

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ARTHUR BARBOSA DE LIRA

**ESTUDO FLUIDODINÂMICO DA SEPARAÇÃO DE FASES NA PRODUÇÃO DE
BIODIESEL**

Maceió
2019

ARTHUR BARBOSA DE LIRA

**ESTUDO FLUIDODINÂMICO DA SEPARAÇÃO DE FASES NA PRODUÇÃO DE
BIODIESEL**

Dissertação de mestrado, apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof. Dr^a Simoni Margaretti Plentz Meneghetti.

Co-orientador: Prof. Dr. João Inácio Soletti.

Maceió
2019

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho

L768e Lira, Arthur Barbosa de.
Estudo fluidodinâmico da separação de fases na produção de biodiesel / Arthur
Barbosa de Lira. – 2019.
95 f. : il. color.

Orientadora: Simoni Margareti Plentz Meneghetti.

Co-orientador: João Inácio Soletti.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de
Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química. Maceió, 2019.

Bibliografia: f. 89-95.

1. Biodiesel. 2. Reator. 3. Misturas (Química). 4. Fluidodinâmica Computacional.
I. Título.

CDU:662.767.2

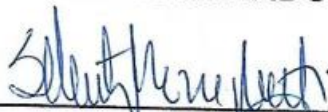
Arthur Barbosa de Lira

“Estudo fluidodinâmico da separação de fases na produção de biodiesel”

