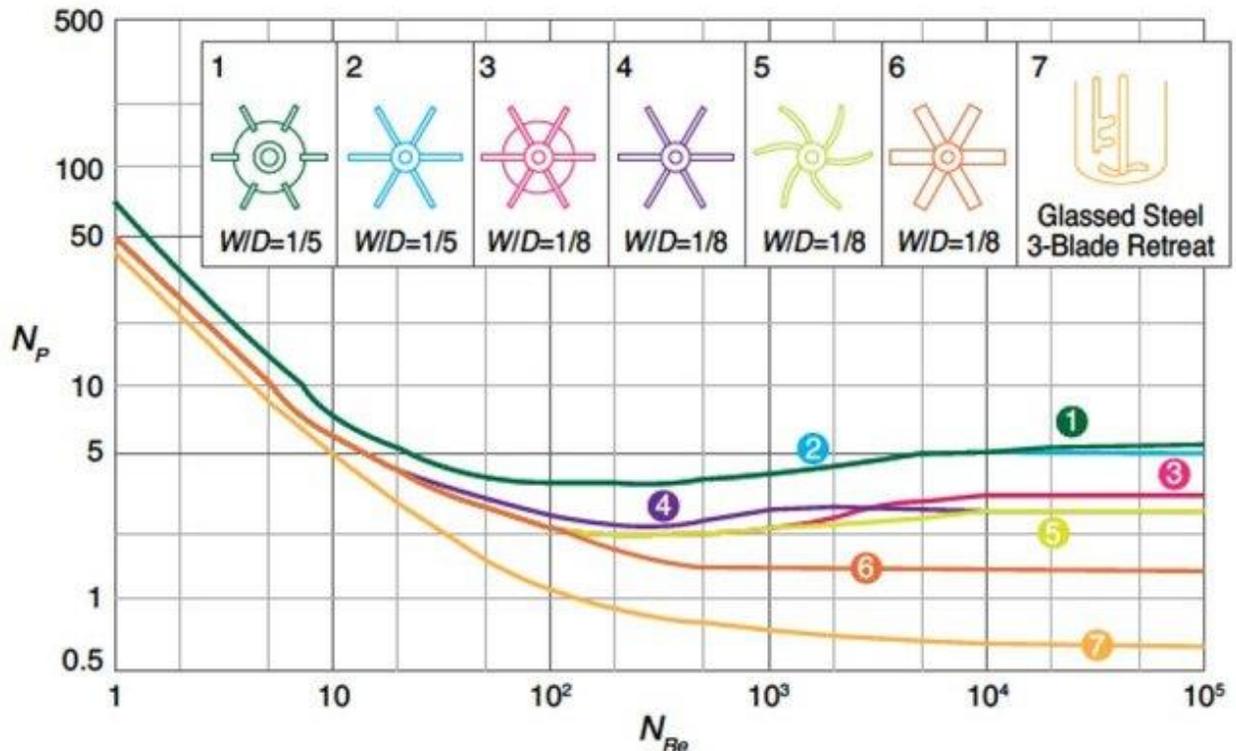
Variáveis que influenciam no valor da potência estão relacionadas à geometria do sistema (como geometria dos impelidores, tanque, posição do eixo e chicanas), às propriedades dos fluidos envolvidos (como densidade e viscosidade) e às condições de operação (como a velocidade de agitação). Uma relação matemática para determinar a potência requerida pelo motor pode ser obtida através do teorema dos Pi de Buckingham, que resulta na Equação (1) (DE SOUSA, 2007; ROSA, 2017).

$$N_p = \frac{P}{\rho N^3 D^5} \quad (1)$$

Onde,  $N_p$  é um adimensional característico da geometria do sistema chamado número de potência,  $P$  é a potência transmitida para o fluido,  $\rho$  é a densidade da mistura,  $N$  é a velocidade de agitação e  $D$  é o diâmetro do impelidor.

O número de potência pode ser interpretado como a razão entre a potência entregue pelo motor e a energia cinética efetiva. Este adimensional é obtido através de curvas em função do número de Reynolds para diferentes tipos de impelidores e proporções geométricas, como mostrado na Figura 21.

Figura 21 - Número de potência como uma função do número de Reynolds para diferentes impelidores.



Fonte: PRETORIUS et al., 2015

Observa-se que para regimes turbulentos  $N_p$  pode ser considerado constante e deixa de ser função da viscosidade do fluido. Para regimes laminares não são indicados o uso dos impelidores do tipo turbina, visto que não oferecem condições suficientes de mistura.

Para determinado tipo de turbina,  $N_p$  varia proporcionalmente com relações geométricas do impelidor, esse adimensional varia consideravelmente com a quantidade e largura de chicanas, mas a distância entre o impelidor e o fundo do tanque não provocam um efeito significativo (GEANKOPOLIS, 1983; PAUL; ATIEMO-OBENG; KRESTA, 2004).

Tabelas e curvas com os valores típicos para cada impelidor podem ser encontradas na literatura para tanques que se encaixam nas relações geométricas consideradas padrão. Valores

típicos de  $N_p$  para turbinas de Rushton variam entre 4,8 e 6,3, enquanto para impelidores de pás inclinadas variam entre 1,2 e 1,3 (DE SOUSA, 2007).

Furukawa et al. (2012) lista correlações complexas para os principais tipos de impelidores, onde  $N_p$  é estimado para diferentes configurações de chicana, geometria do tanque, geometria do impelidor, fator de atrito, velocidade de agitação, número de Reynolds, torque no eixo do impelidor, densidade e viscosidade.

De acordo com Ascanio et al. (2004), metodologias para medição da potência utilizada pelo motor são mal documentadas e apresentadas de forma vaga na literatura. De acordo com este autor, as técnicas de medição de potência são divididas em quatro categorias: Elétrica, calorimétrica, torque reativo e tensão.

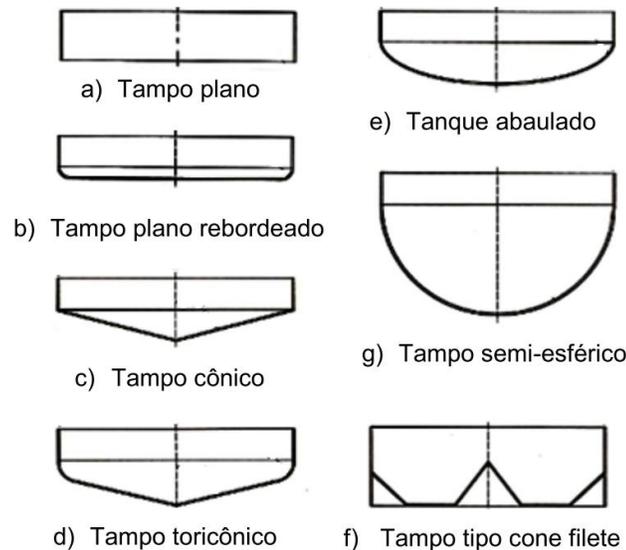
As técnicas elétricas são amplamente utilizadas em larga escala pela sua simplicidade, mas devem ser usadas com atenção em escalas menores devido às perdas de energia por atrito. As técnicas calorimétricas exigem uma configuração de aparelhos e relações matemáticas mais complexas, porém fornece resultados de alta precisão.

Técnicas que usam dinamômetros e torquímetros mostraram-se flexíveis, apresentando resultados precisos para uma faixa ampla de medições. O uso de transistores de tensão mostrou-se vantajoso em sistemas com múltiplos impelidores, porém, requer uma adição considerável de periféricos de montagens complicadas, como instrumentação e um circuito adicional para coleta do sinal.

### **3.4.2. Tanques**

Os tanques tem a função de conter as substâncias da mistura. Os mais usados em processos químicos são os cilíndricos verticais de tampo plano ou arredondado, exemplos de diferentes projetos para o tampo (ou fundo) de um tanque de agitação são mostrados na Figura 22 (DE SOUSA, 2007; PAUL; ATIEMO-OBENG; KRESTA, 2004; RIBEIRO, 2012).

Figura 22 - Diferentes projetos para tampos de tanque de agitação.



Fonte: SOUSA, P. 2007.

O tipo de tampo a ser utilizado depende das características do fluido e do processo, o tampo plano, por exemplo, não é recomendado para se utilizar com suspensão de sólidos, já que as partículas tendem a se acumular nos cantos, em compensação, são indicados para tanques muito grandes, como os de armazenamento de óleo.

Os tampos arredondados são preferíveis para maximizar a qualidade da suspensão de sólidos e apresentam excelente resistência mecânica. São utilizados em tanques que trabalhem sobre condições especiais de pressão (DE SOUSA, 2007; PAUL; ATIEMO-OBENG; KRESTA, 2004).

### 3.4.3. Encamisamento

O encamisamento tem a função de controlar a temperatura da mistura. Utilizado principalmente em misturas reacionais onde a troca de calor com as paredes pode fornecer a energia necessária para iniciar-se uma reação e manter a mesma operando a uma temperatura ótima.

No caso de reações exotérmicas, a troca de calor promovida com as paredes encamisadas serve para retirar calor do sistema. Isto é essencial para garantir a segurança do processo e evitar descontroles térmicos.

Para que aconteça a troca térmica, um fluido escoar por dentro da “camisa” uma dada massa, vazão e temperatura, de forma que as condições de processo sejam atendidas (PAUL; ATIEMO-OBENG; KRESTA, 2004; RIBEIRO, 2012). Outra estratégia para troca de calor com a mistura é através de serpentinas posicionadas de forma estratégica no tanque, de tal forma que atuem não só como trocadores de calor mas também como chicanas (PAUL; ATIEMO-OBENG; KRESTA, 2004).

#### **3.4.4. Chicanas**

As chicanas têm a função de evitar a formação de vórtices. A presença deste equipamento favorece os movimentos radiais e axiais do fluido aumentando as taxas de transferência e a qualidade da mistura. Em compensação estes aparelhos aumentam o arraste e a potência requerida pelo agitador.

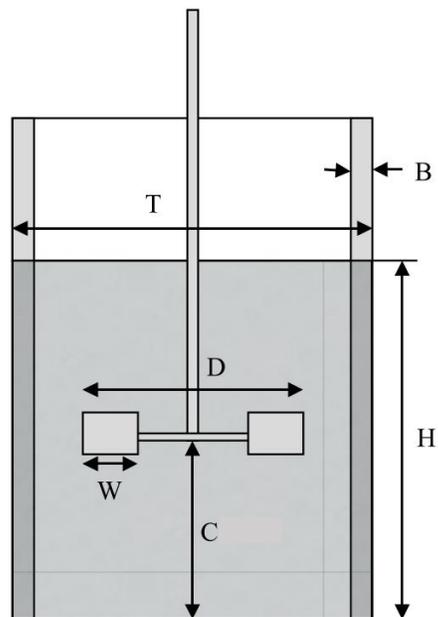
A configuração mais comum é composta por quatro placas planas verticais metálicas com altura semelhante à seção reta da parede do tanque e comprimento variando entre 8 e 10 % do diâmetro do tanque. Estas placas são posicionadas de forma equidistante no interior do tanque e próximas e perpendiculares às paredes.

Para fluidos muito viscosos, podem apresentar menores comprimento para misturas altamente viscosas. No caso da formação de pontos estagnados é indicado que se deixe um pequeno espaço entre a parede e a chicana, evitando a estagnação. Este equipamento pode ser dispensado em sistemas com escoamento laminar ou onde ocorram incrustações frequentes (DE SOUSA, 2007; PAUL; ATIEMO-OBENG; KRESTA, 2004; RIBEIRO, 2012).

#### **3.4.5. Relações geométricas**

As principais dimensões para um tanque mecanicamente agitado estão dispostas na Figura 23, onde  $T$  é o diâmetro do tanque,  $D$  é o diâmetro do impelidor,  $W$  é a largura da pá do impelidor,  $C$  é o espaço entre o impelidor e o fundo do tanque,  $H$  é a altura do nível de líquido e  $B$  é a largura da chicana.

Figura 23 - Principais dimensões de um tanque agitado.



Fonte: Adaptado de RIBEIRO, 2012.

Relações geométricas entre as dimensões citadas a cima consideradas padrão são as seguintes (GEANKOPOLIS, 1983; MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993; RIBEIRO, 2012):

- $D/T = 1/3$ ;
- $H/T = 1$ ;
- $C/T = 1/3$ ;
- $B/T = 1/12$ ;
- $W/D = 1/5$ .

Outras relações devem ser consideradas dependendo do tipo de impelidor utilizado, como a razão entre o tamanho do disco e das pás em uma turbina de Rushton ou a espessura e inclinação das pás em turbinas de pás inclinadas.

A quantidade de chicanas costuma ser quatro e o número de lâminas do impelidor varia entre três e dezesseis, sendo mais comum o uso de 4 ou 6 lâminas, a depender do tipo de impelidor. Estas relações são padrões empíricos e servem de base para várias correlações encontradas da literatura, porém, estes sistemas são adaptáveis e devem ser customizados para as necessidades de cada processo (GEANKOPOLIS, 1983; MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993; RIBEIRO, 2012).

### 3.5. Sistemas com misturas em tanques mecanicamente agitados

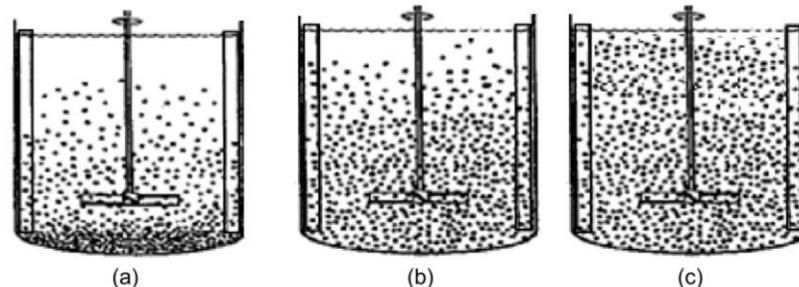
#### 3.5.1. Sistemas com suspensão de partículas sólidas

A agitação em sistemas com líquidos e sólidos pode ser utilizada para obtenção de misturas homogêneas, dissolução, cristalização, lixiviação, dispersão de sólidos, precipitação, polimerização, adsorção e dessorção.

Nestes sistemas a fase líquida é a fase contínua e os sólidos a fase descontínua, ou seja, as partículas estão separadas e são mantidas em movimento pelo fluido que escoar através delas. Uma das principais funções da agitação nestes sistemas é levantar os sólidos para que toda sua área superficial fique exposta para transferência de massa ou para uma reação (DE SOUSA, 2007; KASAT; PANDIT, 2008; MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

Existem diferentes níveis de suspensão de sólidos em um líquido, compreender em qual nível de suspensão o sistema se encaixa é importante no projeto e no escalonamento de uma planta, os diferentes graus de suspensão ilustrados pela Figura 24 (DE SOUSA, 2007; KASAT; PANDIT, 2008; MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993; PAUL; ATIEMO-OBENG; KRESTA, 2004).

Figura 24 - Estados de suspensão. (a) Parcial; (b) Completa; (c) Uniforme



Fonte: HEMRAJANI; TATTERSON; 2004 apud. DE SOUSA, 2007.

**Suspensão parcial:** Parte dos sólidos está suspensa, porém alguns pontos do tanque, como fundo e periferias, possuem partículas estagnadas ou que só se movem no fundo, estas partículas no fundo possuem uma transferência de massa baixa e podem afetar o desempenho da unidade. Esta condição pode ser permitida em tanques de alimentação, desde que os sólidos não se aglomerem e cresçam, ou na dissolução de sólidos muito solúveis.

**Suspensão completa:** Todas partículas estão em suspensão e nenhuma permanece no fundo por mais de 2 segundos. Nesta condição é comum a observação de um gradiente de concentração e que a região no topo do nível do líquido não apresente sólidos.

Este ponto é de especial importância, o gradiente de concentração de sólidos neste ponto tem pouco efeito sobre o desempenho de uma unidade de dissolução ou em um reator químico e o coeficiente de transferência de massa crescerá pouco com o aumento da velocidade de agitação. Este estado de agitação é considerado satisfatório para maioria dos casos e é o utilizado na maioria das correlações que tentam prever o comportamento de suspensões.

**Suspensão uniforme:** Os sólidos estão bem distribuídos por todo volume de líquido, um grau de uniformidade na concentração de sólidos de 95 % é usualmente considerado suficiente para se considerar a suspensão uniforme. De acordo com Van der Westhuizen e Deglon (2007), para que um alto grau de homogeneidade da suspensão seja alcançado é necessária uma velocidade de agitação 50% maior do que a velocidade necessária para uma suspensão completa.

A distribuição de sólidos em tanques agitados não é de fácil determinação e as técnicas presentes na literatura ou fornecem dados locais quantitativamente acurados, ou observações gerais semiquantitativas. Entre estas técnicas encontram-se observações visuais, o uso de sondas de condutividade, de sondas óticas, tomografia e amostragem (PAUL; ATIEMO-OBENG; KRESTA, 2004).

Um parâmetro de destaque é a velocidade mínima de agitação em que se atinge a suspensão completa, chamado velocidade mínima de suspensão ou de velocidade crítica ( $N_{js}$ ). Operar abaixo dessa velocidade pode implicar numa transferência de massa insuficiente e acima dessa velocidade pode significar desperdícios no consumo energético da operação.

Fatores que influenciam na velocidade mínima de suspensão são as propriedades físicas do líquido e do sólido, a concentração de sólidos e a geometria do tanque e do impelidor usados. Este parâmetro é utilizado como um dos principais critérios para projetos com suspensão de sólidos (DE SOUSA, 2007; KASAT; PANDIT, 2008; MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

A velocidade mínima de suspensão pode ser obtida experimentalmente de diversas maneiras. A observação visual é a mais comum e utiliza do critério de Zwietering. Este critério

determina que  $N_{js}$  será atingida quando nenhum sólido permanecer no fundo do tanque por mais de dois segundos. Este critério pode ser adaptado a depender do sistema.

Esta técnica tem aplicação limitada aos vasos transparentes e é a mais recomendada para escalas laboratoriais. Outras técnicas são mais complexas e usam instrumentos como medidor de vazão ultrassônico de doppler e condutivímetros com sonda (KASAT; PANDIT, 2008; PAUL; ATIEMO-OBENG; KRESTA, 2004).

A velocidade mínima de suspensão também pode ser prevista pela correlação empírica desenvolvida por Zwietering (1958) a partir de análises dimensionais e expressa pela Equação (2).

$$N_{js} = Sv^{0,1}d_p^{0,2}(g\Delta\rho/\rho_l)^{0,45}X^{0,13}D^{-0,85} \quad (2)$$

Onde, S é uma constante adimensional que leva em conta o tipo de impelidor e as relações geométricas do sistema,  $v$  é a viscosidade cinemática,  $d_p$  é o diâmetro da partícula,  $g$  é a aceleração da gravidade,  $\Delta\rho$  é a diferença de densidade entre o sólido e o líquido,  $\rho_l$  é a densidade do líquido, X é a razão entre massa de sólido e massa de líquido e D é o diâmetro do impelidor. Esta correlação serve de base para inúmeras outras que seguiram depois (KASAT; PANDIT, 2008; MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993; ZWIETERING, 1958).

Uma correlação (Equação (3)) para estimar a constante adimensional S da correlação de Zwietering foi proposta por Devarajulu et al. (2016).

$$S = \left[ a \left( \frac{C}{T} \right)^b \left( \frac{H}{T} \right)^c \right] \quad (3)$$

Onde, S é a constante geométrica da correlação de Zwietering, C é a distância, entre impelidor e fundo do tanque, H é o nível da fase líquida, T é o diâmetro do tanque e a, b e c são os parâmetros empíricos. Valores para a, b e c para tipos comuns de impelidores estão na Tabela 2.

Um fenômeno que ocorre em sistemas com suspensão de sólidos finos mal agitados é o da formação de cavernas. Caracterizado pela formação de uma zona próxima ao impelidor de agitação intensa e de uma zona estagnada próxima às paredes.

Tabela 2 - Valores para os parâmetros da correlação para a constante da correlação de Zwietering.

<b>Tipo de Impelidor</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>
Turbina de Rushton	8.54	0.218	-0.248
Pás retas	13.98	0.639	-0.055
Pás Inclínadas	10.42	0.455	-0.107
Hélice	12.53	0.306	-0.120

Fonte: Adaptado de DEVARAJULU; LOGANATHAN, 2016.

Na zona estagnada, a falta de agitação não permite que ocorra a mistura e dificulta a transferência de massa e de calor. Assim como também não ocorre troca entre a zona em movimento e a zona estagnada. Esta situação deve ser evitada para melhor desempenho da unidade (KAMINOYAMA, 2014).

Tanques agitados são utilizados para suspensão de sólidos que naturalmente afundam ou flutuam. Para sólidos que afundam é mais propício o uso de impelidores que promovam um escoamento axial e quando a transferência de massa é essencial pode-se buscar um nível de suspensão uniforme.

Pontos a serem considerados em projetos de mistura entre sólidos e líquidos envolvem definição do modo de operação do processo (batelada, semi-batelada ou contínuo), das fases presentes durante o processo, a presença de reação entre as fases, as propriedades físicas dos componentes presentes, o nível de suspensão dos sólidos, a velocidade mínima de suspensão, a resposta do sistema à variação de temperatura, a influência da geometria dos equipamentos envolvidos e o material dos equipamentos presentes (PAUL; ATIEMO-OBENG; KRESTA, 2004).

### **3.5.2. Sistemas com líquidos imiscíveis**

Sistema com líquidos imiscíveis é um sistema em que dois ou mais líquidos insolúveis entre si estão presentes formando fases distintas. Estas fases são designadas fase dispersa e fase contínua. A fase dispersa apresenta menor volume em relação à fase contínua, também é comum que estes sistemas englobem outros líquidos, sólidos e gases.

A mistura entre líquidos imiscíveis frequentemente ocorre entre uma fase aquosa e uma fase orgânica. A agitação tem um papel relevante nesses sistemas já que a magnitude e a direção do escoamento afetam a distribuição e uniformidade das gotas no tanque. Escoamentos turbulentos

favorecem a quebra das gotas, fenômeno chamado de dispersão, enquanto escoamentos laminares favorecem a união das gotas, fenômeno chamado de coalescência (AFSHAR GHOTLI et al., 2013; PAUL; ATIEMO-OBENG; KRESTA, 2004).

A dispersão ocorre quando há quebra das bolhas da fase dispersa. Essa quebra acontece quando as forças mecânicas do fluido da fase contínua são maiores do que a tensão superficial e do que a força da viscosidade interna da gota do fluido da fase dispersa, à medida que essas forças “lutam” entre si, a bolha se deforma e se estica até um ponto crítico de quebra.

A coalescência é a combinação de duas ou mais bolhas em uma única bolha, isto ocorre em duas etapas, primeiro acontece a colisão entre as bolhas, que depende da frequência de colisão em função da velocidade de agitação e da fração volumétrica da fase dispersa, e em seguida acontece a drenagem da película interfacial, onde o filme é esmagado até uma espessura crítica, que depende da magnitude e da duração com que as forças do fluido da fase contínua agem sobre as bolhas (PAUL; ATIEMO-OBENG; KRESTA, 2004).

Um dos principais parâmetros em sistemas com líquidos imiscíveis é a distribuição do tamanho das gotas, por conveniência, é preferível o uso de um diâmetro de gota médio à determinação de um perfil de distribuição completo. O diâmetro médio da superfície, ou diâmetro médio de Sauter, é um fator significativo em sistemas em que a área interfacial controla a transferência de massa e a taxa de reação química.

Técnicas experimentais para determinar a distribuição de tamanho das gotas podem ser divididas em medições *in situ* e de amostragem, entre estas técnicas encontram-se a análise por microscópio, difração laser e métodos com sonda de vídeo. Relações para determinação desses parâmetros são baseadas em análises estatísticas de distribuição (AFSHAR GHOTLI et al., 2013; PAUL; ATIEMO-OBENG; KRESTA, 2004).

A velocidade mínima para agitação de líquidos imiscíveis é definida como a velocidade em que a fase dispersa torna-se completamente unificada com a fase contínua. Experimentos para determinação deste parâmetro são feitos através de observações visuais.

Apesar da desvantagem de depender do viés do observador e da dificuldade de visualizar este ponto quando a fase dispersa é a fase mais densa, estudos de Godfrey et al. (1984, apud.

AFSHAR GHOTLI et al., 2013) mostram boa reprodutibilidade. Outro método de determinação envolve o uso de condutivímetros.

Uma série de correlações para prever a velocidade mínima de agitação foram desenvolvidas. A correlação de Skelland e Seksaria (1978) foi tomada como padrão por permitir a aplicação em diferentes tipos de impelidores e considerar a presença de chicanas. Esta correlação empírica está disposta na Equação (4) (AFSHAR GHOTLI et al., 2013).

$$N_{min} = C_0 D^{\alpha_0} \mu_c^{1/9} \mu_d^{-1/9} \sigma^{0,3} \Delta\rho^{0,25} \quad (4)$$

Onde,  $N_{min}$  é a velocidade mínima de agitação,  $C_0$  e  $\alpha_0$  são constantes que dependem do tipo e da posição do impelidor,  $\mu_c$  é a viscosidade da fase contínua,  $\mu_d$  é a viscosidade da fase dispersa,  $\sigma$  é a tensão interfacial e  $\Delta\rho$  é a diferença de densidade entre os fluidos (SKELLAND; SEKSARIA, 1978).

Exemplos de operações com agitação e mistura de sistemas com líquidos imiscíveis são extração, alquilação, polimerização suspensa e emulsificação. Estas operações são aplicadas em indústrias como a do petróleo, química, farmacêutica, cosméticos, alimentos e mineração.

A mistura destes sistemas em tanques agitados é obtida com o uso de impelidores do tipo turbina que provoquem um aumento na área interfacial da fase dispersa e conseqüentemente aumentem as taxas de transferência de massa e de reação.

O tipo de turbina a ser utilizada depende das características dos fluidos presentes e do escoamento desejado, sendo preferível condições de alto cisalhamento. A turbina de disco com pás retas (turbina de Rushton) é a mais utilizada nos trabalhos experimentais devido ao escoamento radial com alta turbulência que pode proporcionar (AFSHAR GHOTLI et al., 2013; PAUL; ATIEMO-OBENG; KRESTA, 2004).

### 3.5.3. Sistemas reacionais

Sistemas reacionais estão interligados às operações de agitação e mistura, estas operações alteram a forma com que os reagentes colidem no sistema o que afeta o andamento da reação. A relação entre o tempo característico de mistura e tempo de reação é de grande importância para determinar o fenômeno limitante da operação.

Se uma reação vagarosa acontece em um sistema com taxa de mistura alta, sabe-se que a operação está sendo controlada pela taxa de reação, e a mistura não se mostra como um problema, porém, em um sistema onde a taxa de reação é mais rápida que a taxa local de mistura, a taxa de mistura passa a controlar o processo, o que pode disfarçar a taxa real da reação. Uma relação entre estas taxas é dada pelo número de Damkoehler (Equação (5)).

$$Da_M = \frac{\tau_M}{\tau_R} \quad (5)$$

Onde,  $Da_M$  é o número de Damkoehler,  $\tau_M$  é o tempo característico de mistura e  $\tau_R$  é o tempo de reação. Quanto maior o valor de  $Da_M$  maior o controle da taxa de mistura sobre o sistema. Aproximações do valor deste parâmetro podem ser obtidos através de estimativas para a taxa de mistura encontradas na literatura para diferentes configurações de reatores e de estimativas da ordem de grandeza da taxa de reação e podem ser úteis para se determinar se a taxa de mistura é crítica ou não para o sistema reacional.

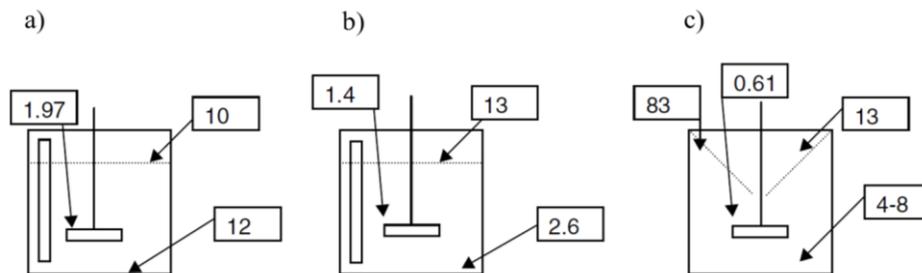
Sistemas com reações rápidas sobre baixas taxas de mistura podem resultar no aparecimento de locais com alto acúmulo de reagentes o que pode favorecer reações paralelas indesejáveis e instabilidades como picos de temperatura repentinos para reações exotérmicas (PAUL; ATIEMO-OBENG; KRESTA, 2004).

Sistemas reativos sobre agitação mecânica operando em semi-batelada (também chamado batelada alimentada ou semi-contínuo) são frequentes nas indústrias de química fina e farmacêutica tanto para reações homogêneas, quanto heterogêneas, e apresentam boa flexibilidade em plantas que trabalham com configurações multiproduto e multipropósito, e podem ser facilmente reconfiguradas para sínteses químicas com múltiplas etapas em série. Em processos semi-batelada a taxa de mistura é ainda mais importante na determinação do rendimento da reação, visto que as taxas de reação costumam ser mais rápidas nesses processos. Vantagens de operar em semi-batelada incluem o alto rendimento dos produtos desejados, alta conversão de reagentes, controle das cargas adicionadas, produtividade e flexibilidade (PAUL; ATIEMO-OBENG; KRESTA, 2004).

A posição de adição do reagente é de extrema importância para favorecer a seletividade, em um tanque agitado existe a formação de gradientes de turbulência, de concentração e temperatura que podem interferir no andamento da reação e impactar no rendimento da mesma.

Um estudo realizado por Nienow e Inoue (1993, apud. PAUL; ATIEMO-OBENG; KRESTA, 2004) mostra que a adição de reagentes em regiões mais turbulentas, como próximo às pás do impelidor, favorecem a produção do produto desejado, enquanto regiões de pouca mistura, como o fundo e a superfície do fluido, favorecem subprodutos, um resumo deste estudo é mostrado na Figura 25.

Figura 25 - Porcentagem de reagente que formou subprodutos em diferentes regiões de adição de reagente. a) Impelidor radial com chicana; b) Impelidor axial com chicana; c) Impelidor axial sem chicana.



Fonte: Adaptado de PAUL; ATIEMO-OBENG; KRESTA, 2004.

A complexidade de problemas com sistemas reacionais e agitação aumenta com a introdução de novas fases devido à interação dos processos de reação e transferência de massa, esta se apresenta como mais um fator controlador da operação, reações heterogêneas rápidas podem ser limitadas pelas taxas de transferência de massa.

Em reações líquido-líquido a transferência de massa pode acontecer da fase contínua para a dispersa ou vice-versa, formas de aumentar a reatividade nesses casos incluem a adição de um terceiro solvente que aumente a solubilidade das fases entre si, aumento da área interfacial através de mistura intensa ou destilação do solvente mais volátil.

Em reações líquido-sólido, reações muito lentas na fase líquida não são afetadas pela transferência de massa na película em torno das partículas sólidas e a operação de mistura se necessária apenas para suspender os sólidos.

Os sólidos em sistemas reativos podem ser um reagente que dissolve, um produto que precipita, um adsorvente ou resinas iônicas. No caso de reagentes sólidos que se dissolvem ao decorrer da reação, o tamanho das partículas sólidas são um fator determinante da taxa de reação e seletividade e sua geometria impacta nos resultados finais da reação. No caso da formação de

produtos sólidos precipitantes a intensidade de mistura impacta no tamanho dos sólidos formados (PAUL; ATIEMO-OBENG; KRESTA, 2004).

Em processos de química fina, como a produção de feromônios sintéticos, os produtos finais são sensíveis às alterações em operações críticas, como agitação e mistura. Nesta indústria é comum o uso de equipamentos multipropósito, onde várias operações, como reação, extração e cristalização, ocorrem no mesmo tanque, o projeto para equipamentos passa então a ter um foco em flexibilidade e buscar por geometrias e condições operacionais que favoreçam múltiplas operações de forma dinâmica sendo preferíveis operações em batelada e semi-batelada (PAUL; ATIEMO-OBENG; KRESTA, 2004).

### **3.6. Fluidodinâmica computacional**

Versteeg e Malalasekera (2007) definem a fluidodinâmica computacional, ou CFD (do inglês *Computational Fluid Dynamics*), como a análise de sistemas envolvendo o escoamento de um fluido, a transferência de calor e fenômenos associados, como reações químicas, por meios de simulações computacionais.

Exemplos de aplicações de CFD vão desde a simulação da aerodinâmica de veículos, hidrodinâmica de navios e processos de mistura e separação, até o estudo do fluxo sanguíneo intravenoso, hidrologia para escoamentos oceânicos e previsões meteorológicas.

Programas de CFD são construídos em torno de algoritmos numéricos que buscam solucionar as equações de conservação e transferência de quantidade de momento, energia térmica e massa. Os programas de CFD apresentam três elementos fundamentais: Um pré-processador, um solucionador e um pós-processador (VERSTEEG; MALALASEKERA, 2007).

No pré-processador o usuário fornece os dados de entrada para o programa, definindo parâmetros da natureza física do fenômeno a ser analisado. É nesta etapa que se determina a geometria da região de interesse (o domínio computacional), gera-se a malha computacional (subdivisão do domínio em vários elementos de menor volume, chamados de células), selecionam-se os fenômenos físicos e químicos que precisam ser modelados, define-se as propriedades dos fluidos envolvidos e especificam-se as condições de contorno que envolvem o domínio.

A solução para um problema de transporte é definida em nódulos dentro de cada célula. A precisão de uma solução de um problema de CFD é dependente do número de células existentes na

malha. De forma geral, quanto maior o número de células, mais precisa se torna a solução. Porém, malhas refinadas (com maior número de células) aumentam os custos computacionais, exigindo computadores mais robustos e um maior tempo de cálculo (VERSTEEG; MALALASEKERA, 2007).

No solucionador o usuário escolhe as técnicas de solução numérica responsáveis por solucionar as equações de transporte. A técnica mais amplamente utilizada é a do método dos volumes finitos. De forma geral o algoritmo numérico é composto pelos seguintes processos: integração das equações governantes do escoamento do fluido em todas as células do domínio, discretização (conversão das equações integrais resultantes em um sistema de equações algébricas e solução das equações algébricas através de um método iterativo).

A conservação de uma variável de transporte genérica  $\phi$ , dentro de um volume de controle (uma célula), pode ser expresso através de um balanço em torno deste volume, como exposto em palavras pela Equação (6) e matematicamente pela Equação (7).

$$\left[ \begin{array}{c} \text{Taxa de} \\ \text{acúmulo} \\ \text{de } \phi \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{c} \text{Taxa de} \\ \text{variação de } \phi \\ \text{devido à convecção} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{c} \text{Taxa de} \\ \text{variação de } \phi \\ \text{devido à difusão} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{c} \text{Taxa de} \\ \text{criação} \\ \text{de } \phi \end{array} \right] \quad (6)$$

$$\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} + \text{div}(\rho\phi\mathbf{u}) = \text{div}(\Gamma_{\phi} \text{grad } \phi) + S_{\phi} \quad (7)$$

Onde  $\rho$  é a densidade,  $\phi$  é a variável de transporte,  $t$  é o tempo,  $\mathbf{u}$  é o campo vetorial da velocidade,  $\Gamma_{\phi}$  é o termo de difusividade (como viscosidade ou difusividade térmica) e  $S_{\phi}$  é o termo de criação, também chamado de termo de geração ou termo fonte. Esta equação é comumente chamada de equação do transporte.

Programas de CFD possuem técnicas de discretização especializados no tratamento e resolução de cada um dos termos da equação de transporte. Por se tratar de problemas fisicamente complexos com equações não-lineares soluções iterativas são aplicadas. Alguns procedimentos populares para solução iterativa desses problemas são o SIMPLE, PISO e COUPLED (VERSTEEG; MALALASEKERA, 2007).

No pós-processador o usuário tem a possibilidade de visualizar os resultados gerados pelo solucionador. Com o crescimento da popularidade dos CFD houve um impressionante aumento das capacidades gráficas destes programas. Os principais pacotes de CFD incluem ferramentas gráficas como visualização tridimensional da geometria e da malha do domínio, gráficos vetoriais, plotagem das linhas de perfil, gráficos de superfície 2D e 3D e rastreamento de partículas (VERSTEEG; MALALASEKERA, 2007).

### **3.6.1. Modelagem do escoamento rotacional**

A modelagem e simulação em CFD de tanques agitados apresenta particularidades como o escoamento ser promovido por um domínio rotacional, gradientes intensos de velocidade e pressão provocados pelo impelidor, presença de turbilhonamentos e formação de vórtice.

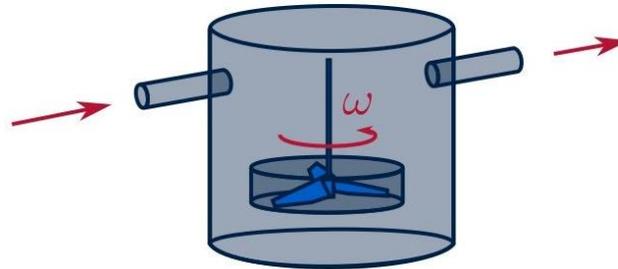
Para simulação de um impelidor em movimento rotacional três técnicas de modelagem se destacam: *Single Reference Frame* (SRF), *Multiple Reference Frame* (MRF) e malhas deslizantes (PAUL; ATIEMO-OBENG; KRESTA, 2004).

O modelo SRF utiliza um quadro de referência que rotaciona junto com o impelidor. Desta forma, para a maioria dos casos, o escoamento resultante é estacionário, o que economiza o custo computacional.

Na equação de conservação de quantidade de momento para este modelo dois termos fontes aparecem (um referente à velocidade da força centrífuga e outra devido ao efeito Coriolis) e a equação é solucionada para a velocidade relativa do quadro de referência. Uma grande desvantagem deste modelo é a incompatibilidade com geometrias mais complexas, não sendo possível assimilar tanques com chicanas ou com entradas e saídas (ANSYS INC, 2020; PAUL; ATIEMO-OBENG; KRESTA, 2004).

O MRF é um modelo que parte do SRF e que permite a solução de problemas com escoamento rotacional em geometrias mais complexas. Neste modelo, um domínio de referência rotacional, encontra-se interior a um domínio estacionário (Figura 26). As velocidades no domínio rotacional são solucionadas como no SRF e no domínio estacionário são solucionados para uma velocidade absoluta (não mais relativa), partindo do campo de velocidade que é gerado pelo domínio rotacional (PAUL; ATIEMO-OBENG; KRESTA, 2004).

Figura 26 - Exemplo de uma geometria com domínios para o modelo MRF.



Fonte: FLUID MECHANICS 101. Disponível em [https://youtu.be/oa-xcE0\\_0UY](https://youtu.be/oa-xcE0_0UY). Acessado em 2020.

A técnica de malhas deslizantes é a mais robusta destas três técnicas e é utilizada para resolução de problemas transientes. Neste modelo a malha rotacional desloca-se fisicamente em relação à malha estacionária a cada passo de tempo. As soluções obtidas tendem a ser mais precisas, porém este modelo exige um maior esforço computacional (PAUL; ATIEMO-OBENG; KRESTA, 2004).

Tradicionalmente, o MRF é o modelo mais utilizado para lidar com tanques agitados em regime estacionário, enquanto o de malhas deslizantes é mais utilizado para problemas em regime transiente. Devido ao grande esforço computacional requerido pelas malhas deslizantes, o MRF tem se destacado e sendo utilizado também em simulações transientes sem perda considerável na precisão dos resultados (LANE, 2017; PUKKELLA et al., 2019).

### 3.6.2. Modelos de turbulência para tanques agitados

A equação Reynolds-Averaged Navier-Stokes (RANS) em conjunto com a hipótese de Boussinesq é tradicionalmente utilizada para descrever a turbulência nestes tipos de problema. O modelo de turbulência  $k-\epsilon$  é o mais popular dos modelos para solucionar a equação RANS. É um modelo já estabelecido e com baixo custo computacional, mas que gera resultados imprecisos para escoamentos rotacionais e escoamentos onde a interação entre o fluido e as paredes são significantes, como é o caso da maioria dos tanques agitados (LANE, 2017).

Outro modelo bastante estabelecido é o modelo de turbulência  $k-\omega$ , este modelo consegue prever com acurácia satisfatória gradientes de pressão adversos localizados na proximidade das camadas limites e o comportamento de escoamentos radiais onde a interação com as paredes é

significativa. Por outro lado, este modelo é muito sensível aos valores da energia cinética turbulenta e da taxa específica de dissipação na corrente livre, tornando a solução do modelo instável (ANSYS INC, 2020).

Uma adaptação do modelo  $k-\omega$ , o modelo de turbulência  $k-\omega$  com transporte da tensão de cisalhamento (SST  $k-\omega$ ), foi desenvolvida através da combinação de elementos das equações  $k-\epsilon$  e  $k-\omega$ . Este novo modelo é mais estável e mais preciso quando deseja-se considerar a interação com as paredes e possui aplicação em uma maior faixa de classes de escoamentos, incluindo escoamentos rotacionais (ANSYS INC, 2020).

O modelo SST  $k-\omega$  tem sido aplicado em simulações de tanques mecanicamente agitados como alternativa ao modelo  $k-\epsilon$  e tem apresentado resultados satisfatórios. Estudos comparativos entre estes modelos indicam o modelo SST  $k-\omega$  como mais acurado tanto para impelidores com fluxo radial, quanto axial (LANE, 2017).

### **3.6.3. Modelos multifásicos para suspensão de sólidos**

Nas simulações de CFD os modelos multifásicos com presença de sólidos são descritos por três abordagens: a Lagrangiana, a Euleriana e o modelo de mistura. Na abordagem Lagrangiana a fase líquida é tratada como um meio contínuo e a fase sólida como uma fase dispersa neste meio contínuo.

Na abordagem Euleriana os fluidos presentes são tratados como meios interpenetrantes com equações independentes sendo resolvidas para cada uma das fases. O modelo de mistura se apresenta como uma alternativa simplificada para o modelo Euleriano (ANSYS INC, 2020; OCHIENG; ONYANGO, 2010).

A abordagem Lagrangiana prevê melhor a trajetória das partículas da fase dispersa em um tanque quando comparada à abordagem Euleriana. Este método é desaconselhável para sistemas que apresentam fração volumétrica de sólidos acima de 10%. Com o aumento da carga de sólidos a interação entre as fases passa a ser mais significativa e esta interação não é levada em conta pelo modelo, além disso, o custo computacional cresce para cada partícula adicionada (ANSYS INC, 2020; OCHIENG; ONYANGO, 2010).

A abordagem Euleriana permite modelar fases distintas, mas que interagem entre si. O número de fases secundárias que podem ser agregadas é limitado apenas pela memória

computacional e comportamento de convergência. Neste modelo a fase sólida é modelada como um fluido granular, uma única pressão é compartilhada por todas as fases e os balanços de massa e de quantidade de momento são resolvidos para cada uma das fases.

O modelo Euleriano não leva em consideração a distribuição de tamanho das partículas, isto implica em resultados não satisfatórios para estudos focados na concentração de sólidos ao longo da geometria do tanque (ANSYS INC, 2020; OCHIENG; ONYANGO, 2010).

O modelo de mistura é um modelo multifásico simplificado que permite a modelagem de fases granulares e que pode ser utilizado como um substituto para o modelo Euleriano. Resultados são satisfatórios para alguns casos específicos (por exemplo, operações como sedimentação e separação por ciclone), quando o sistema mais complexo não é realizável ou quando não há dados para as propriedades de interação entre as fases.

Este modelo possui uma série de limitações que devem ser levadas em conta, como, por exemplo, incompatibilidade com solucionadores baseados em pressão, com fluxos periódicos e com a formulação relativa da velocidade ao se usar o modelo MRF (ANSYS INC, 2020).

## 4. Metodologia

### 4.1. Determinação do perfil de temperatura em função do tempo

As reações envolvidas no processo são exotérmicas e apresentam picos de aumento na temperatura na inicialização da reação, esta variação rápida de temperatura pode ser perigosa se não controlada e monitorada devidamente.

A temperatura foi monitorada em dois pontos: 1) Interno ao reator, através de uma sonda posicionada próxima ao impelidor e 2) Externo ao reator, com uma sonda submersa no banho do gelo e em contato com a parede externa do reator.

Para este monitoramento foi desenvolvido no LASSOP um registrador de temperatura programável especialmente para esta pesquisa a partir de um microcontrolador Arduino UNO R3 conectado a um módulo de armazenamento micro SD, um módulo de relógio em tempo real (RTC DS3231), um sensor de temperatura (DS18B20 tipo sonda) e um display LCD para acompanhamento das medições durante os experimentos.

A leitura da temperatura é feita pelo sensor, estes dados são associados ao horário em que a medição foi realizada, estas informações são impressas no display e os dados são registrados em um arquivo de texto presente no cartão micro SD. A Figura 27 traz uma foto com destaque para o posicionamento dos sensores, imagens mais detalhadas do registrador de temperatura são discutidas na seção 5.1.1.

Figura 27 - Disposição dos sensores de temperatura no reator.



Fonte: AUTOR, 2020.

O registrador de temperatura foi utilizado em três bateladas distintas para a reação de formação do reagente de Grignard, e são referidas por Caso 1, Caso 2 e Caso 3. Para os Casos 1 e 2 a reação foi conduzida com base em 60g de magnésio e foi utilizado apenas o sensor de temperatura interno ao reator.

Para o Caso 3 a batelada foi conduzida em proporções para 50 g de magnésio e foi adicionado um segundo sensor, o primeiro fixado na mesma posição dos casos anteriores e o segundo sensor posicionado no banho de gelo e em contato com a parede do reator.

#### 4.2. Determinação do rendimento da reação

Foi escolhida a técnica colorimétrica por análise computacional de imagens para analisar o rendimento das reações. Esta técnica é especialmente vantajosa para este processo já que não é invasiva. Um código computacional utilizando linguagem Python e algoritmos para análise imagens a partir de vídeos foi desenvolvido especialmente para esta pesquisa

O código desenvolvido teve como base os algoritmos propostos por Cabaret (2007) e Veja-Alvarado et al. (2011) para análises na qualidade de mistura e foram adaptados para detecção da extensão de reação. O código é discutido com mais profundidade no tópico 5.25.2.

#### 4.3. Determinação da velocidade mínima de suspensão de sólidos

A velocidade mínima para que o magnésio sólido esteja completamente suspenso é denominada velocidade mínima de suspensão ( $N_{js}$ ) e pode ser calculado obtida através da correlação de Zwietering (ZWIETERING, 1958), apresentada na Equação (2). Os valores utilizados no cálculo estão expressos na Tabela 3. Para determinar o valor da constante geométrica de Zwietering, foram utilizadas a Equação (3) e os dados da Tabela 2.

Tabela 3 - Parâmetros utilizados no cálculo para determinação de  $N_{js}$  e S.

	<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidade</b>
Propriedades	Aceleração da gravidade ( $g$ )	9.81	m/s <sup>2</sup>
	Viscosidade cinemática ( $\nu$ )	$5.4 \cdot 10^{-7}$	Kg <sup>2</sup> /s
	Densidade da fase líquida ( $\rho_s$ )	1738	Kg/m <sup>3</sup>
	Densidade da fase líquida ( $\rho_l$ )	889	Kg/m <sup>3</sup>
	Diâmetro médio da partícula ( $d_p$ )	2	mm

Condições de Projeto e	Carga de sólidos ( $X$ )	0.098	-
Processo	Diâmetro do impelidor ( $D$ )	3.5	mm
	Distância impelidor/fundo ( $C$ )	26	mm
	Nível do líquido ( $H$ )	58	mm
	Diâmetro do tanque ( $T$ )	105	mm

Fonte: AUTOR, 2020; DDBST, 2020. Disponível em <http://www.ddbst.com/>. Acessado em 2020.

#### **4.4. Modelagem e simulação em CFD para um sistema estacionário monofásico**

As simulações CFD foram realizadas no software comercial FLUENT da ANSYS. Foi utilizado pacote de softwares ANSYS em sua versão estudantil 2020 R.2.

##### **4.4.1. Modelagem matemática monofásica proposta**

O reator com agitação mecânica teve seus fenômenos de turbulência calculados pelo modelo de turbulência SST  $k-\omega$  e para simular o movimento rotacional no interior do tanque foi utilizado o modelo MRF. Foi escolhida a simulação em regime estacionário e monofásica como forma de aliviar os custos computacionais de cálculo em um primeiro momento. Também foi assumida a condição de não deslizamento nas paredes.

##### **4.4.2. Planejamento de simulações monofásicas**

Foram realizadas simulações do reator mecanicamente agitado com um impelidor de pás inclinadas em  $45^\circ$  em diferentes velocidades de agitação para verificar o efeito da variação deste parâmetro nos perfis de escoamento e potência requerida pelo impelidor. As velocidades de agitação escolhidas estão na Tabela 4.

Tabela 4 - Velocidades de agitação simuladas.

<b>Simulação</b>	<b>Velocidade de agitação (RPM)</b>	<b>Simulação</b>	<b>Velocidade de agitação (RPM)</b>
1	50	8	700
2	100	9	800
3	200	10	850
4	300	11	900
5	400	12	1000
6	500	13	1100
7	600	14	1200

Fonte: AUTOR, 2021.

O estágio do processo que foi simulado é o referente ao momento anterior à adição do reagente e focado na suspensão e distribuição de sólidos no reator. Esta etapa é fundamental para garantir uma inicialização segura da reação.

A partir dos resultados destas simulações estacionárias pode-se ter referências sobre aspectos da modelagem geométrica, da adequação da qualidade de malha, dos métodos de criação de malha, de chutes iniciais e se os resultados obtidos pelos modelos propostos fazem sentido físico.

Estes resultados podem ser utilizados para guiar a implementação de modelos mais complexos e que exijam mais esforço computacional e tempo de simulação.

#### **4.4.3. Geometria para o sistema monofásico**

A geometria utilizada foi modelada através do software DesignModeler, um dos CADs do pacote ANSYS. O reator utilizado para a formação do reagente é um Syrris *Orb Jacketed Reactor* de tempo torisférico confeccionado em vidro borissilicato 3.3 com capacidade de 1000mL (Figura 28), fornecido pelo LPqRN. Este é o modelo que a Interacta Química pretende utilizar na produção do feromônio.

Figura 28 – Reator Syrris Orb Jacketed reactor – 1L.



Fonte: SYRRIS, 2020. Disponível em: <https://www.syrris.com/product/orb-jacketed-reactor/>. Acessado em 2020.

As dimensões utilizadas para modelagem tiveram como base o desenho técnico fornecido pelo fabricante do reator, relações empíricas clássicas para relações geométricas com base no diâmetro do tanque e relações determinadas pelos tutoriais fornecidos pela ANSYS para o volume do domínio rotacional. Os valores estão presentes na Tabela 5.

Tabela 5 - Dimensões do reator e acessórios.

<b>Equipamento</b>	<b>Dimensão</b>	<b>Valor</b>
<b>Tanque</b>	Diâmetro	105 mm
	Altura total	122 mm
	Altura da parte cilíndrica	103 mm
	Altura da parte torisférica	19 mm
	Raio da coroa	122 mm
	Raio do nó	11 mm
	Espessura encamisamento	10 mm
	Espessura Paredes	5 mm

<b>Acessórios</b>	Distância impelidor-fundo	26 mm
	Diâmetro do eixo	5 mm
	Número de chicanas	4
	Altura da chicana	103 mm
	Comprimento da chicana	10 mm
	Espessura da chicana	1 mm
	Diâmetro do cubo	9 mm
	Altura do cubo	9 mm
	<b>Impelidor de pás inclinadas</b>	Diâmetro do impelidor
	Altura da pá	7 mm
	Espessura da pá	1 mm
	Inclinação da pá	45 °
	Número de pás	4

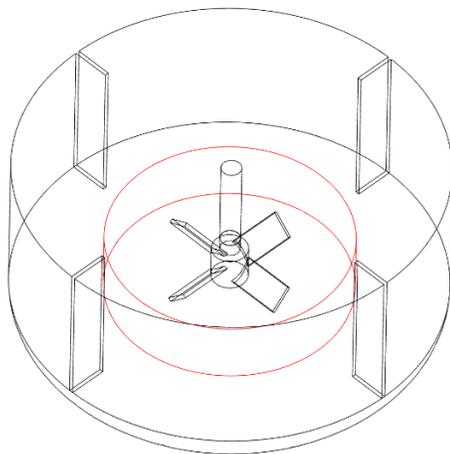
Fonte: AUTOR, 2020 e SYRRIS, 2020. Disponível em: <https://www.syrris.com/product/orb-jacketed-reactor/>.

Acessado em 2020.

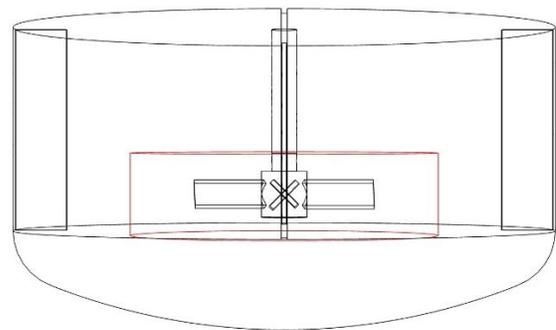
A Figura 29 traz imagens do reator modelado para um volume equivalente ao volume inicial da reação e com destaque para o domínio rotacional com traço em vermelho.

Figura 29 – Modelo geométrico do reator de tanque torisférico. a) Vista em perspectiva do reator com um impelidor de pás inclinadas; b) Vista em elevação do reator.

a)



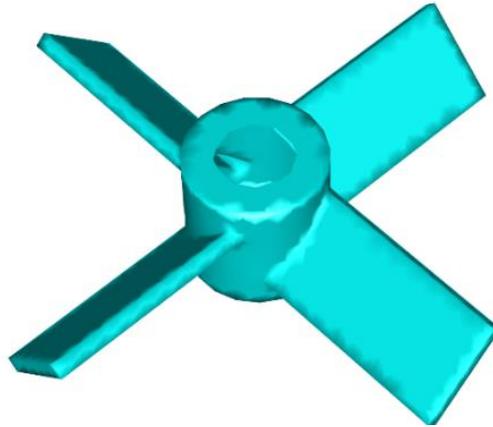
b)



Fonte: AUTOR, 2020.

A Figura 30 traz um modelo tridimensional mais detalhado do projeto do impelidor que foi utilizado para a simulação.

Figura 30 - Modelo 3D dos impelidor de pás inclinadas em 45° com 4 pás



Fonte: AUTOR, 2020.

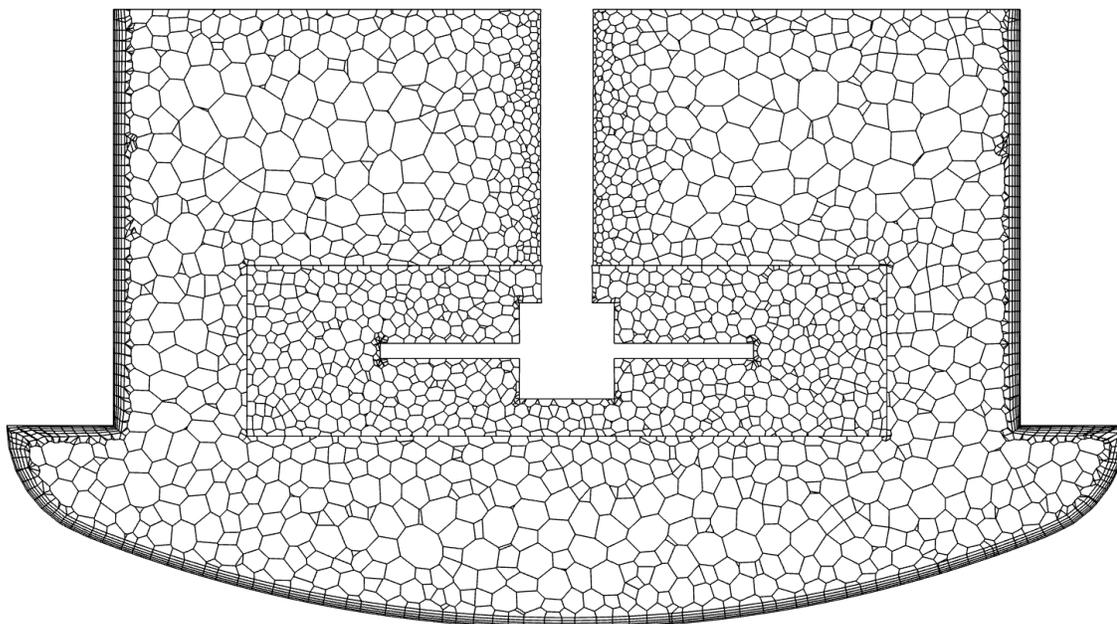
#### **4.4.4. Malha para o sistema monofásico**

A malha foi gerada através do aplicativo MESH da ANSYS. Foi utilizada uma malha tetraédrica com refinamento na superfície do impelidor e com adição de inflações nas superfícies das chicanas e nas paredes do reator, conforme apresentado na Figura 31. Esta malha foi composta por cerca de 390 mil células.

Esta malha tetraédrica foi convertida para uma malha poliédrica no software FLUENT. Apesar desta conversão tornar a malha mais grosseira, as soluções podem ser obtidas de forma mais estável. A malha final foi composta por cerca de 150 mil células.

A Figura 31 traz o perfil da malha em um plano vertical que atravessa as chicanas e as pás do impelidor. Neste corte é possível ver o corte das células poliédricas, a maior densidade de células no domínio rotacional e as camadas de inflação nas paredes.

Figura 31 – Visualização da malha poliédrica em um corte vertical feito na geometria do reator.



Fonte: AUTOR, 2020.

#### 4.4.5. Resolução para o sistema numérico monofásico

Para o solucionar este modelo foi escolhido o esquema de acoplamento pressão-velocidade COUPLED pseudo-transiente. Os métodos de discretização utilizados foram dos mínimos quadrados baseados nas células para os gradientes, o método PRESTO! para pressão e o método *Second Order Upwind* para as equações de quantidade de momento, energia cinética turbulenta e taxa específica de dissipação.

O fator de relaxamento para as equações de quantidade de movimento foi reduzido para 0.2 para evitar oscilações e divergência no comportamento dos resultados iterativos, principalmente no início da resolução das equações. O critério de convergência assumido para os resíduos das iterações foi de 0.001.

#### 4.4.6. Determinação dos perfis de velocidade e turbulência monofásicos

Foram escolhidas três velocidades angulares consideradas chave para análise como mostrados na Tabela 6:  $N_1 = 500$  RPM,  $N_2 = 850$  RPM e  $N_3 = 1200$  RPM.  $N_1$  é a velocidade de agitação praticada na produção do rincoforol em bancada,  $N_2$  é a velocidade mínima de suspensão

de sólidos proposta pela correlação de Zwietering (ZWIETERING, 1958) e  $N_3$  é um ponto superior equidistante aos pontos anteriores.

Tabela 6 - Velocidades de agitação utilizadas para comparação de resultados.

Notação	Velocidade de agitação (RPM)
$N_1$	500
$N_2$	850
$N_3$	1200

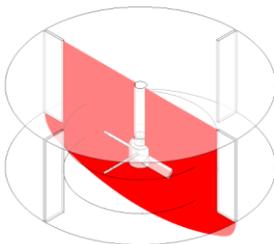
Fonte: AUTOR, 2021.

Para cada velocidade foram avaliados os perfis da magnitude da velocidade, das componentes axial, radial e tangencial da velocidade e da intensidade de turbulência através de linhas de contorno em três perspectivas diferentes: Um plano vertical que passa pelas chicanas e pás (Plano 1), um plano vertical equidistante entre as chicanas (Plano 2) e um plano horizontal na altura do centro do impelidor (Plano 3).

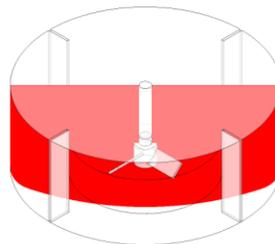
Também foram avaliados gráficos dos gradientes de velocidade ao longo de uma linha na altura do centro do impelidor e partindo do eixo do impelidor até um ponto na parede do reator equidistante entre as chicanas (Pode ser visto na Figura 32.c). Foram utilizados valores normalizados para a velocidade ( $u' = u/u_{impelidor}$ ) e para o raio ( $r' = r/r_{reator}$ ) do reator nestes gráficos. A Figura 32 mostra o posicionamento dos planos e linha utilizados.

Figura 32 - Posição dos planos de corte e linha utilizada para analisar os gradientes no reator.

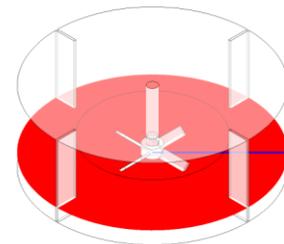
a) Plano 1



b) Plano 2



c) Plano 3



Fonte: AUTOR, 2021.

#### **4.4.7. Determinação da potência requerida pelo motor**

A potência transferida pelo impelidor para o fluido foi estimada por CFD através do produto do torque na superfície do impelidor e da velocidade angular. O torque é calculado na simulação como o momento angular do impelidor e a velocidade angular é um dos parâmetros de entrada.

A potência foi calculada para cada uma das velocidades de agitação simulada para traçar uma curva da variação de potência requerida em função da velocidade de agitação.

#### **4.5. Modelagem e simulação em CFD para um sistema transiente multifásico**

Uma vez obtidos os resultados para o sistema transiente monofásico (mais simples), este pode ser usado como base para modelagem mais complexa do sistema, em regime transiente e levando em consideração a interação entre fases líquida e sólida. Além disso, a observação do sistema mais simples permite localizar outros pontos de melhoria na geometria e malha do sistema.

##### **4.5.1. Modelagem matemática multifásica proposta**

Para que a simulação seja mais fidedigna ao fenômeno observado é necessário aumentar a complexidade do modelo, que passou a ser um modelo transiente e multifásico. O modelo multifásico utilizado foi o Euleriano-granular, para este modelo cada uma das fases envolvidas coexiste e interage entre em si como se fossem um meio interpenetrante. Este modelo permite a fase sólida ser interpretada como um material granular e, portanto, este flui e comporta-se como um líquido.

Para a interação entre as fases, as forças de arraste e de dispersão turbulenta não podem ser negligenciadas. O modelo para determinação do coeficiente de arraste escolhido foi o modelo de Gidaspow e o modelo para força de dispersão turbulenta foi o de Simonin-Viollet.

O modelo para o movimento rotacional permaneceu o mesmo, MRF. O modelo de turbulência permanece o mesmo, SST  $k-\omega$ , porém, foi adicionado o termo de correção de curvatura de Spalart-Shur modificado por Smirnov, desta forma o movimento dentro do tanque agitado pode prever as linhas de fluxos com curvatura, comuns em escoamentos rotacionais. O modelo de turbulência com dispersão também foi utilizado, este modelo é indicado para se trabalhar com sólidos granulares.

#### 4.5.2. Planejamento de simulações multifásicas

Para este modelo mais robusto foram realizadas 3 simulações, uma para cada uma das velocidades de agitação consideradas chave ( $N_1$ ,  $N_2$  e  $N_3$ ). Cada uma destas simulações considerou uma fração volumétrica de sólidos de 0.052, baseado no procedimento de bancada da Interacta Química.

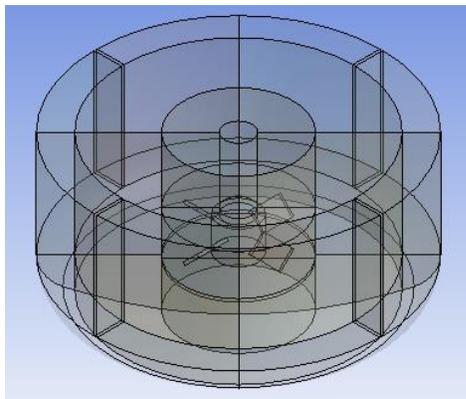
Para o início das simulações, visando a convergência do problema, foi assumido que a carga de sólidos no início da simulação é perfeitamente distribuída no volume de líquido do reator. As três simulações foram conduzidas até um tempo de escoamento equivalente a 4 segundos.

#### 4.5.3. Geometria para o sistema multifásico

Alterações na geometria foram realizadas para que as peças desenhadas fossem mais próximas das peças utilizadas no sistema real. Dimensões chave, como diâmetro do impelidor, foram inalteradas, mas o diâmetro do eixo e do cubo foram alterados. O volume do domínio rotacional também foi alterado e foi reduzido para ficar mais próximo do diâmetro e altura do impelidor.

A geometria também sofreu alterações estratégicas que não mudam o projeto do equipamento, mas que permitem o controle mais preciso da criação da malha. Para isto, a geometria foi dividida em sub-regiões. A geometria foi dividida em cilíndricos concêntricos e fatiado verticalmente, como mostra a Figura 33.

Figura 33 - Cortes realizados no modelo geométrico para facilitar a criação da malha.



Fonte: AUTOR, 2021.

#### 4.5.4. Malha para o sistema multifásico

Com as adaptações realizadas na geometria foi possível criar uma malha com controle mais preciso das dimensões das células em diferentes regiões tanque. O método de dimensionamento de arestas foi utilizado para construção de uma malha mais detalhada e com controle mais refinado da criação das células. Células hexaédricas foram utilizadas para o domínio estacionário, enquanto células tetraédricas foram utilizadas no domínio rotacional.

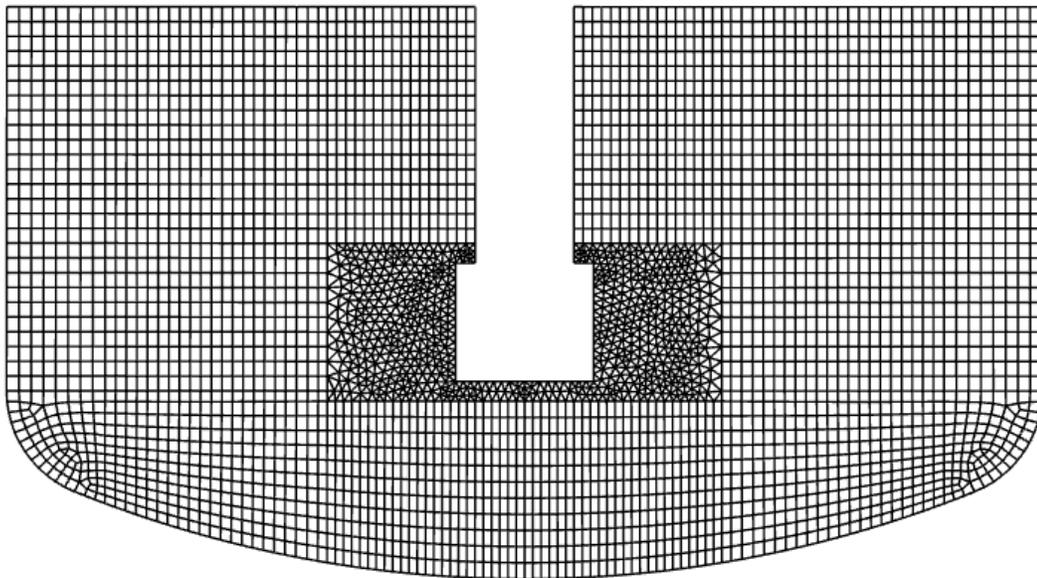
Mais detalhes sobre a malha estão presentes na Tabela 7 e Figura 34.

Tabela 7 - Métricas para qualidade de malha.

<b>Métrica de malha</b>	<b>Min</b>	<b>Max</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio padrão</b>
Qualidade dos elementos	0.15737	0.99997	0.82226	0.12008
<i>Aspect ratio</i>	1.0480	18.511	1.8935	0.6207
Distorção	0.00003	0.95527	0.16081	0.13637
Qualidade ortogonal	0.04473	1.00000	0.85497	0.14755

Fonte: AUTOR, 2021.

Figura 34 - Malha utilizada para a simulação multifásica.



Fonte: AUTOR, 2021.

#### 4.5.5. Resolução numérica para o sistema multifásico

Em relação ao solucionador utilizado para o sistema monofásico, os métodos de acoplamento e discretização foram mantidos, com exceção do método de discretização dos gradientes, que foi modificado para Green-Gauss baseado no nódulo. O método HRIC modificado foi adicionado para solucionar a fração volumétrica e a formulação transiente implícita de segunda ordem foi escolhida.

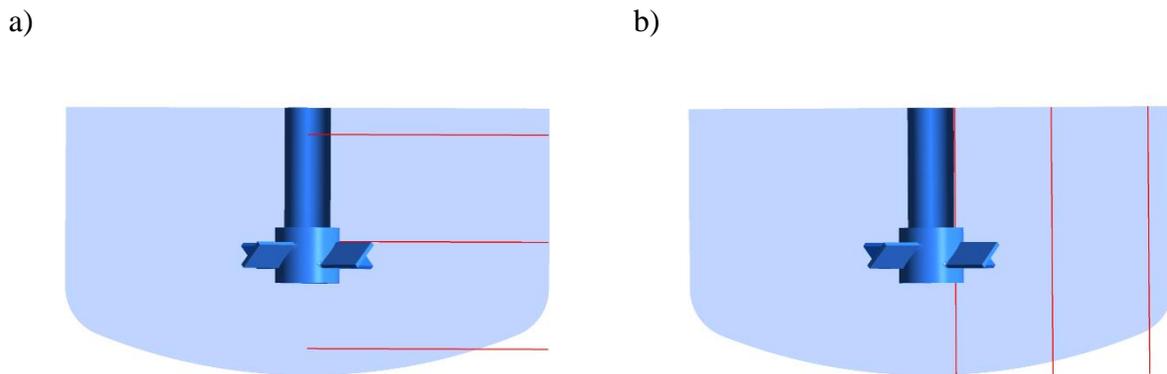
#### 4.5.6. Determinação dos perfis de distribuição de sólidos, velocidade dos sólidos no sistema multifásico e altura da nuvem de sólidos

Para o sistema multifásico para cada uma das velocidades simuladas, foram avaliadas a distribuição de sólidos e a variação da velocidade de sólidos através dos contornos nos Plano 2 e Plano 3 (comentados em 4.4.6).

Também foram feitos gráficos cartesianos destes parâmetros em função da variação ao longo do raio do reator em alturas equivalentes a  $0.1H$ ,  $0.5H$  e  $0.9H$  (Figura 35.a), ou seja, próximo ao fundo do reator, no meio do reator e próximo ao nível de líquido.

De forma semelhante também foram feitos gráficos para avaliar a variação destes parâmetros ao longo da altura do reator em raios equivalentes a  $0.1T$ ,  $0.5T$  e  $0.9T$  (Figura 35.b), ou seja, próximo ao eixo, no meio termo entre eixo e parede e próximo à parede.

Figura 35 - Posição das linhas utilizadas para analisar gradientes no reator multifásico.



Fonte: AUTOR, 2021.

Para estes gráficos também foram feitas normalizações, portanto, a altura normalizada é dada por  $z' = z/H$  e fração volumétrica normalizada é  $\phi'_{Mg} = \phi_{Mg}/\phi_{Mg,0}$ . Onde  $z$  é a variável da altura no tanque,  $H$  é o nível da fase líquida,  $\phi_{Mg}$  é a fração volumétrica local de magnésio e  $\phi_{Mg,0}$  é a fração volumétrica inicial, quando perfeitamente distribuído.

Foram comparadas as alturas da nuvem de sólidos entre as 3 velocidades de agitação simuladas. Para determinar a altura da nuvem de sólidos foi criado um parâmetro para determinar altura máxima de uma superfície isométrica de fração volumétrica constante e equivalente a fração volumétrica inicial, quando perfeitamente homogênea.

## 5. Resultados

### 5.1. Medição e análise de temperatura

#### 5.1.1. Registrador de temperatura

Um registrador de temperatura foi desenvolvido especialmente para aplicação neste projeto. Este registrador foi idealizado, projetado, montado, programado, testado e otimizado para suprir diversas necessidades do sistema, como medições por longos períodos de tempo, controle dos intervalos entre as medições, atuação em atmosfera corrosiva, opção de sensores adicionais e presença de um leitor que permitisse o acompanhamento das leituras em tempo real.

O equipamento funciona a partir de um sensor de temperatura, os valores medidos pelo sensor são vinculados ao horário da medição e armazenados em um arquivo para que os dados possam ser analisados posteriormente. Simultaneamente, estes dados são impressos em um leitor para que haja o monitoramento do processo em tempo real. Também é útil contabilizar não só o horário das medições como o tempo decorrido a partir do início da medição.

O hardware utilizado foi baseado no microprocessador de código aberto Arduino UNO R3, responsável pelo processamento lógico e controle do aparato, este microprocessador foi escolhido por ser de fácil acesso, com um grande banco de projetos disponíveis na internet, baixo custo e rápida curva de aprendizagem. Porém, apresenta limitações como a memória flash de apenas 32 KB, memória estática de acesso randômico (SRAM) de 2 KB e memória EEPROM de 1 KB.

O sensor de temperatura utilizado foi o DS18B20, um circuito integrado que possui, entre outros componentes, um transdutor, um amplificador de sinal e tecnologia de comunicação de dados *1-wire*, que simplifica a transmissão dos dados quando se utiliza múltiplos sensores em paralelo.

O sensor opera na faixa entre  $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$  com precisão de  $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Este sensor foi escolhido pela praticidade (apresenta sensor, transdutor e amplificador em um único componente), pela precisão na faixa de temperatura de operação das reações da produção do rincoforol, pela facilidade de ser encontrado no mercado em forma de sondas à prova d'água e pelo baixo custo.

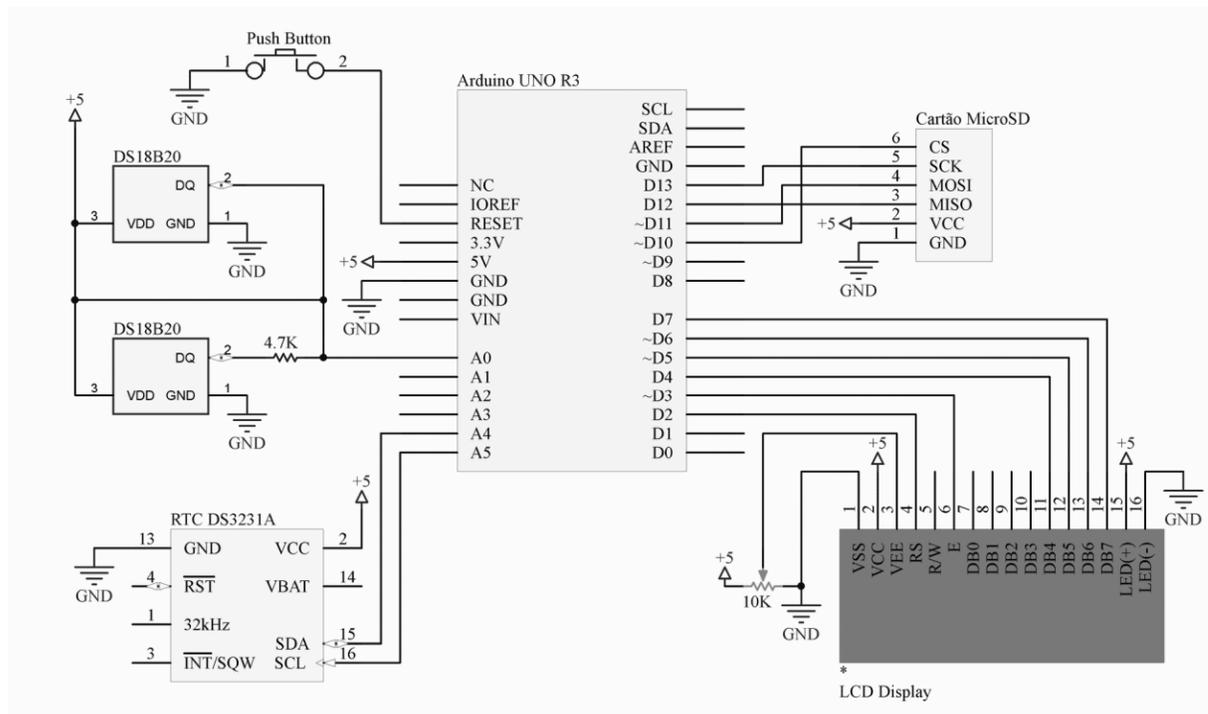
Outras vantagens são a variação linear da temperatura em função da tensão elétrica, a amplitude do sinal de saída e a opção de trabalhar com sinal analógico ou digital. Desvantagens são a necessidade de uma fonte de energia, o tempo de resposta e o auto aquecimento do circuito.

Para registrar o horário de forma remota, sem conexão com computador, foi utilizado um módulo de relógio de tempo real (*Real Time Clock – RTC*), próprio para utilizar com Arduino. O modelo utilizado foi o RTC DS3231, um relógio de alta precisão que usufrui de memória própria e uma bateria exclusiva para seu funcionamento, o que possibilita manter o relógio em tempo real mesmo sem alimentação externa.

Para o armazenamento remoto foi utilizado um módulo micro SD para Arduino, que permite a conexão de uma entrada para cartão de memória em formato micro SD ao microprocessador.

Para permitir a visualização dos dados em tempo real foi utilizado um display LCD 20x4 de fundo azul com controle de contraste. Também foi adicionado um botão de pressão para facilitar o reinício das funções do medidor. O circuito utilizado está esquematizado na Figura 36.

Figura 36 - Circuito do registrador de temperatura com Arduino.



A linguagem de programação utilizada pelo Arduino é uma versão modificada de C++. O programa pode ser dividido em três etapas principais: O escopo global, uma função de *setup* e uma função de *loop*.

No escopo global são iniciadas as bibliotecas dos módulos (Display LCD, RTC DS3132 e Cartão SD) e sensores (DS18B20), definida a pinagem utilizada (declaração do que está conectado em cada porta do Arduino) e definidos os objetos e variáveis globais do programa, como nome do arquivo de texto onde serão armazenados os dados, os nomes utilizados para descrever os dias da semana, o protocolo utilizado pelo sensor e até o intervalo de tempo que se deseja entre cada registro.

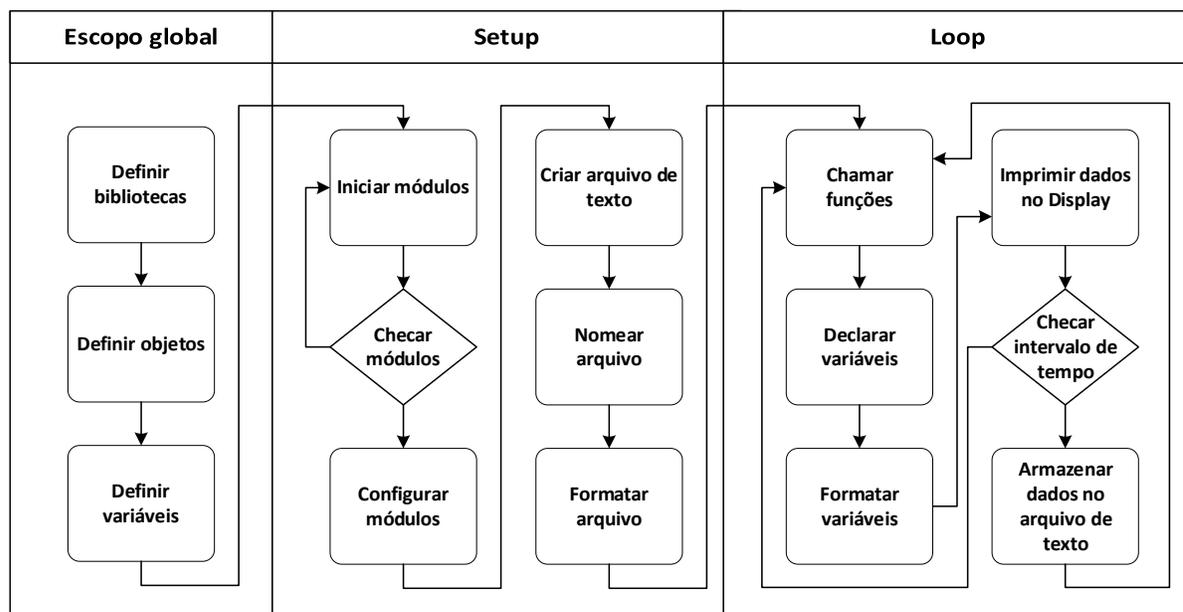
Na função de *setup* são iniciados os módulos, postos avisos para o caso do módulo não iniciar e são feitas configuração da inicialização como alocação dos caracteres fixos do Display, checar bateria do RTC, criar arquivo de texto, nomear o arquivo de acordo com a data e horário da criação e configurar a formatação do arquivo de texto com as colunas de dados que serão utilizadas e os cabeçalhos para identificação das variáveis ali armazenadas.

Na função de *loop* é definida a rotina que será realizada pelo registrador de temperatura. São chamadas as funções para leitura da temperatura, do horário e do tempo decorrido do início do *loop*, estes dados são armazenados em variáveis, formatados e impressos no display. A primeira leitura e as leituras feitas a cada intervalo de registro são armazenadas no arquivo de texto. O algoritmo para o funcionamento do registrador de temperatura está diagramado na Figura 37.

Algumas estratégias utilizadas para otimização do uso da memória do Arduino envolvem a declaração de variáveis ainda no escopo global, a escolha adequada do tipo de cada variável (buscando o tipo que ocupe menos espaço), formatação das variáveis e relocação de variáveis “fixas” para a memória flash.

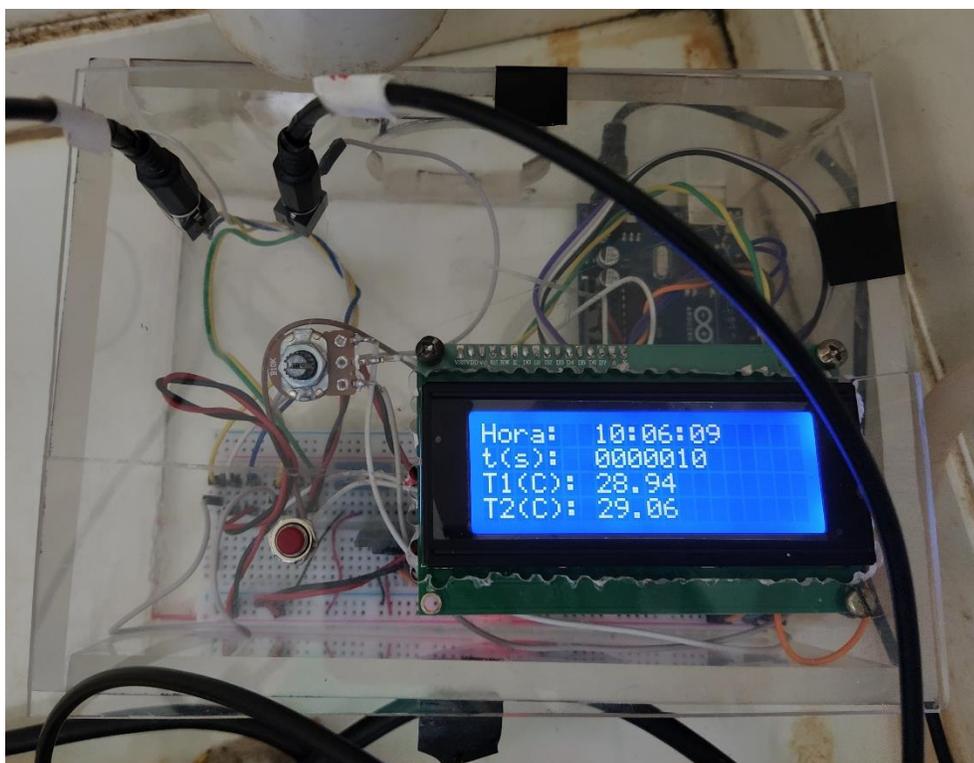
As conexões dos sensores de temperatura foram substituídas por conectores P2 e foi projetada uma caixa em acrílico com entrada e saída para os componentes e adaptações para melhor usabilidade. Uma foto do protótipo encontra-se na Figura 38. O aparato foi construído com um investimento equivalente a 10% do valor dos aparelhos similares disponíveis no mercado.

Figura 37 - Algoritmo para o programa do registrador de temperatura.



Fonte: AUTOR, 2020.

Figura 38 - Protótipo do registrador de temperatura em funcionamento.

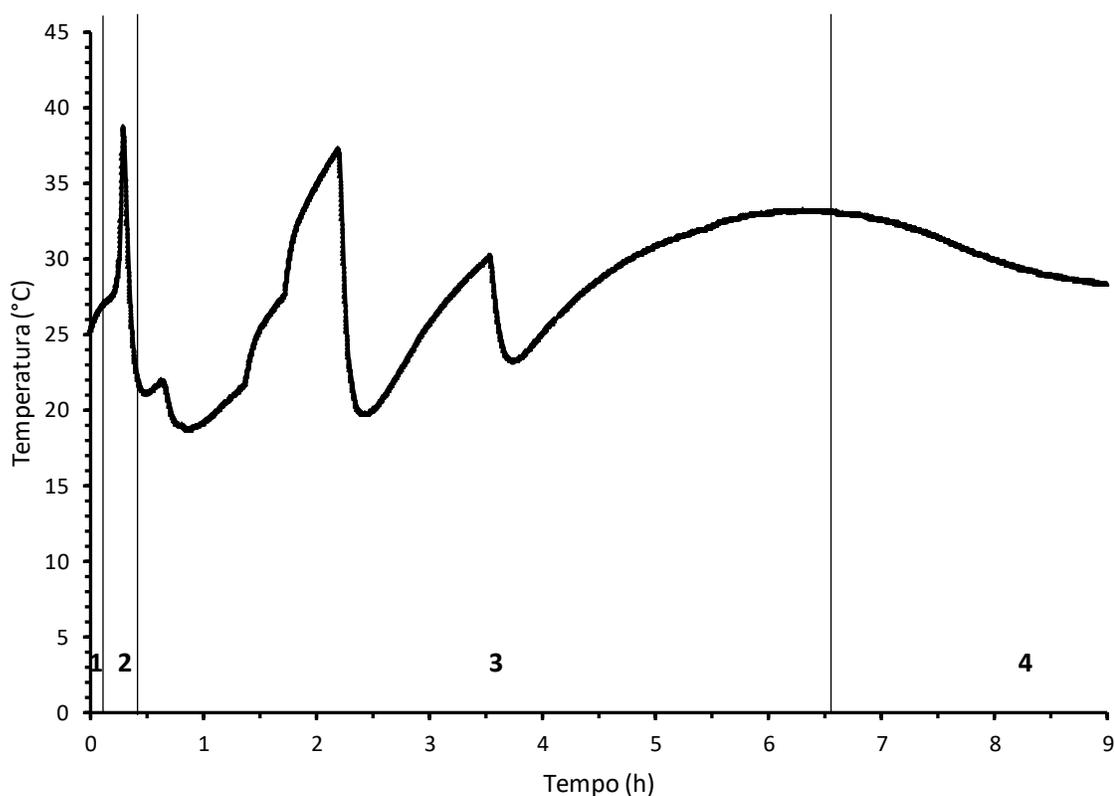


Fonte: AUTOR, 2020.

### 5.1.2. Perfis de temperatura na síntese de bancada

O gráfico da Figura 39 mostra os dados experimentais obtidos para o Caso 1 (Definido em 4.1) e divide o perfil em quatro regiões principais: Período de indução, Inicialização, Progressão da reação e Término da reação. Divisão similar à proposta por Kryk et al. (2007) para reações de formação do reagente de Grignard em semi-batelada.

Figura 39 - Perfil de temperatura obtido no Caso 1 dividido em 4 regiões principais: (1) Período de indução; (2) Inicialização; (3) Progressão e (4) Término da reação.



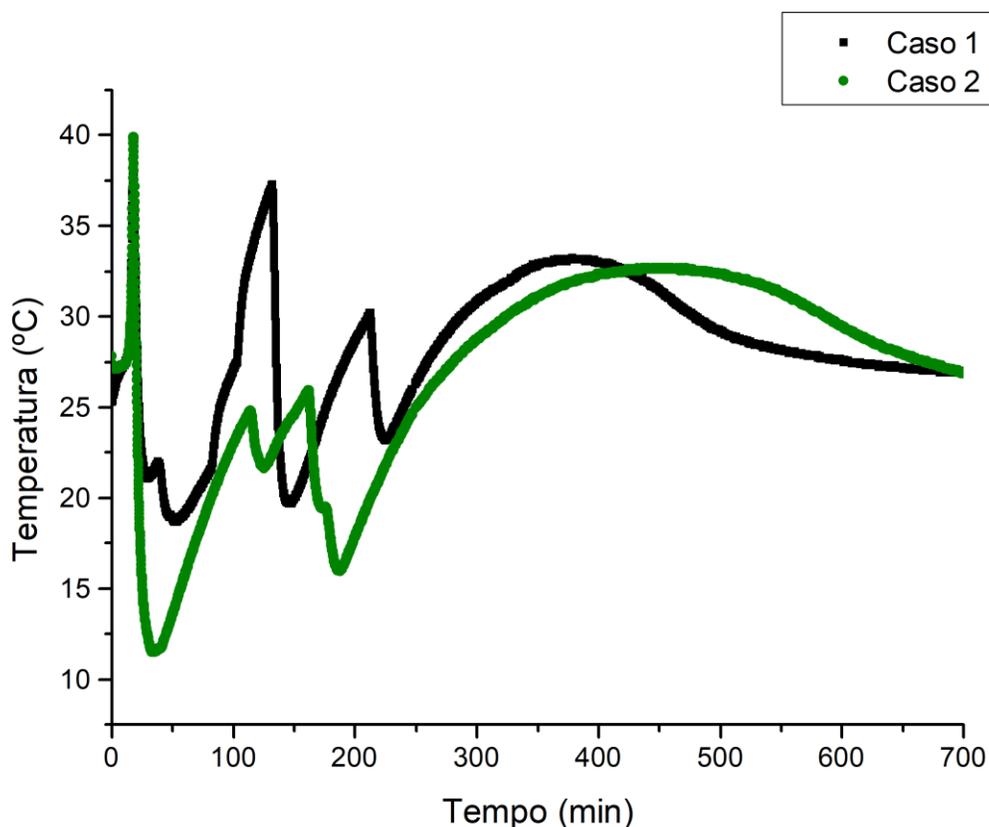
Fonte: AUTOR, 2020.

O período de indução acontece entre o início da adição do reagente e a base do primeiro pico de temperatura e se caracteriza pela baixa taxa de aumento de temperatura. A região de inicialização marca o primeiro pico de temperatura, a reação é ativada e a temperatura sobe violentamente até receber o primeiro banho de gelo que caracteriza a primeira queda de temperatura no perfil.

A região de progressão da reação marca o decorrer da reação a partir do primeiro banho de gelo, esta região é marcada por variações abruptas na temperatura, os aumentos de temperatura são referentes ao calor liberado pela reação e as quedas de temperatura ocorrem devido aos banhos de gelo utilizados para controle de temperatura do reator. A região do término da reação é caracterizada pela redução da temperatura do sistema de forma natural, sem a utilização do banho de gelo, até que a temperatura interna do reator entra em equilíbrio com a temperatura ambiente.

O gráfico da Figura 40 compara os perfis de temperatura para formação do reagente de Grignard nos Casos 1 e 2 durante 12 horas e a partir do início da adição do reagente e a Tabela 8 resume os intervalos de tempo observados.

Figura 40 - Comparação dos perfis de temperatura para os Casos 1 e 2.



Fonte: AUTOR, 2020.

Tabela 8 - Comparação dos tempos para cada caso.

Caso	Tempo de indução (min)	Tempo de inicialização (min)		Tempo de progressão (min)	Tempo total (min)
		Crescimento	Declínio		
1	14.2	3.3	10.3	363.8	391.6
2	14.2	3.5	15.2	439.8	472.7

Fonte: AUTOR, 2020.

Os Casos 1 e 2 tiveram períodos de indução e de taxas de crescimento de inicialização praticamente iguais. Os valores para o tempo de resfriamento da inicialização foram diferentes entre os 2 Casos. Esta diferença é correlacionada ao fato de os dois casos terem apresentado diferentes temperaturas mínimas após o primeiro banho de gelo.

O controle de resfriamento é feito através da adição manual de água gelada e gelo à um recipiente em que se encontra o reator, portanto, para cada batelada há uma variação no volume de água em torno do reator, na massa de gelo adicionada e na área superficial da parede do reator em contato efetivo com a água de resfriamento.

O período de progressão da reação mostrou diferenças ainda maiores entre os tempos registrados. Esta diferença pode estar relacionada ao controle da taxa de adição do processo. Este controle é determinado pela rolha e torneira dos funis de adição, o que torna esta variável subjetiva ao controle do operador e dificulta o mantimento de uma condição de operação constante entre bateladas.

Outro fator que pode influenciar este tempo de progressão de reação é o controle de temperatura, visto que as duas bateladas foram conduzidas em diferentes condições de temperatura. O Caso 1 chegou a apresentar um segundo pico com intensidade semelhante ao pico de inicialização, enquanto o Caso 2 se manteve em temperaturas mais brandas. O número de renovações do gelo no banho, massa de gelo adicionada em cada renovação e intervalo de tempo entre cada renovação foram diferentes entre os casos.

Estes perfis reforçam a necessidade de se definir procedimentos padrão para a taxa de adição de reagentes e controle de temperatura nas paredes do reator, de forma a possibilitar um

andamento mais constante da temperatura de reação e uma previsão do tempo em que a reação se encerra.

A Tabela 9 traz alguns dados estatísticos do sistema levando em consideração o intervalo de tempo entre o início da adição e o término da reação em cada caso.

Tabela 9 - Dados estatísticos do perfil de temperatura dos Casos 1 e 2.

<b>CASO</b>	<b>MÁXIMO (°C)</b>	<b>MÍNIMO (°C)</b>	<b>MÉDIA (°C)</b>	<b>DESVIO PADRÃO (°C)</b>	<b>COEFICIENTE DE VARIAÇÃO</b>
1	38.8	18.7	27.4	4.9	0.18
2	39.9	11.5	20.4	5.0	0.24

Fonte: AUTOR, 2020.

Os Casos 1 e 2 tiveram um aumento de temperatura parecidos. O Caso 2 apresentou um pico 1.1 °C acima do pico do Caso 1. Isto indica que apesar da falta de métodos quantitativos para decisão do instante em que se deve resfriar a reação, o método utilizado apresenta reprodutibilidade.

Com a implementação do monitoramento da temperatura, possibilitado pelo registrador de temperatura, foi possível acompanhar em tempo real a variação de temperatura no sistema, sem a necessidade da checagem de temperatura através do contato direto da mão do operador com as paredes do sistema.

Sugere-se também fixar um valor padrão de temperatura como indicação de que o sistema deve ser resfriado, para a formação do reagente de Grignard é sugerida a temperatura de 40 °C. Estas ações devem ser tomadas como medidas de segurança para operação do sistema.

Os valores mínimos e as médias de temperatura apresentados pelos Casos 1 e 2 foram diferentes entre si e causados pelas variações dos parâmetros relacionados ao resfriamento do reator. De acordo com os coeficientes de variação o Caso 1 mostrou um desvio padrão relativamente menor, isto se deve por ter operado em média em temperaturas mais próximas da curva de crescimento final que se forma devido à ausência de renovação do banho de gelo e não indica necessariamente que o Caso 1 foi conduzido de forma mais constante e segura. A Figura 40 mostra que este caso na verdade teve mais picos de temperatura e picos mais intensos.

É preferível que as várias oscilações de temperatura observadas no andamento da reação sejam eliminadas e que a reação seja mantida em temperatura constante. Na busca por um procedimento padrão para condução da reação é sugerida a utilização de reatores encamisados com fluxo constante de resfriamento nas paredes do reator fornecido por um equipamento que possibilite o controle de temperatura do fluxo de resfriamento.

Visto que estas medidas envolvem modificações no projeto dos reatores, algumas medidas provisórias sugeridas são a padronização da quantidade de renovações de gelo, da massa de gelo adicionada, do nível da água gelada e do intervalo de tempo entre as renovações.

Outra estratégia, possibilitada pelo monitoramento em tempo real da temperatura, é a definição de uma temperatura operacional de reação e o controle dos banhos de gelo de forma a manter a temperatura de reação sempre próxima à temperatura de operação.

Uma temperatura de operação sugerida é 25 °C. Temperaturas mais altas podem reduzir o tempo total de reação, porém, favorecem reações paralelas e a volatilização do meio e dos reagentes. Baixas temperaturas de operação implicam em reações mais longas e em maiores custos do ponto de vista econômico do processo.

A temperatura de operação sugerida de 25 °C é próxima da temperatura ambiente e apresenta um baixo risco de volatilização dos componentes, porém, estudos específicos devem ser realizados para determinar como o tempo de reação responde à diferentes temperaturas de operação, qual temperatura de operação que começa a apresentar risco de segurança por conta do aumento da pressão de vapor dos componentes da mistura e qual temperatura de operação começa a favorecer reações paralelas.

A inicialização desta reação é um ponto crucial para segurança da operação e foi possível estimar a taxa de calor liberada pela reação nesta etapa através de calorimetria. Para este cálculo foi utilizada a Equação (8) e considerado que a massa de brometo de isobutila é desprezível em relação às massas de THF e magnésio. Os valores de capacidade térmica foram considerados constantes e a regra das misturas foi utilizada para estimar a capacidade térmica da mistura.

$$\dot{Q} = m_{mix} \cdot C_{p,mix} \cdot \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad (8)$$

Onde,  $\dot{Q}$  é a taxa de transferência de calor,  $m_{mix}$  é massa da mistura,  $C_{p,mix}$  é a capacidade térmica da mistura,  $\Delta T$  é a variação de temperatura e  $\Delta t$  é o intervalo de tempo referente à variação de temperatura. Os valores utilizados para este cálculo e os resultados obtidos estão na Tabela 10.

Tabela 10 - Dados utilizados para estimativa da taxa de liberação de calor na etapa de inicialização e resultados.

Caso	m (g)			C <sub>p</sub> (J/Kg · K)			$\Delta T$ (°C)	$\Delta t$ (s)	Q (J)	$\dot{Q}$ (J/s)
	THF	Mg	Mistura	THF	Mg	Mistura				
1	533.4	50	583.4	1770	1004.0	1692.55	10.25	195	10294.68	52.79
2							11.69	210	11740.96	55.91

Fonte: AUTOR, 2020 e NIST, 2020. Disponível em <https://www.nist.gov/>. Acessado em 2020.

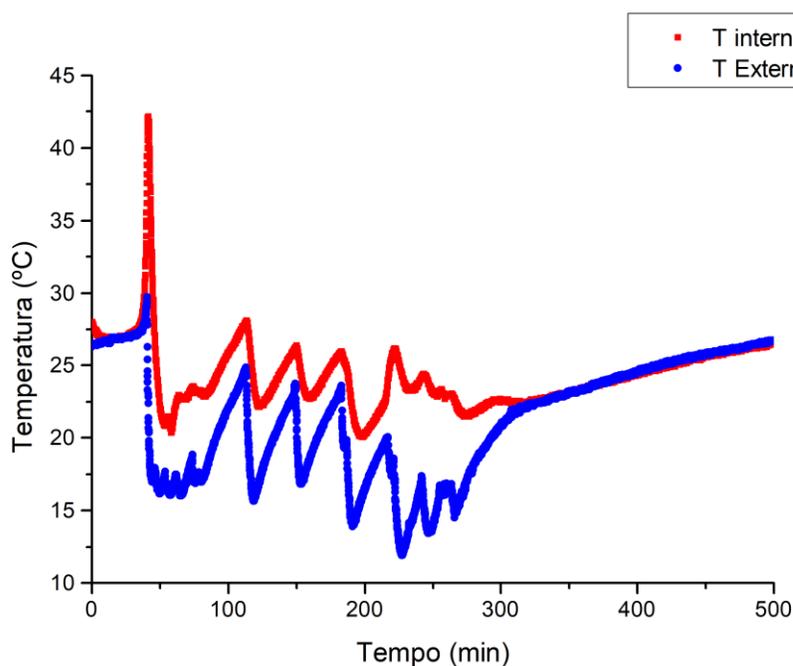
Estes valores podem ser utilizados para o cálculo do coeficiente global de transferência de calor no dimensionamento do sistema de resfriamento encamisado do reator e definição das condições de operação.

O Caso 3 foi analisado com foco nas diferenças de temperatura aferidas por um sensor interno ao reator localizado próximo ao agitador e um sensor de temperatura externo ao reator localizado no banho de gelo e em contato com a parede do mesmo. O perfil de temperatura para este caso está na Figura 41.

Pode-se observar que os perfis acompanham tendências correlacionadas. As diferenças entre temperaturas interna e externa variam entre 0 °C e 21.3 °C. O valor mínimo das diferenças é encontrado no período de indução da reação e no fim da reação, já o valor máximo das diferenças corresponde ao pico de inicialização da reação. A média da diferença entre estas temperaturas, no período entre o início da adição de reagente e o equilíbrio térmico entre eles, é de 2.2 °C.

Com um controle padronizado do sistema de resfriamento seria possível também quantificar o intervalo de tempo que o sistema reacional leva para ser impactado pela renovação de gelo no sistema externo.

Figura 41 - Perfil de temperatura do Caso 3, com sensores de temperatura interno e externo ao reator.



Fonte: AUTOR, 2020.

## 5.2. Obtenção do rendimento da reação através da análise computacional de imagens

Foi desenvolvido um programa especialmente para esta pesquisa para determinar o rendimento da reação a partir da análise computacional de imagens. Este programa parte do princípio que à medida que a reação avança a coloração da mesma também muda. Este método tem a grande vantagem de não ser invasivo e de apresentar baixo custo comparado com outras metodologias para medição de rendimento da reação.

A dependência dos resultados ao arranjo de luzes utilizados na captação das imagens e dependência da captura de imagens em relação à área das paredes do reator se mostram como principais desvantagens desta técnica.

A base para este programa foram os estudos de Cabaret et al. (2007) e Vega-Alvarado et al. (2011) na utilização de técnicas colorimétricas computacionais para estudo de misturas em tanques agitados. O algoritmo tem como princípio a comparação de quadros em diferentes instantes de tempo com relação a um quadro de referência do sistema em equilíbrio.

Primeiramente é avaliada a imagem da reação em equilíbrio. A imagem é convertida para o sistema de cores HSV e processada para que seja restringida uma região de interesse (eliminando bordas que não façam parte da região que se deseja observar) e dentro dessa região de trabalho é realizado um teste pixel a pixel para eliminar os pixels considerados inválidos (refinamento das bordas, regiões com alto reflexo no vidro e regiões com baixa saturação).

Uma análise estatística é realizada para determinar a média e o desvio do matiz dos pixels na região de interesse. O pixel foi considerado como convertido, ou em equilíbrio, quando seu matiz está dentro de uma faixa de mais ou menos 20° de cor no espectro de cores do sistema HSV.

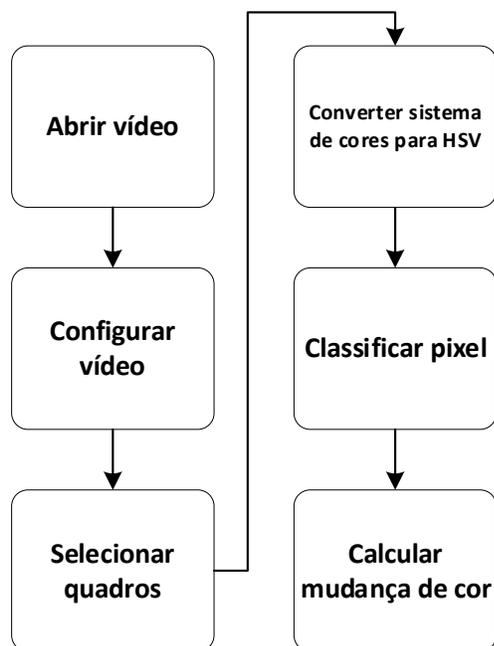
Uma vez processada a imagem de referência, processa-se o vídeo da reação. O código computacional avalia o arquivo de vídeo e o prepara editando sua resolução, duração e taxa de quadros.

O vídeo é analisado quadro a quadro de acordo com a taxa de quadros definida. Para cada quadro, extrai-se a região de interesse (com base na utilizada no equilíbrio), converte-se o sistema de cor da imagem, filtram-se os pixels inválidos através de um teste que considera a saturação dos pixels na imagem de referência, classifica-se os pixels e calcula-se o rendimento da reação.

Os pixels podem ser classificados como inválidos, não-reagidos ou reagidos. Os inválidos apresentam saturação muito baixa, o que indica ser uma região de reflexo, parede do vidro ou parede ao fundo e, portanto, não são levados em consideração na contagem.

Os não-reagidos são pixels válidos dentro da região de interesse, mas que não atingiram o critério para serem considerados reagidos. Os pixels reagidos são aqueles que apresentam o matiz dentro da faixa de tolerância para serem considerado em equilíbrio. Um algoritmo para o programa é apresentado na Figura 42.

Figura 42 - Algoritmo para o programa de determinação do rendimento da reação através da análise computacional de imagem.



Fonte: AUTOR, 2020.

Para testar o programa foi realizado um experimento filmando a adição de corante em água. O resultado obtido foi uma curva com a taxa de mudança de cor do sistema. A Figura 43 mostra a evolução da mudança de cor no tanque em diferentes instantes.

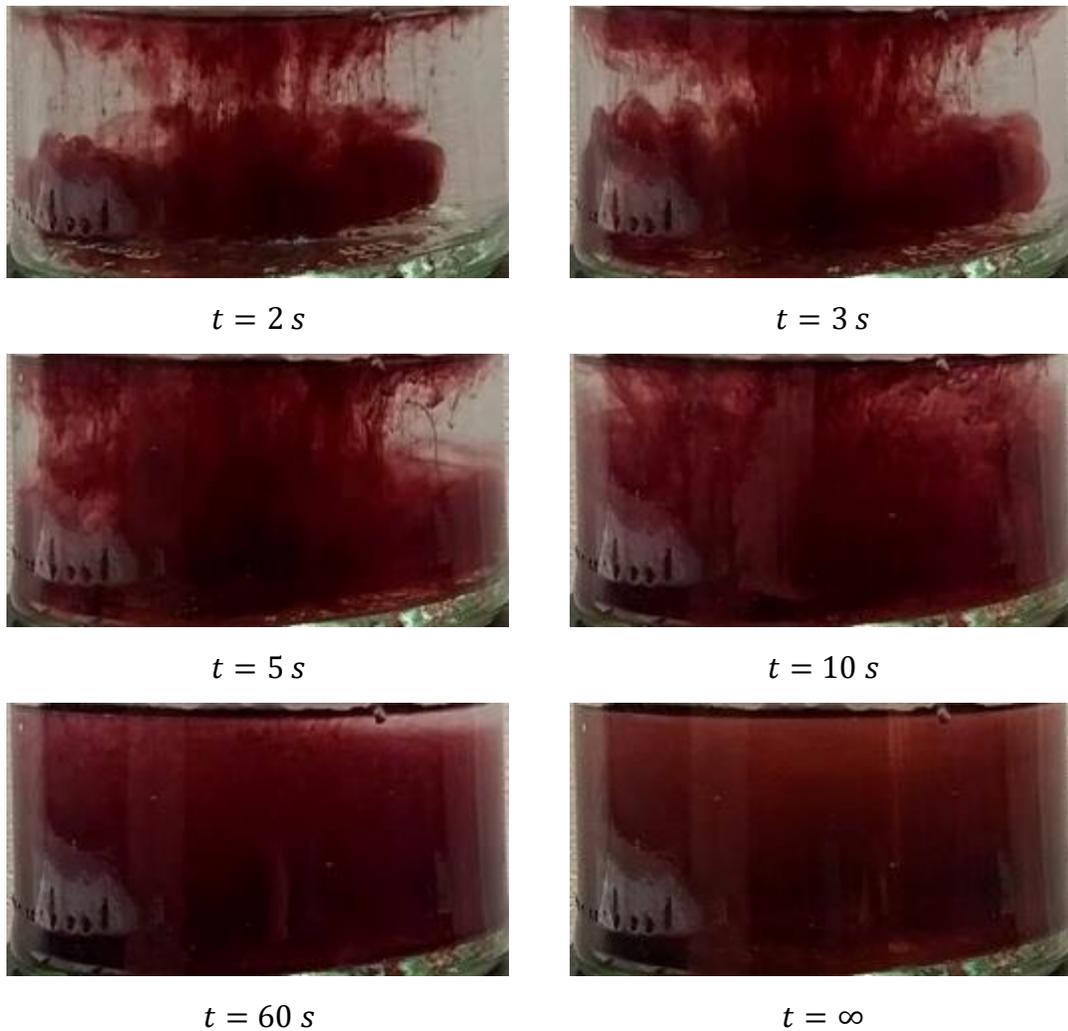
Figura 43 - Evolução da mudança de cor na adição de corante em água em diferentes instantes de tempo.



$t = 0$  s



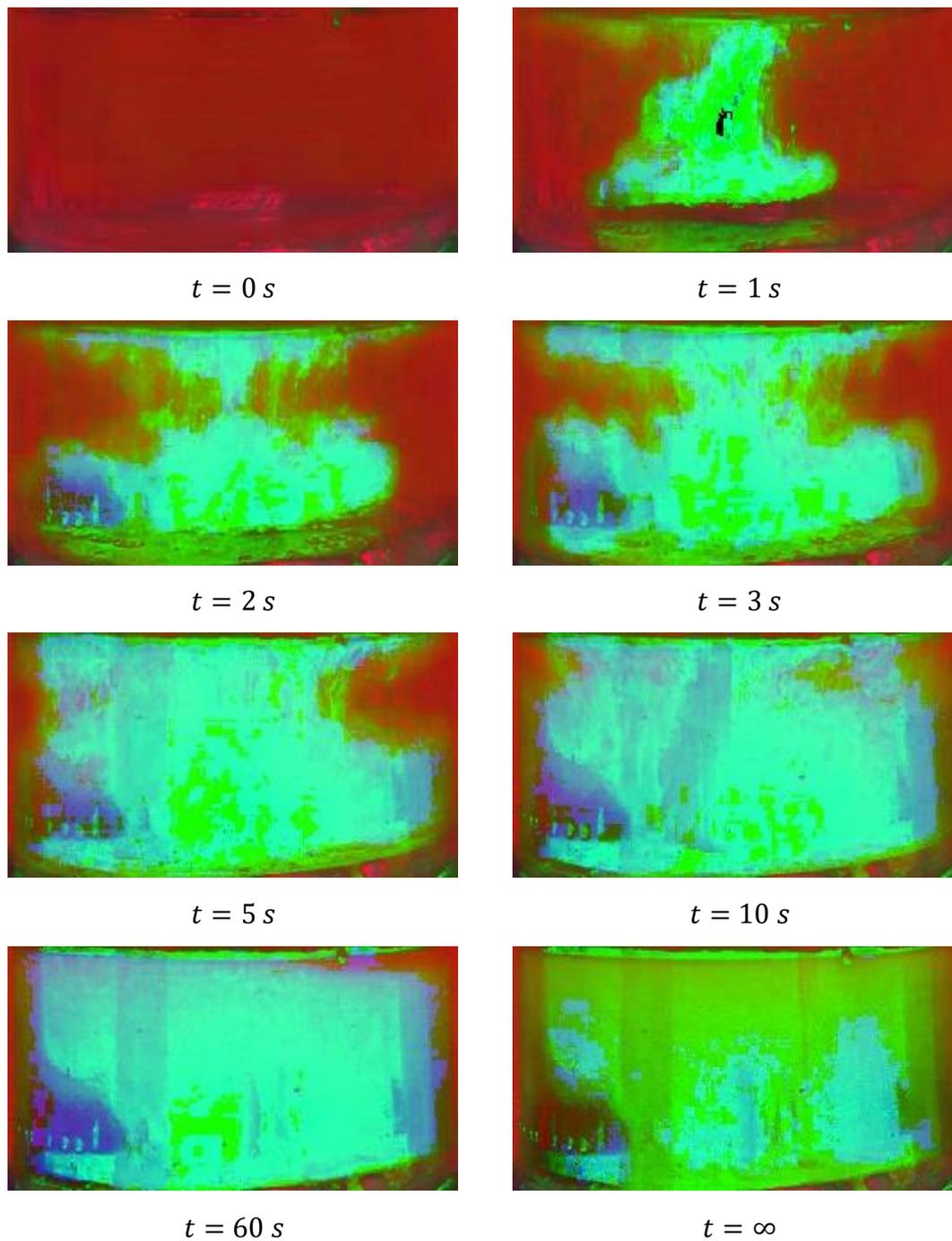
$t = 1$  s



Fonte: AUTOR, 2021.

A Figura 44 mostra os mesmos quadros da Figura 43 após o processamento de imagens que excluiu as regiões impróprias para análise. As regiões consideradas inválidas foram aquelas que apresentam ruído por conta do tratamento de luz ou enquadramento, o que leva a uma representação não fiel do que é observado, um exemplo disto é a região inferior esquerda que apresenta um reflexo que não altera seu matiz ao longo dos quadros. Neste caso, em específico, o processamento também alterou a faixa do matiz de vermelho para azul, visto que o tom de vermelho do corante encontra-se nas faixas limítrofes do espectro do matiz e o azul é mais centralizado.

Figura 44 - Quadros após o processamento das imagens.

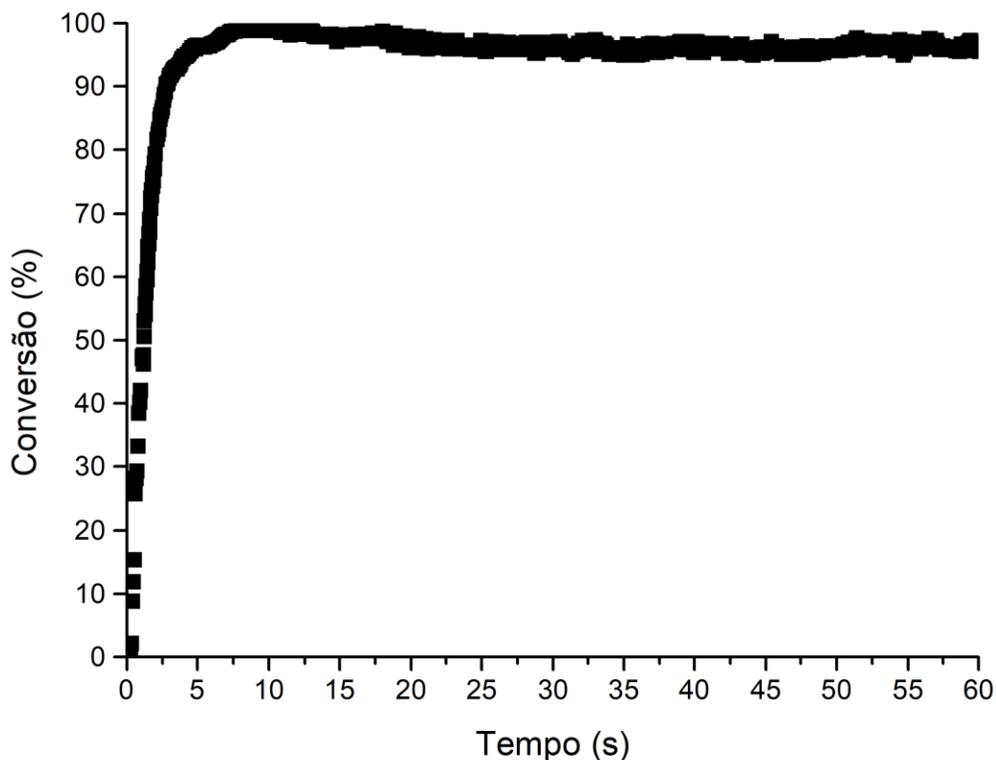


Fonte: AUTOR, 2020.

A Figura 45 traz um gráfico da taxa de mudança de cor no tanque. É possível identificar um rápido crescimento de 0 a 96 % de conversão nos primeiros 5 segundos, a partir deste ponto a

conversão aumenta com uma taxa reduzida, apresenta um máximo de 99% no instante em que  $t = 9$  s, e se estabiliza em torno de 95% de conversão.

Figura 45 - Taxa de mudança de cor da adição de corante em água.

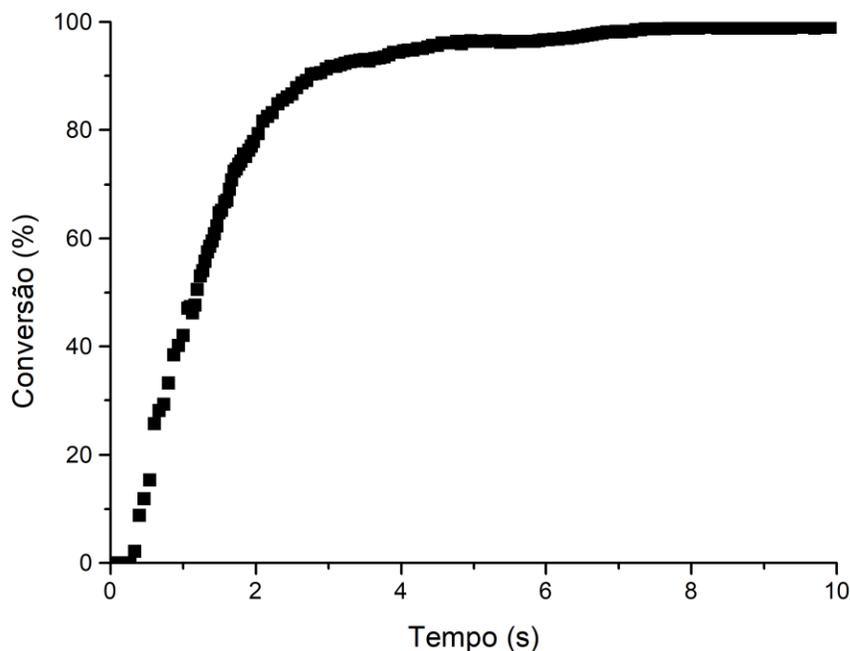


Fonte: AUTOR, 2021.

A Figura 46 traz em detalhe a taxa de conversão nos primeiros 10 segundos. O rápido crescimento partindo do zero, seguido de uma estabilização condiz com o comportamento observado experimentalmente. Uma análise visual das imagens reforça a quantificação dos valores apontados pelo programa e pelo gráfico.

É notável também a capacidade deste método analisar a conversão mesmo para pequenas variações de tempo, sendo limitado apenas pela taxa de captura do vídeo analisado. No caso da Figura 45 a taxa de quadros utilizada foi de 30 quadros/segundo, equivalente a um quadro a cada 0.033 segundos.

Figura 46 - Taxa de mudança de cor da adição de corante em água nos primeiros 10 segundos.



Fonte: AUTOR, 2021.

### 5.3. Velocidade mínima de suspensão de sólidos

A velocidade mínima de suspensão de sólidos, no momento antes da adição de reagentes, foi estimada através de correlações empíricas (DEVARAJULU; LOGANATHAN, 2016; ZWIETERING, 1958). O valor calculado para a constante geométrica de Zwietering e para velocidade mínima de suspensão de sólidos  $N_{js}$  estão na Tabela 11.

Tabela 11 - Constantes geométricas de Zwietering e Velocidades mínima de suspensão.

<b>Impelidor</b>	<b>Constante geométrica de Zwietering</b>	<b>Velocidade mínima de suspensão (RPM)</b>
Pás inclinadas	5.9	850

Fonte: AUTOR, 2020.

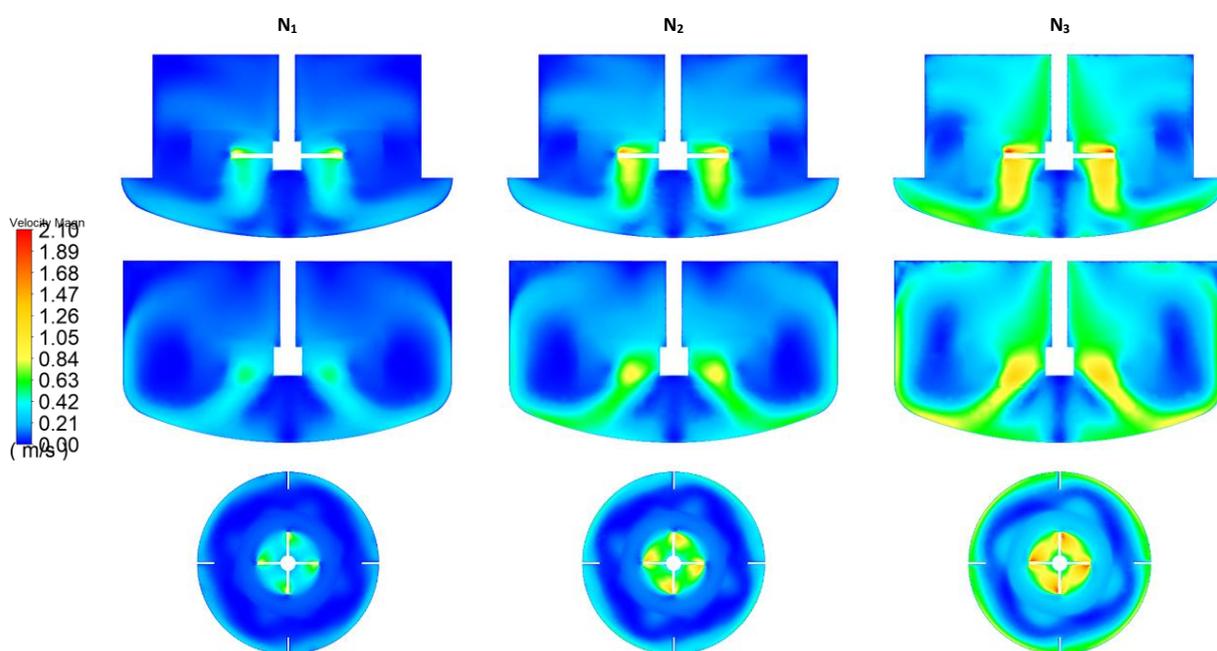
A velocidade de agitação obtida através desta correlação foi utilizada como referência para as simulações em CFD. Deve ser levado em consideração que os parâmetros utilizados pelos modelos foram sugeridos para tanques de tampo plano.

## 5.4. Simulação em CFD do sistema estacionário monofásico

### 5.4.1. Perfis de escoamento monofásicos

Os perfis para magnitude de velocidade no tanque são mostrados na Figura 47. Nota-se que para  $N_1$  é possível observar gradientes de velocidades não nulos em regiões críticas como o fundo do tanque e as regiões abaixo das chicanas. Estas são regiões de possível acúmulo de sólidos e por isto é importante que o campo de velocidade atinja estas regiões de forma significativa.

Figura 47 - Perfis de da magnitude da velocidade nos Plano 1, Plano 2 e Plano 3.



Fonte: AUTOR, 2021.

Por outro lado, nota-se que a parte superior do tanque apresenta regiões de baixa velocidade, o que pode levar à formação de regiões de acúmulo de reagentes que forem adicionados na superfície do líquido, isto é desfavorável ao rendimento da reação e aos requisitos de segurança, já que pode levar ao descontrole térmico da reação.

Baixas velocidades na parte superior do reator também podem significar que a velocidade aplicada talvez seja o suficiente para mover algumas partículas sólidas, mas não o suficiente para formação de uma nuvem de sólidos com altura satisfatória, o que sujeita o sistema ao acúmulo de

sólidos em uma faixa específica da altura do reator e uma distribuição não uniforme destas partículas no volume do reator.

Para  $N_2$  a influência do fluxo gerado pelo impelidor no fundo e paredes do tanque fica mais evidente. As regiões de baixa velocidade acima do nível do impelidor são reduzidas, principalmente próximo ao eixo, porém, as regiões próximas às paredes e no nível do líquido ainda mostram regiões de estagnação.

Observando o Plano 2 pode-se visualizar como o desenho do tampo torisférico do reator auxilia o campo de velocidade a mudar de direção sem que haja muitas perdas, este desenho faz com que os sólidos sejam deslocados pela força centrífuga gerada pelo agitador para os cantos do tampo do tanque e elevem-se com facilidade.

Para os perfis de  $N_3$  os campos de velocidades são intensos em quase todas áreas do reator. No Plano 3 pode-se observar uma diferença no campo de velocidade do escoamento “antes” e “depois” de passar próximo a cada chicana, o que demonstra que estes acessórios estão auxiliando na não formação de um vórtice ao redor do eixo.

Comparando os três planos observa-se também que o modelo levou em consideração as interações do escoamento com as paredes e que os efeitos destas interações não podem ser desprezíveis, vide as diferenças dos perfis do Plano 1 e Plano 2 próximos às paredes laterais. É possível notar também a redução de espessura da camada limite próximo às paredes com o aumento da velocidade.

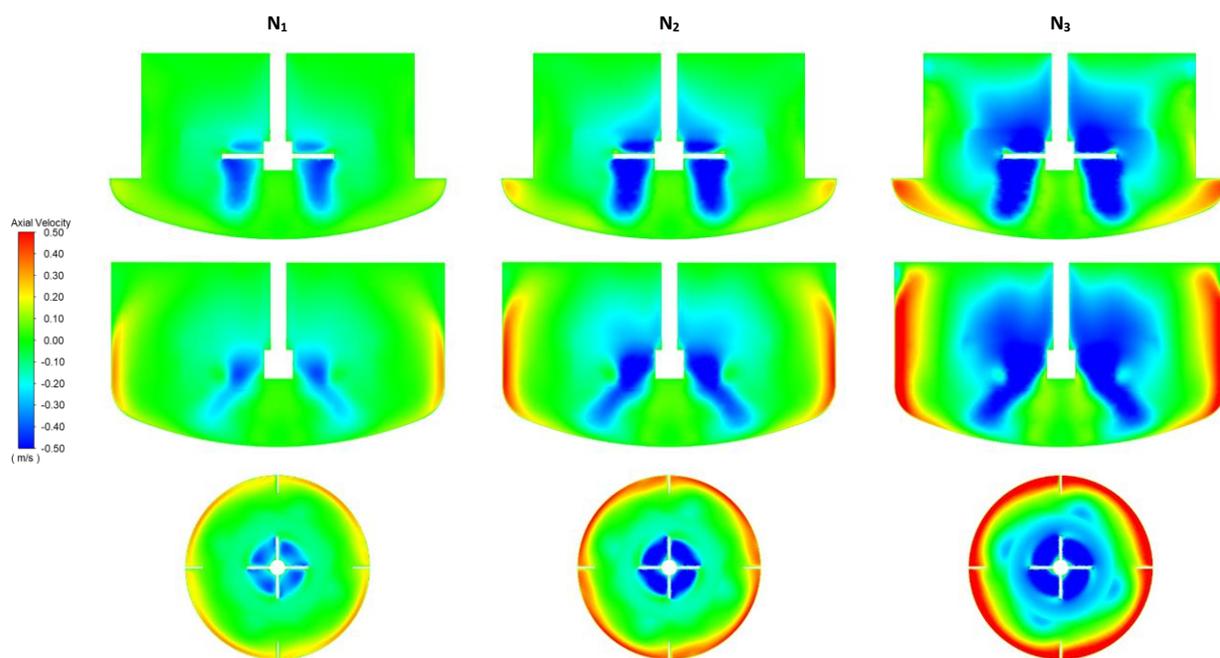
Pode-se observar para  $N_3$  que a “cauda” formada pelo bombeamento axial do impelidor desloca o líquido para baixo, do fundo do tanque dispersa-se radialmente até as paredes, onde tende a subir a um nível superior ao do líquido. Fisicamente, isto indica que a esta velocidade o escoamento provocaria perturbações intensas no nível de líquido.

Estas perturbações são indesejadas pois resultam na mistura da fase líquida com a fase gasosa presente na atmosfera logo acima do nível. Isto também indica que a energia fornecida ao sistema não está sendo utilizada apenas para a mistura fim do processo, mas também para a mistura com a fase gasosa, portanto, ou está se fornecendo energia em excesso ao sistema ou esta energia não está sendo bem aplicada.

Este comportamento também evidencia limitações do projeto e modelo matemático. Por se tratar de um modelo monofásico não é levada em consideração a interação existente na interface entre as fases líquida e gasosa. O nível de líquido é considerado como uma parede fixa por este modelo. Por isto, os resultados para os perfis de  $N_3$  devem ser observados com cuidado.

A Figura 48 traz os perfis da velocidade axial no reator. Esta componente da velocidade é especialmente importante para suspensão de sólidos. As velocidades negativas indicam que a direção é oposta à do eixo de referência, ou seja, são direcionadas para baixo, para o fundo reator, enquanto as velocidades positivas indicam um fluxo ascendente, em direção ao topo do reator.

Figura 48 - Perfis da velocidade axial nos Plano 1, Plano 2 e Plano 3.

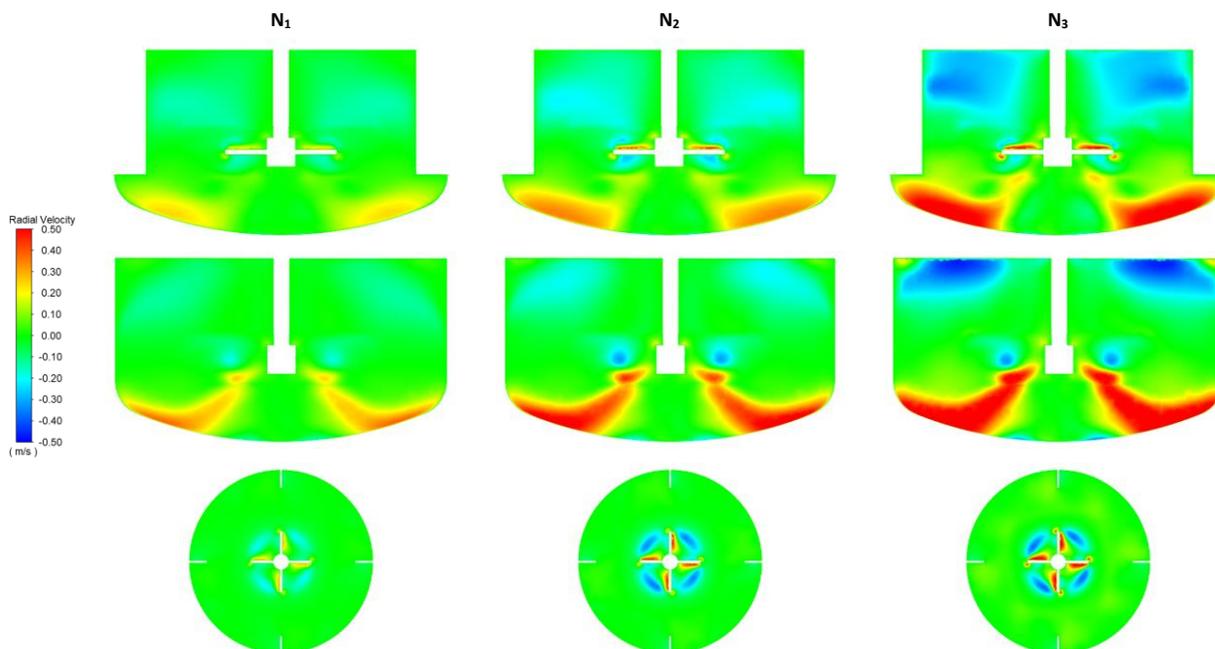


Fonte: AUTOR, 2021.

O Plano 3 facilita observar que o escoamento é predominantemente descendente na região central, logo próxima ao impelidor, e ascendente próximo às paredes. Os perfis no Plano 2, reforçam a suposição de que em  $N_3$  haveria perturbações no nível do líquido.

A Figura 49 traz os perfis para componente radial da velocidade. Estes perfis apresentam velocidades menos intensas que as das outras componentes, isto era esperado, visto que o impelidor de pás inclinadas proporciona um escoamento majoritariamente axial.

Figura 49 - Perfis da velocidade radial nos Plano 1, Plano 2 e Plano 3.

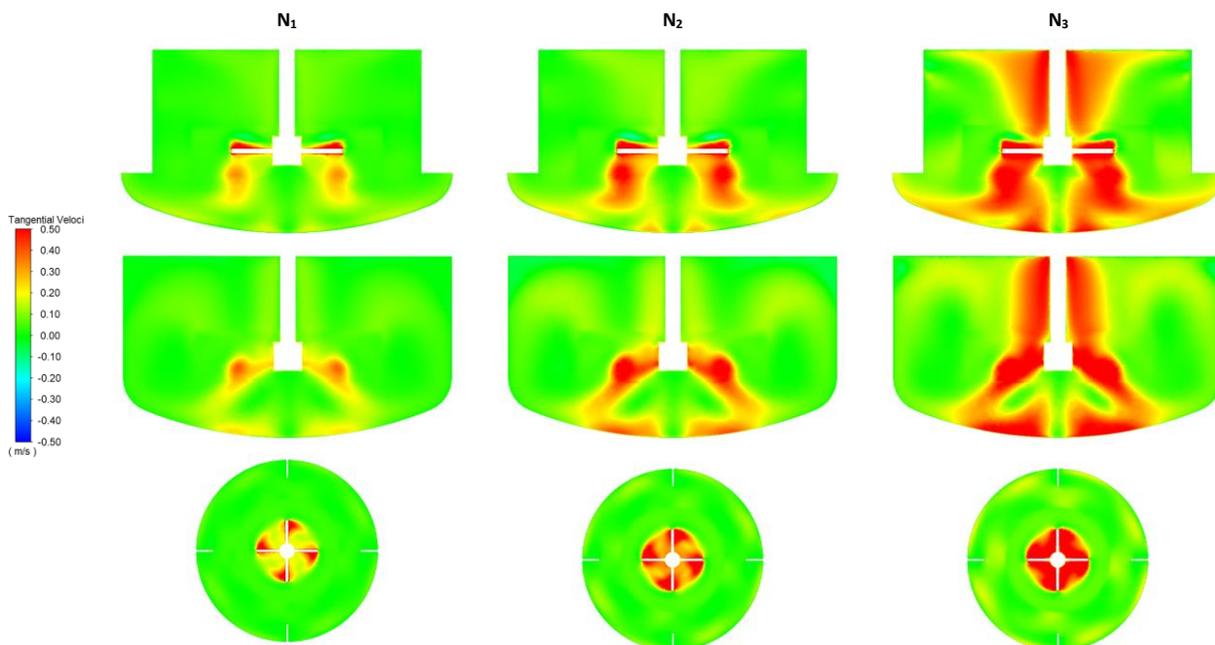


Fonte: AUTOR, 2021.

É possível observar que esta componente que é responsável por empurrar os sólidos do fundo para as paredes laterais do tanque. Também pode-se notar que esta componente é quase constante ao longo do reator, reforçando que o impelidor gera escoamentos axiais.

Na Figura 50 encontram-se os perfis para a componente tangencial da velocidade. Esta é uma componente indesejada quando se objetiva a mistura dos componentes. É função das chicanas reduzir a intensidade da velocidade tangencial.

Figura 50 - Perfis da velocidade tangencial nos Plano 1, Plano 2 e Plano 3.



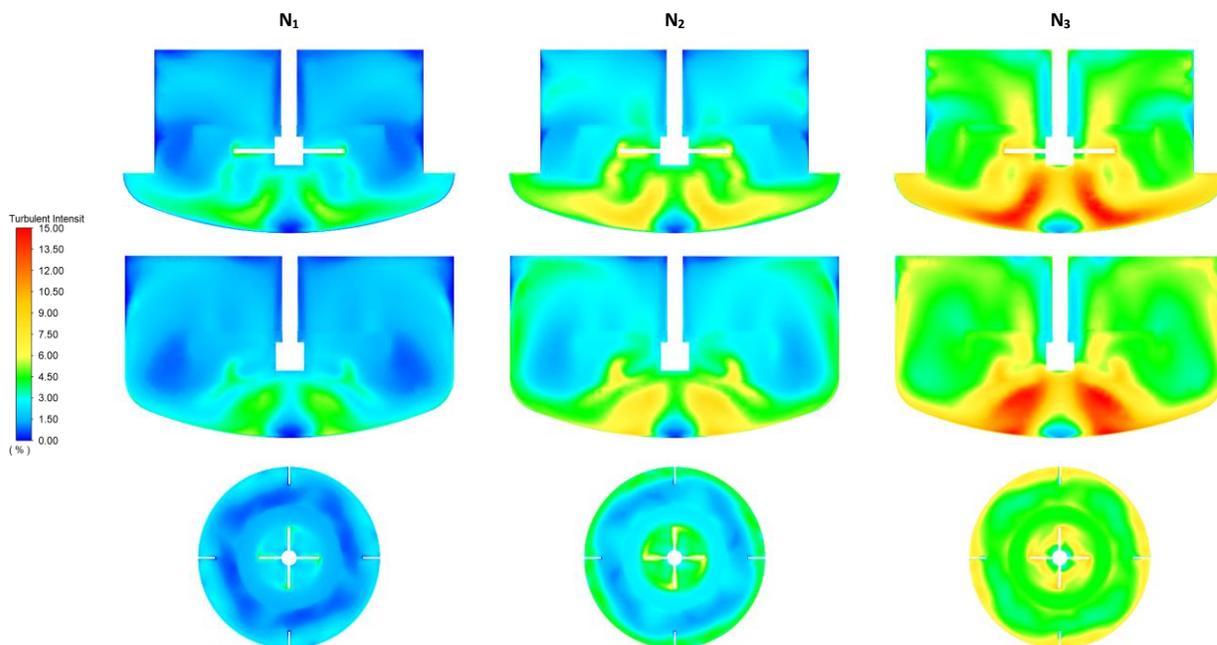
Fonte: AUTOR, 2021.

É interessante notar no Plano 1 e Plano 2 o aumento da velocidade tangencial ao redor do eixo do impelidor. Os perfis formados ao redor do eixo são indicativos de que pode haver formação de vórtices ao redor do eixo para  $N_2$  e  $N_3$ .

No caso de  $N_3$  isto fica mais evidente, já que as velocidades acima e abaixo do impelidor possuem praticamente a mesma intensidade. Este comportamento pode ocorrer devido à baixa razão entre o nível do líquido e o diâmetro do tanque, neste caso, o aumento do nível de líquido atenuaria e eventualmente evitaria a formação deste vórtice.

A Figura 51 mostra os perfis para intensidade de turbulência. Através destes perfis pode-se notar que em  $N_1$  já há uma distribuição de turbulência por quase todo domínio do reator, apesar da intensidade indicar um escoamento na faixa transitória.

Figura 51 - Perfis de intensidade de turbulência nos Plano 1, Plano 2 e Plano 3.

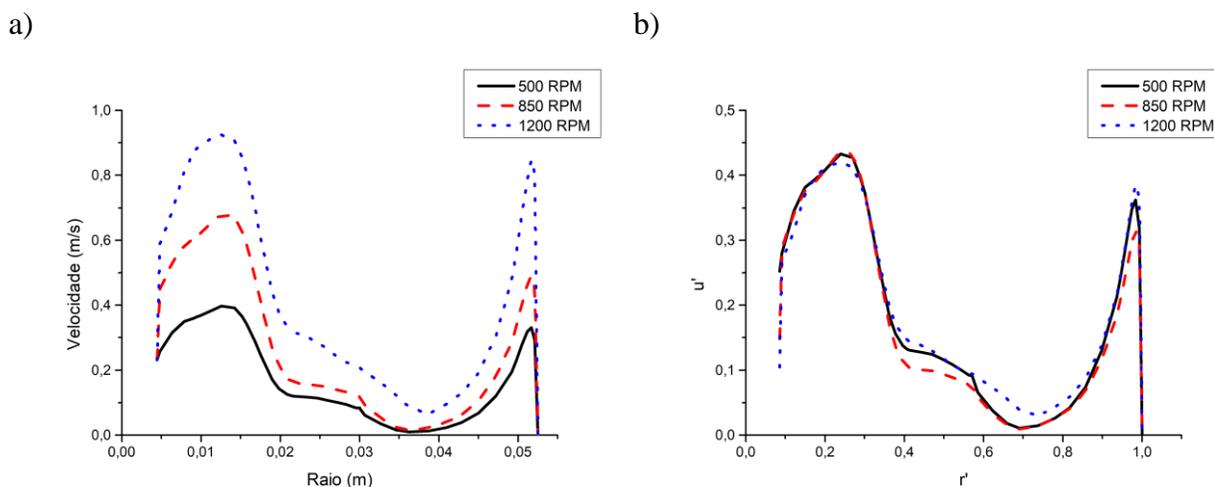


Fonte: AUTOR, 2021.

Com o aumento da velocidade de agitação, aumenta-se a intensidade da turbulência. Sendo a região abaixo do impelidor a de maior turbulência. Processos turbulentos são desejados em reatores por favorecem a mistura. A área de turbulência concentrada abaixo do impelidor favorece a dispersão das partículas sólidas nesta região, isto favorece o processo, visto que naturalmente as partículas sólidas (de alta densidade), tendem a se concentrar no fundo do tanque, abaixo do impelidor.

Os perfis de escoamento também podem ser avaliados pela análise das variações de velocidade em função do raio do tanque na altura do impelidor. Como mostra a Figura 52.

Figura 52 - Magnitude da velocidade em função do raio na altura do impelidor. a) valores absolutos e b) valores normalizados.



Fonte: AUTOR, 2021.

Na Figura 52 nota-se a presença de maiores valores de velocidade próximo ao raio do impelidor. Este comportamento é esperado uma vez que a quantidade de momento é transferida do impelidor para o fluido e diminui devido às dissipações viscosas do trajeto.

Nota-se também uma região entre o impelidor e as paredes onde as velocidades são quase nulas. Isto acontece porque o padrão de escoamento gerado pelo impelidor é predominantemente axial e a velocidade do fluido é mais intensa logo abaixo do impelidor e próximo às paredes, devido aos vórtices que se criam da interação entre o escoamento turbulento e as paredes e a influência da componente radial da velocidade.

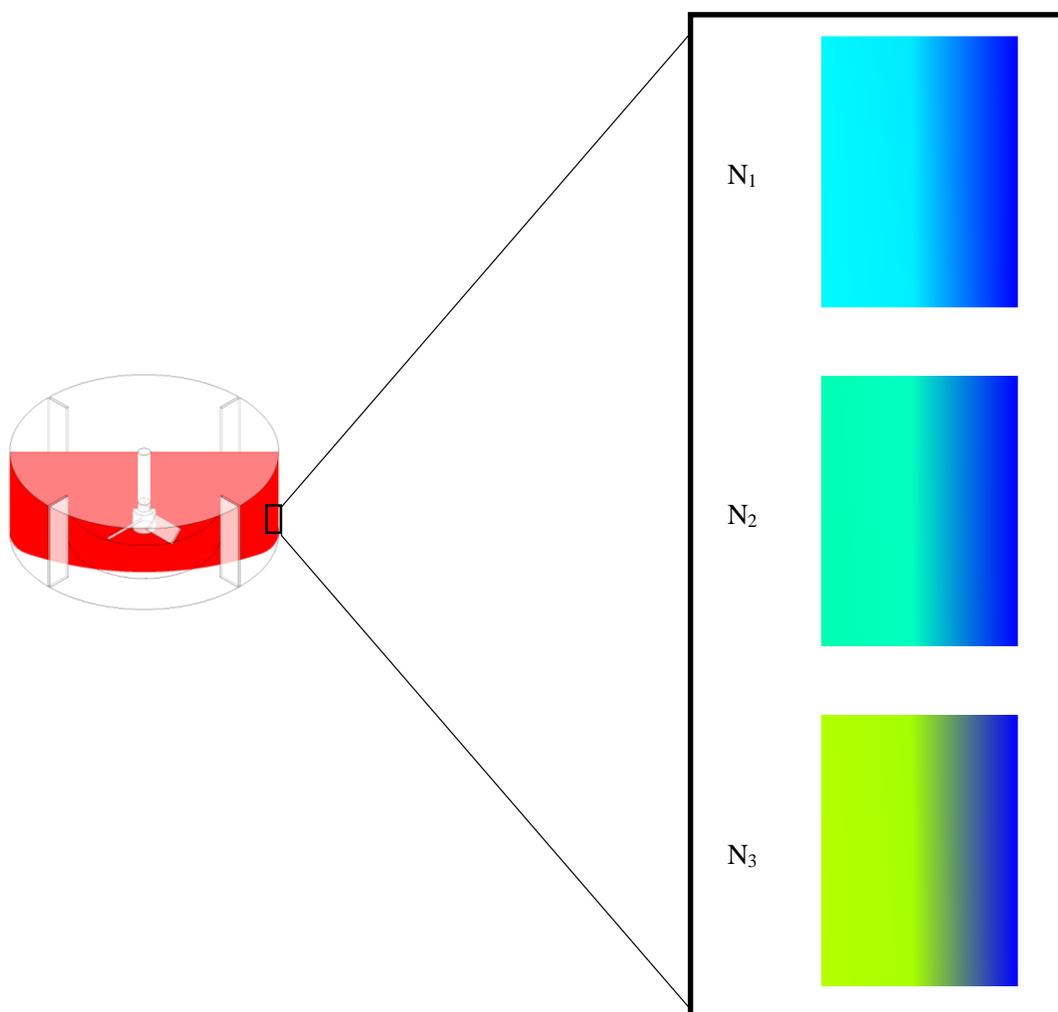
A componente radial é mais intensa no fundo do tanque, onde desloca o fluido em direção às paredes, e no nível acima do impelidor, onde desloca o fluido no sentido da parede para o eixo. Assim, a região na altura do impelidor e entre o raio do impelidor e as paredes tende a ter velocidades mais baixas. Isto é um indicativo de que os campos de velocidade nesta região podem ser aprimorados com base em alterações no projeto do tanque, chicanas ou impelidor.

Próximo às paredes a magnitude da velocidade chega a valores próximos ao das velocidades na região do impelidor, indicativo da turbulência gerada pela interação do escoamento com as paredes e do fenômeno de jato de parede. Ao se aproximar ainda mais das paredes o efeito de

camada limite passa a influenciar o escoamento e reduzir a velocidade até que essa seja nula quando em contato direto com as paredes.

A Figura 53 traz um recorte e ampliação do perfil da magnitude da velocidade próximo à parede do reator, é possível ver que na parede a velocidade é nula, devido à condição de contorno de não-deslizamento, a velocidade se intensifica ao se distanciar da parede, graças ao efeito de camada limite. Com o aumento da velocidade de rotação também é possível observar a redução da camada limite, graças ao aumento da turbulência no sistema.

Figura 53 - Condição de não deslizamento e efeito de camada limite nas paredes do reator.



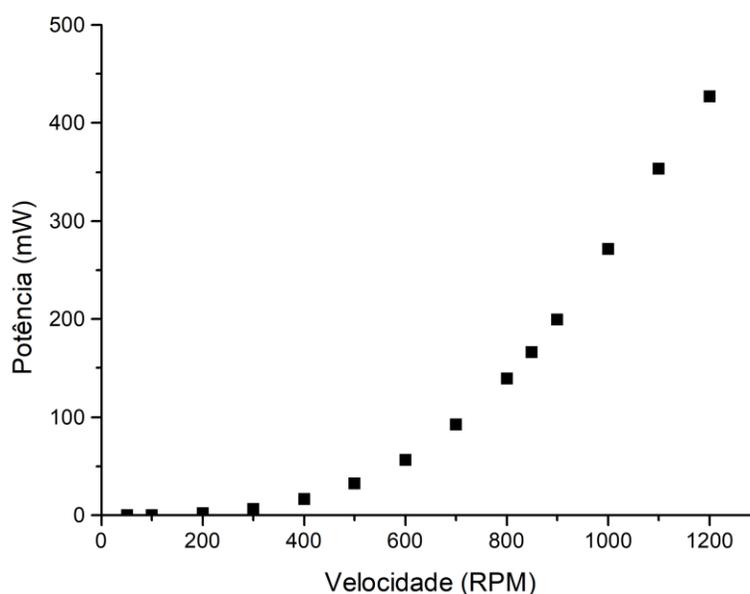
Fonte: AUTOR, 2021.

O gráfico normalizado evidencia como a semelhança entre as curvas observadas e que as grandezas adimensionais aplicadas podem ser utilizadas como um parâmetro para mudanças de escalas que mantenham semelhança geométrica com o reator modelado.

#### 5.4.2. Potência requerida

Para um reator com o impelidor de pás inclinadas e no nível de líquido do início da reação foram realizadas simulações para diferentes velocidades de agitação. Foi possível calcular a potência transferida do impelidor para o sistema através do torque gerado pelo impelidor. A Figura 54 mostra a curva da potência em função da velocidade angular.

Figura 54 - Curva da potência transferida pelo impelidor em função da velocidade angular do impelidor.



Fonte - AUTOR, 2020.

A potência cresce potencialmente à medida que a velocidade angular cresce. Com base nisso, foi proposto um ajuste de curva potencial para estes dados, como mostrado na Equação (9).

$$P = aN^b \quad (9)$$

Onde P é a potência transferida para o sistema pelo impelidor, N é a velocidade do impelidor e a e b são os coeficientes do ajuste potencial. Utilizando um software de ajuste de curvas, chegou-se ao modelo proposto pela Equação (10).

$$P_i = 1.04e^{-6} \cdot N^{2.81} \quad (10)$$

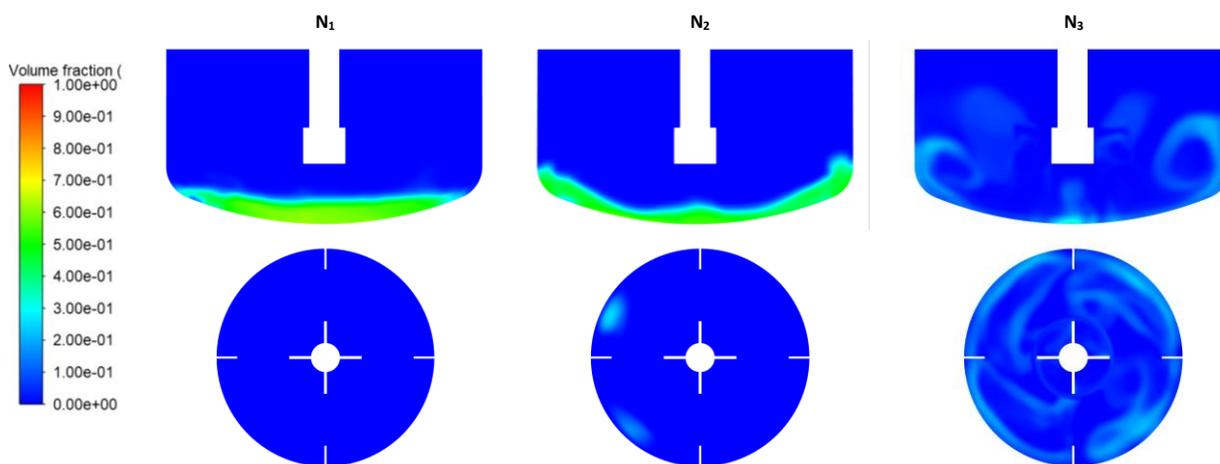
Este modelo apresentou coeficiente de determinação  $R^2 = 0,99$ . E pode ser utilizada para faixa de velocidades entre 50 RPM e 1200 RPM.

## 5.5. Simulação em CFD do sistema transiente multifásico

### 5.5.1. Perfis de distribuição de sólidos

A Figura 55 traz os perfis de fração volumétrica nos Plano 2 (plano vertical equidistante entre chicanas) e Plano 3 (plano horizontal na altura do centro do impelidor. Para  $N_1$ , no Plano 2 observa-se que há pouco impacto da agitação sobre a suspensão de sólidos, visto que estes estão concentrados quase que em sua totalidade no fundo do tanque.

Figura 55 - Perfis de distribuição de sólidos nos Plano 2 e Plano 3 para diferentes velocidades de agitação.



Fonte: Autor, 2021.

É possível observar também uma leve assimetria na área verde que indica a região mais concentrada em sólidos, isto é um indicativo de que apesar dos sólidos estarem no fundo do tanque eles não estão em repouso. A energia fornecida ao sistema pelo impelidor nestas condições não é suficiente para suspender as partículas, mas é suficiente para proporcionar a movimentação destas partículas no fundo do tanque.

Ainda para  $N_1$ , no Plano 3, nota-se que o contorno apresenta um azul sem variações de tonalidade. Isto se deve à ausência de partículas sólidas na altura do impelidor. Indicando que a

velocidade de agitação de 500 RPM (a velocidade praticada no processo de bancada na produção de rincoforol) não é recomendada para uma suspensão de sólidos no sistema analisado.

Para  $N_2$ , no Plano 2, a região de alta concentração de sólidos no fundo do tanque passa a apresentar um perfil ondulatório que denuncia a influência do escoamento axial sobre a fase sólida. No relevo da interface entre as fases é possível observar declínios logo abaixo dos impelidores e ascensões próximo às paredes, comportamento que corresponde ao fluxo axial proporcionado por impelidores do tipo pás inclinadas.

Para  $N_2$ , no Plano 3, surgem indícios da presença de sólidos na altura do impelidor, a assimetria do perfil indica um movimento ondulatório do sólido granular, este comportamento é observado no processo em batelada da Interacta química e serve como indicativo de que a modelagem das propriedades da fase granular, da força de arraste e da força de turbulência estão condizentes com o fenômeno físico.

Também é notável que as regiões de acúmulo presentes no Plano 3 são próximos às chicanas, indicando que o modelo considera a interação das fases com as paredes e de que estes acessórios podem auxiliar na dispersão dos sólidos por turbulência.

Para  $N_3$ , no Plano 2, não há áreas de acúmulo intenso de sólidos como nas velocidades anteriores. Isto é indicativo de que houve não só a suspensão dos sólidos, mas que os mesmos se encontram distribuídos pelo interior do reator.

No fundo do reator, logo abaixo do eixo de rotação, o movimento do impelidor gera uma região de altíssima vorticidade onde a força centrípeta é dominante e isto detém algumas partículas nesta região. Isto causa a formação de uma microrregião de acúmulo de sólidos que pode ser observada no gráfico da Figura 55.

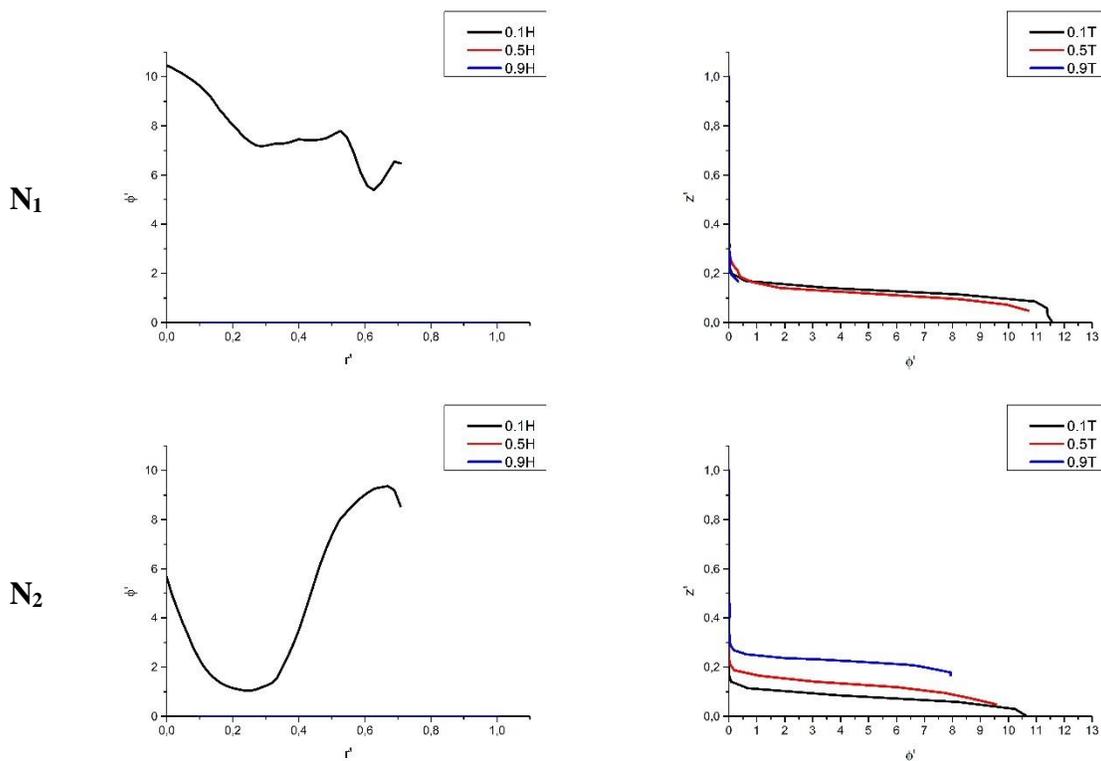
Ainda em  $N_3$ , mas no Plano 3, a presença de sólidos é visível e mostram-se distribuídos no plano. A presença de chicanas e alta velocidade de agitação faz com que o perfil seja ligeiramente assimétrico e caótico, o que é esperado em operações de mistura e reforça a escolha dos modelos de turbulência escolhidos.

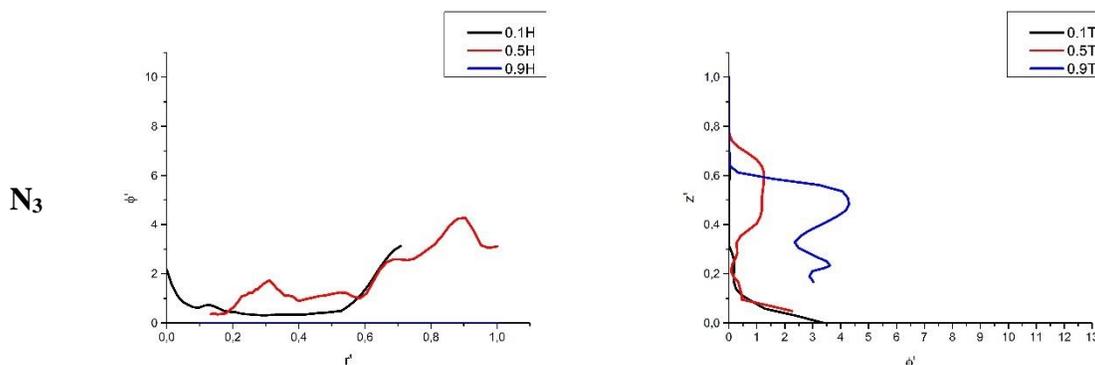
A análise do sistema fluidodinâmico através de contornos tem uma finalidade mais qualitativa do que quantitativa, e amplamente sensível à escolha da escala de cor aplicada e da metodologia que essa escala usa.

Por isto, estas análises devem ser complementadas com gráficos cartesianos quantitativos e com escalas normalizadas. A desvantagem do uso de tais gráficos é que a região analisada passa ser mais localizada, enquanto os contornos trazem uma análise de um plano contínuo que corta o domínio de estudo, os gráficos cartesianos limitam-se a algumas linhas dentro deste domínio.

A Figura 56 traz gráficos cartesianos para os perfis de fração volumétrica normalizada ( $\phi$ ) em função de posições no interior do tanque, o que permite analisar a distribuição de sólidos no reator quantitativamente. A condição alvo é a de distribuição perfeita, ou seja, que para qualquer ponto do tanque  $\phi'$  seja igual a 1.

Figura 56 - Perfis de distribuição da fase sólida em função da posição no reator para diferentes velocidades de agitação.





Fonte: AUTOR, 2021.

Para  $N_1$  os valores mostrados nos gráficos da Figura 56 trazem uma visão mais acurada do que foi mostrado pelos contornos da Figura 55. Próximo ao fundo do reator (0.1H), a concentração de sólidos varia entre 5 e 11 vezes acima do valor ideal, sendo mais intensa no centro do tanque, enquanto que não há presença de sólidos na meia altura do reator (0.5H) e nem próximo ao nível (0.9H).

Os sólidos estão concentrados entre 0 e 0.19H, este é exatamente o mesmo nível de sólidos apresentado quando o sistema está em repouso, sem agitação mecânica, isto reforça que  $N_1$  não é suficiente para suspender a fase sólida de acordo com o modelo aplicado.

Para  $N_2$  o sistema continua a não ter sólidos nas curvas para 0.5H e 0.9H, porém, o perfil de distribuição dos sólidos próximo ao fundo do tanque sofre alterações, e passa a ter  $\phi'$  próximo a 1 no raio equivalente ao raio do impelidor (entre 0.2T e 0.4T). O nível da nuvem de sólidos cresce de 0.19H para 0.28H e é mais alto próximo às paredes do tanque.

Isto indica uma estratificação radial da concentração de sólidos no fundo do tanque, com boa distribuição próximo ao centro e acúmulo próximo às paredes. Mesmo assim, a estas condições o sistema ainda apresenta regiões com até 11 vezes mais sólidos do que a condição ideal.

Para  $N_3$ , analisando a variação radial da distribuição de sólidos, em 0.1H,  $\phi'$  é menor que 1 na maior parte do raio do tanque, principalmente próximo ao centro do domínio, isto indica que não há acúmulo considerável de sólidos no fundo do tanque e que a fase sólida se encontra em suspensão.

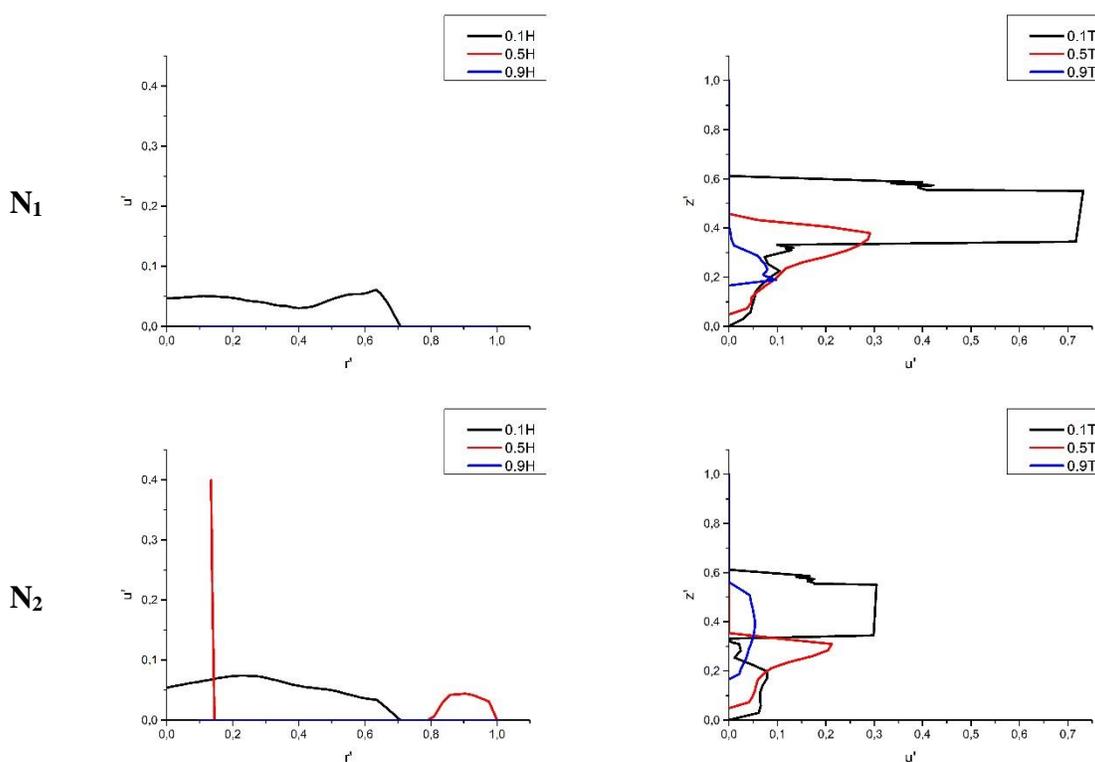
Em 0.5H, os valores de  $\phi'$  se mantêm próximo ao valor ideal entre 0 e 0.6T, a partir deste ponto o padrão de acúmulo nas regiões mais próximas às paredes torna a aparecer e ressalta o padrão de escoamento predominantemente axial.

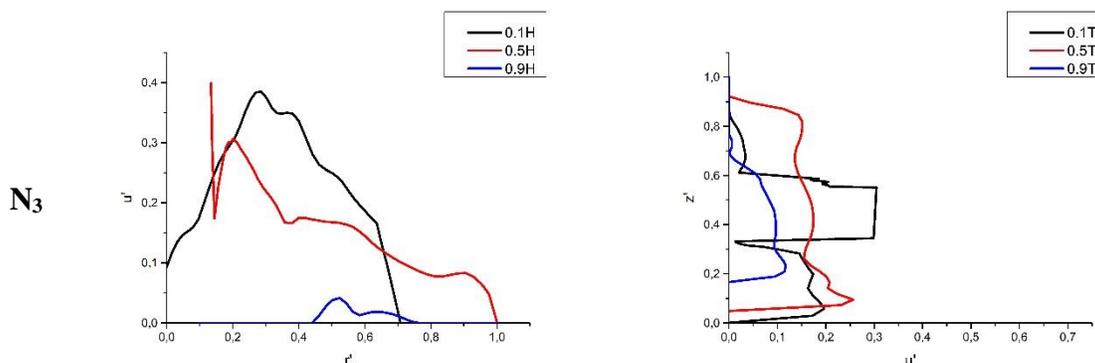
Analisando a variação axial de  $\phi'$  para  $N_3$  é notável que na região intermediária entre eixo e parede (0.5T) os valores de  $\phi'$  variaram próximos a 1 e alcançaram um nível para altura da nuvem equivalente a 0.75H, o que pode ser considerado uma ótima condição de suspensão e distribuição de sólidos em um tanque agitado.

### 5.5.2. Perfis de velocidade da fase sólida

A Figura 57 apresenta os perfis de velocidade da fase sólida e permite analisar faixas onde as partículas estão estagnadas. Estes gráficos reforçam que a faixa mais próxima ao nível do volume interno está estagnado em relação a fase sólida para todos casos estudados, menos N3, que apresenta leves perturbações próximo a 0.5T.

Figura 57 - Perfis de velocidade da fase sólida em função da posição no reator para diferentes velocidades de agitação.





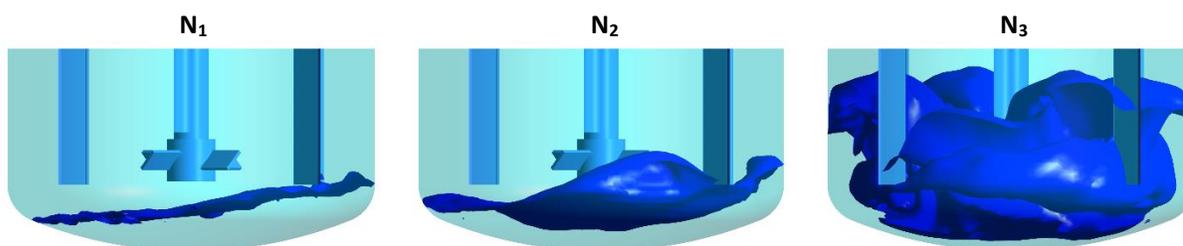
Fonte: AUTOR, 2021.

Estes gráficos comprovam que para  $N_1$  os sólidos concentrados no fundo do tanque não estão em repouso e possuem movimento. Estes gráficos também reforçam que  $N_3$  proporciona a movimentação da fase sólida bem mais distribuída intensa do que as outras condições analisadas, chegando a apresentar partículas em movimento pouco acima de  $0.9H$ .

### 5.5.3. Altura da nuvem de sólidos

Um parâmetro essencial para determinar a qualidade da distribuição de sólidos em um sistema é a altura da nuvem de sólidos. Este parâmetro é sensível à posição da amostra e não apresenta simetria, por isto, uma análise tridimensional é mais indicada. A Figura 58 apresenta superfícies isométricas da altura de nuvem de sólidos para cada uma das velocidades analisadas.

Figura 58 – Superfície da altura da nuvem de sólidos em diferentes velocidades de agitação



Fonte: Autor, 2021.

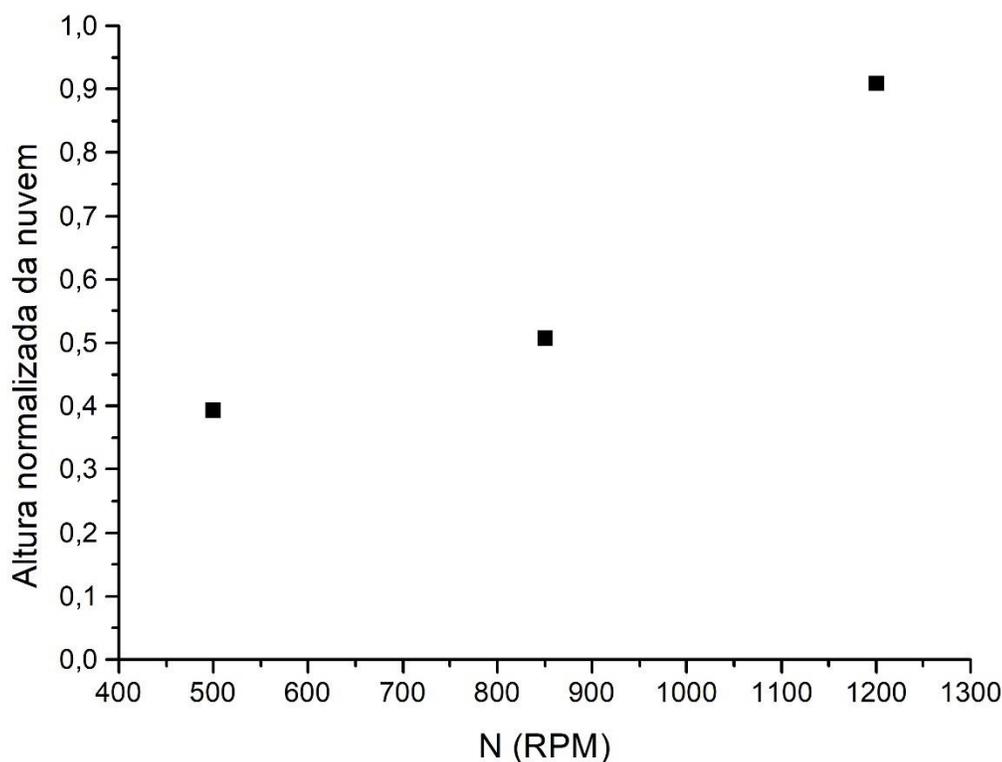
Para  $N_1$  se observa que a nuvem de sólidos está abaixo do satisfatório, mas a análise tridimensional reforça o comportamento ondulatório e assimétrico da fase granular e a influência dos modelos de força de arraste e força de dispersão turbulenta.

Para  $N_2$ , fica mais evidente que o uso apenas de análises unidimensionais ou bidimensionais pode induzir ao erro, visto a falta de simetria apresentada pela nuvem de sólidos nestas condições. A interação do movimento dos sólidos com as chicanas fica mais evidente com a diferença de acúmulo de sólidos nas regiões anteriores e posteriores a este acessório.

A superfície isométrica no caso de  $N_3$  reforça a qualidade da mistura sobre estas condições, com a superfície dispersa por quase todo volume. Interessante notar o comportamento ondulatório na região superior desta superfície e interação com as chicanas.

A Figura 59 mostra um gráfico com a variação da altura máxima normalizada da superfície isométrica em função das velocidades de agitação analisadas.

Figura 59 - Altura normalizada da nuvem de sólidos para as velocidades de agitação simuladas.



Fonte: Autor, 2021.

Quando comparadas as 3 velocidades de agitação utilizadas para as simulações é perceptível que  $N_2$  apresenta um comportamento mais próximo de  $N_1$  do que de  $N_3$ .  $N_2$  representa

a velocidade mínima de suspensão calculada através de correlações clássicas da literatura e, portanto, era esperado que o comportamento a esta velocidade se assemelha-se mais ao perfil apresentado em  $N_3$ , ou seja, que o sistema apresentasse uma suspensão mais evidente dos sólidos.

Logo, é possível que o valor estimado para  $N_2$  estivesse subdimensionado. Isto pode estar diretamente relacionado ao uso de expressões empíricas que foram determinadas com base em geometrias e projetos diferentes dos utilizados nesta modelagem.

O valor de  $N_2$ , portanto, deve ser tomado como uma estimativa inicial e simulações na faixa entre  $N_2$  e  $N_3$ . devem ser realizadas para determinar a velocidade mínima para suspensão de sólidos de acordo com o modelo utilizado.

## 6. Conclusões

A análise do rendimento da reação por meio de colorimetria realizada através de análise computacional de imagens se mostrou uma técnica promissora para aplicação em processos fechados, visto se tratar de uma análise não invasiva que traz um resultado para conversão de cor no sistema que pode ser relacionado à conversão da reação. Além de ser uma alternativa metodológica economicamente viável quando comparada aos métodos descritos na literatura.

O monitoramento da temperatura no reator evidenciou a necessidade de se determinar padrões operacionais, ou seja, de se manter condições de temperatura mais constantes e em valores pré-determinados no interior do reator. Portanto, melhorias no sistema de resfriamento são imprescindíveis, sendo sugerido o uso de reatores encamisados em conjunto de banho ultratermostático como forma de controlar as oscilações de temperatura no reator.

A temperatura de 40 °C deve ser considerada um valor máximo na inicialização da reação e o resfriamento deve ser iniciado no momento que o meio reacional atinge esta temperatura. Também é sugerida que a temperatura interna do reator seja mantida em torno de 25 °C, a esta temperatura o equipamento de troca térmica não necessita operar de forma extrema, economizando na malha energética do processo, não há troca térmica considerável em relação aos reagentes, que são inseridos no meio em temperatura ambiente e a formação de produtos indesejados é mitigada, visto que este é um valor mediano dentro das bateladas que foram monitoradas.

Quanto às operações de agitação e mistura, o processo reativo pode se beneficiar da utilização de tanques mecanicamente agitados com projetos que levem em conta a superfície de troca térmica e o formato do tanque. Devido ao aumento considerável de volume à cada reação é sugerível que as duas primeiras reações ocorrem em um tanque, enquanto a terceira reação tome parte em um outro recipiente, de maior volume.

O uso de impelidores do tipo pás inclinadas de 45° são indicados para as duas primeiras reações, onde a suspensão de sólidos é um parâmetro crucial para garantir a mistura do meio reacional. Para a terceira reação é indicado o uso de impelidores do tipo turbina de Rushton, que proporciona misturas mais eficientes para sistemas de líquidos imiscíveis.

É recomendável o uso de chicanas principalmente na primeira reação, quando a razão entre o nível de líquido e o diâmetro do reator é baixa, o que favorece a formação do indesejado vórtice em torno no eixo do impelidor.

As simulações simplificadas monofásicas em regime estacionário se mostraram uma poderosa ferramenta para o entendimento em um primeiro momento do comportamento das simulações com relação a parâmetros de geometria, malha e escolha de modelos. A partir destas simulações foi possível testar aspectos geométricos, técnicas de modelagem da geometria, diferentes tipos de malhas e os modelos de turbulência e escoamento rotacional em um tempo hábil de horas ou dias, bastante útil quando comparado com os modelos transientes multifásicos onde as simulações levam semanas ou meses.

As simulações transientes multifásicas geraram resultados referentes a distribuição de sólidos no sistema. De acordo com o modelo empregado, a velocidade de 500 RPM, praticada na produção de rincoforol em bancada, não é indicada para suspensão de magnésio em THF na geometria analisada. A velocidade prevista para suspensão de sólidos através da correlação de Zwietering de 850 RPM mostrou-se subdimensionada, e apesar de apresentar boa movimentação da fase sólida, não apresentou uma distribuição satisfatória da mesma.

A velocidade de 1200 RPM também foi analisada. Nesta condição, para a região entre eixo e parede do tanque, a distribuição de sólidos se manteve próxima aos valores ideais de homogeneidade. Também apresentou uma excelente performance em relação a altura da nuvem de sólidos, que ultrapassou os 90% da altura do nível de líquido no tanque.

## 7. Sugestões futuras

Esta pesquisa pode servir de base para outras. No campo do monitoramento de reações através de análise computacional de imagens há muito o que ser explorado. O programa ainda deve ser aplicado em um sistema com agitação e pode ser adaptado para acompanhar as oscilações na superfície do líquido.

Pode ser utilizado para monitorar reações em tempo real e pode ser estudado seu alcance e aplicabilidade em outras reações e para escalas experimentais diferentes. É possível também alterar o código de forma que acompanhe a variação do volume de líquidos para processos em semi-batelada e ser estudada a abordagem do algoritmo e adaptá-lo ao uso de redes neurais.

Quanto a malha térmica deste processo é possível modelar a transferência de calor no reator em função do tempo, desenvolvendo expressões para determinar uma temperatura fixa de operação para camisa do reator ou até desenvolver uma curva de temperatura, fazendo com que a temperatura da camisa seja programável e se adapte ao perfil de calor trocado com o reator.

Sugere-se também um estudo específico para determinar a temperatura interna do reator que deve se ter como objetivo durante a operação, tendo em vista um ótimo entre o custo energético para se manter a temperatura, o tempo de reação e a seletividade da reação.

Para isto seriam necessárias pesquisas voltadas para determinação das leis de taxa de reação para cada uma das reações, estas pesquisas são imprescindíveis para o entendimento das reações e para o posterior *scale-up*.

Também podem ser desenvolvidas curvas com relação a velocidade de agitação do meio reacional, fazendo com que a velocidade de agitação se adapte ao volume de líquido de forma a atuar em uma relação ótima entre energia fornecida ao sistema e requerida pelo motor.

Quanto à fluidodinâmica do sistema, os modelos sugeridos neste trabalho podem ser avaliados experimentalmente, também são sugeridos estudos que trabalhem o projeto dos componentes e relações geométricas, alterando posicionamento do impelidor, projeto do impelidor, projeto de chicanas, entre outros.

Um estudo experimental e numérico focado na ampliação de escala também é sugerido, pode ser utilizado os equipamentos já existentes no LPqRN (os reatores encamisados de 1L e 10L)

para estudar quais os parâmetros de semelhança geométrica que se enquadram neste sistema, possibilitando o desenvolvimento de uma planta de maior escala no futuro.

## 8. Referências

- AFSHAR GHOTLI, R. et al. Liquid-Liquid Mixing in Stirred Vessels: a Review. **Chemical Engineering Communications**, v. 200, n. 5, p. 595–627, 2013.
- ALDANA, R. C.; ALDANA, J. A.; MOYA-MURILLO, O. M. Manejo del picudo *Rhynchophorus palmarum* L. (Coleoptera: Curculionidae). **Ica**, p. 51, 2011.
- ANSYS INC. **ANSYS© Fluent user's guide**. R2020.2 ed. Canonsburg, PA: ANSYS inc, 2020.
- ASCANIO, G. Mixing time in stirred vessels: A review of experimental techniques. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 23, n. 7, p. 1065–1076, 2015.
- ASCANIO, G.; CASTRO, B.; GALINDO, E. Measurement of power consumption in stirred vessels-a review. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 82, n. 9 SPEC. ISS., p. 1282–1290, 2004.
- BICKELHAUPT, F. Organomagnesium chemistry: Nearly hundred years but still fascinating. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 475, n. 1–2, p. 1–14, 1994.
- BOWERS, W. W. et al. 3-methyl-3-buten-1-ol: An aggregation pheromone of the four-eyed spruce bark beetle, *Polygraphus rufipennis* (Kirby) (Coleoptera: Scolytidae). **Journal of Chemical Ecology**, v. 17, n. 10, p. 1989–2002, 1991.
- BRAINER, M. S. DE C. P. Produção de coco: o nordeste é destaque nacional. **Caderno Setorial ETENE**, v. 3, n. 61, p. 1–25, 2018.
- CABARET, F. et al. Mixing time analysis using colorimetric methods and image processing. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 14, p. 5032–5042, 2007.
- CHANGI, S. M.; WONG, S. W. Kinetics Model for Designing Grignard Reactions in Batch or Flow Operations. **Organic Process Research and Development**, v. 20, n. 2, p. 525–539, 2016.
- DE SOUSA, P. R. M. AMPLIAÇÃO DE ESCALA DE TANQUES CONDICIONADORES UTILIZADOS NA FLOTAÇÃO DE APATITA. **Tese de Doutorado**, 2007.
- DELAPLACE, G. et al. Determination of mixing time by colourimetric diagnosis - Application to a new mixing system. **Experiments in Fluids**, v. 36, n. 3, p. 437–443, 2004.
- DER WESTHUIZEN, A. P. V.; DEGLON, D. A. Evaluation of solids suspension in a pilot-scale

mechanical flotation cell: The critical impeller speed. **Minerals Engineering**, v. 20, n. 3, p. 233–240, 2007.

DEVARAJULU, C.; LOGANATHAN, M. Effect of impeller clearance and liquid level on critical impeller speed in an agitated vessel using different axial and radial impellers. **Journal of Applied Fluid Mechanics**, v. 9, n. 6, p. 2753–2761, 2016.

EL-GHANY, N. M. A. Semiochemicals for controlling insect pests. **Journal of Plant Protection Research**, p. 1–11, 2019.

ENDE, D. J. et al. Preparation of grignard reagents: FTIR and calorimetric investigation for safe scale-up. **Organic Process Research and Development**, v. 3, n. 5, p. 319–329, 1999.

EPPO. *Rhynchophorus palmarum*. **EPPO Bulletin**, v. 35, n. 3, p. 468–471, 2005.

FAO. **World Food and Agriculture Statistical Pocketbook**. Roma: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2019.

FELLOWS, P. J. **Food Processing Technology. Principles and Practice**. 2<sup>a</sup> ed. Cambridge: CRC Press, 2000.

FERREIRA, J. M. S. et al. Manejo integrado da broca-do-olho-do-coqueiro *Rhynchophorus palmarum* L. (Coleoptera: Curculionidae). p. 1–8, 2014.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 4<sup>a</sup> ed. Ann Arbor, Michigan: LTC, 1995.

FOUST, A. S. et al. **Princípios das operações unitárias**. 2<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro: LTC, 1982.

FOX, E. A.; GEX, V. E. Single-phase blending of liquids. **AIChE Journal**, v. 2, n. 4, p. 539–544, 1956.

FURUKAWA, H. et al. Correlation of power consumption for several kinds of mixing impellers. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 2012, 2012.

GEANKOPOLIS, C. J. **Transport Process and Unit Operations**. 3. ed. Boston: Allyn and Bacon, 1983.

GRIFFITH, R. Red ring disease of coconut palm. **Plant Disease**, v. 71, p. 193–196, 1987.

HOFFMANN, K. H.; DETTNER, K.; TOMASCHKO, K. H. Chemical signals in insects and other arthropods: From molecular structure to physiological functions. **Physiological and Biochemical Zoology**, v. 79, n. 2, p. 344–356, 2006.

IBGE. Produção Agrícola Municipal: Culturas Temporárias e Permanentes. v. 43, 2016.

KADAM, A. et al. Comparative performance evaluation and systematic screening of solvents in a range of Grignard reactions. **Green Chemistry**, v. 15, n. 7, p. 1880–1888, 2013.

KAMINOYAMA, M. Review of visualization of flow and dispersion states of slurry system fluids in stirred vessels. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 47, n. 2, p. 109–114, 2014.

KASAT, G. R.; PANDIT, A. B. Review on Mixing Characteristics in Solid-Liquid and Solid-Liquid-Gas Reactor Vessels. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 83, n. 4, p. 618–643, 2008.

KILPATRICK, M.; SIMONS, H. P. The kinetics of the formation of the grignard reagent. I. Preliminary experiments. **Journal of Organic Chemistry**, v. 2, n. 5, p. 459–469, 1937.

KRYK, H.; HESSEL, G.; SCHMITT, W. Improvement of process safety and efficiency of grignard reactions by real-time monitoring. **Organic Process Research and Development**, v. 11, n. 6, p. 1135–1140, 2007.

LANE, G. L. Improving the accuracy of CFD predictions of turbulence in a tank stirred by a hydrofoil impeller. **Chemical Engineering Science**, v. 169, p. 188–211, 2017.

LAW, J. H.; REGNIER, F. E. Pheromones john h. law and fred e. regnier. **Perception**, 1971.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. 3<sup>a</sup> ed. Oregon: John Wiley & Sons, 1999.

MAVROS, P. Flow Visualization in Stirred Vessels. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 79, n. 2, p. 113–127, 2001.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 5<sup>a</sup> ed. Cingapura: McGraw-Hill International Editions, 1993.

MELTON, L. A. et al. DISMT - Determination of mixing time through color changes. **Chemical Engineering Communications**, v. 189, n. 3, p. 322–338, 2002.

NAVARRO, D. M. F. et al. Aspectos práticos relacionados ao uso do rincoforol, o feromônio de agregação da broca-do-olho-do-coqueiro *Rhynchophorus palmarum* L. (Coleoptera: Curculionidae) no controle de pragas do coqueiro. Análise de sua eficiência em campo. v. 25, n. 1, p. 32–36, 2002.

NOOR, I.-E.-. **Mixing operation**, 2013.

NORWOOD, K. W.; METZNER, A. B. Flow patterns and mixing rates in agitated vessels. **AIChE Journal**, v. 6, n. 3, p. 432–437, 1960.

OCHIENG, A.; ONYANGO, M. S. CFD simulation of solids suspension in stirred tanks: Review. **Hemijaska Industrija**, v. 64, n. 5, p. 365–374, 2010.

OEHLSCHLAGER, A. C. et al. Chirality and Field Activity of Rhynchophorol, the Aggregation Pheromone of the American Palm Weevil. **Naturwissenschaften**, n. 79, p. 134–135, 1992.

OEHLSCHLAGER, A. C. et al. Control of Red Ring Disease By Mass Trapping of *Rhynchophorus palmarum* (Coleoptera: Curculionidae). **Florida Entomologist**, v. 85, n. 3, p. 507–513, 2002.

OEHLSCHLAGER, A. C. Palm Weevil Pheromones – Discovery and Use. **Journal of Chemical Ecology**, v. 42, n. 7, p. 617–630, 2016.

PAUL, E. L.; ATIEMO-OBENG, V. A.; KRESTA, S. M. **Handbook of Industrial Mixing**. 1<sup>a</sup> ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2004.

PRETORIUS, C. et al. How Oversized Mixers Became an Industry Standard. **Proceedings of the Water Environment Federation**, v. 2015, n. 11, p. 3930–3953, 1 jan. 2015.

PUKKELLA, A. K. et al. Improved mixing of solid suspensions in stirred tanks with interface baffles: CFD simulation and experimental validation. **Chemical Engineering Journal**, v. 358, n. September 2018, p. 621–633, 2019.

RIBEIRO, D. DA C. Modelagem e simulação do escoamento de sistemas multifásicos em reatores agitados mecanicamente. **Tese de Doutorado**, 2012.

ROCHAT, D. et al. Male-produced aggregation pheromone of the american palm weevil, *Rhynchophorus palmarum* (L.) (Coleoptera, Curculionidae): Collection, identification, electrophysiological activity, and laboratory bioassay. **Journal of Chemical Ecology**, v. 17, n. 11,

p. 2127–2141, 1991.

ROSA, V. DA S. Transferência de calor e scale-up de tanques com impulsores mecânicos em operação com fluidos não-Newtonianos Transferência de calor e scale-up de tanques com impulsores mecânicos em operação com fluidos não-Newtonianos. 2017.

SANTILLANA, A.; FRENCH, C. Invasive Species Compendium Datasheet report for *Rhynchophorus palmarum* ( South American palm weevil ). 2008.

SCHUMACHER, P. et al. Long flights in *Cydia pomonella* L. (Lepidoptera: Tortricidae) measured by a flight mill: Influence of sex, mated status and age. **Physiological Entomology**, v. 22, n. 2, p. 149–160, 1997.

SILVERMAN, G. S.; RAKITA, P. E. **Handbook of Grignard Reagents**. 6<sup>a</sup> ed. Nova Iorque: CRC Press inc, 1996.

SKELLAND, A. H. P.; SEKSARIA, R. Minimum Impeller Speeds for Liquid-Liquid Dispersion in Baffled Vessels. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 17, n. 1, p. 56–61, 1978.

ŠOBOTNÍK, J. et al. (E,E)- $\alpha$ -farnesene, an alarm pheromone of the termite *Prorhinotermes canalifrons*. **Journal of Chemical Ecology**, v. 34, n. 4, p. 478–486, 2008.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

TILSTAM, U.; WEINMANN, H. Activation of Mg metal for safe formation of Grignard reagents on plant scale. **Organic Process Research and Development**, v. 6, n. 6, p. 906–910, 2002.

TING, D. Human Health Risk Assessment of Isomate LBAM Plus Human Health Risk Assessment. n. April, 2009.

VAN DE VUSSE, J. G. Mixing by agitation of miscible liquids Part I. **Chemical Engineering Science**, v. 4, n. 4, p. 178–200, 1955.

VEGA-ALVARADO, L. et al. An Image Analysis Method for the Measurement of Mixing Times in Stirred Vessels. **Chemical Engineering and Technology**, v. 34, n. 6, p. 859–866, 2011.

VERSTEEG, H. K.; MALALASEKERA, W. **An Introduction to Computational Fluid Dynamics**. 2. ed. Harlow: Pearson Education Limited, 2007. v. 1

VISURI, O.; LAAKKONEN, M.; AITTAMAA, J. A digital imaging technique for the analysis of local inhomogeneities from agitated vessels. **Chemical Engineering and Technology**, v. 30, n. 12, p. 1692–1699, 2007.

WISS, J.; ERMINI, G. Safety improvements of a Grignard reaction by controlling the reactant feed rate by on-line concentration monitoring using NIR. **Organic Process Research and Development**, v. 10, n. 6, p. 1282–1286, 2006.

WISS, J.; LÄNZLINGER, M.; WERMUTH, M. Safety improvement of a grignard reaction using on-line NIR monitoring. **Organic Process Research and Development**, v. 9, n. 3, p. 365–371, 2005.

WITZGALL, P. et al. Codling Moth Management and Chemical Ecology. **Annual Review of Entomology**, v. 53, n. 1, p. 503–522, 2008.

WITZGALL, P.; KIRSCH, P.; CORK, A. Sex pheromones and their impact on pest management. **Journal of Chemical Ecology**, v. 36, n. 1, p. 80–100, 2010.

WONG, S. W. et al. Operation Strategy Development for Grignard Reaction in a Continuous Stirred Tank Reactor. **Organic Process Research and Development**, v. 20, n. 2, p. 540–550, 2016.

YAO, M. et al. The ancient chemistry of avoiding risks of predation and disease. **Evolutionary Biology**, v. 36, n. 3, p. 267–281, 2009.

ZWIETERING, T. N. Suspending of solid particles in liquid by agitators. **Chemical Engineering Science**, v. 9, p. 244–253, 1958.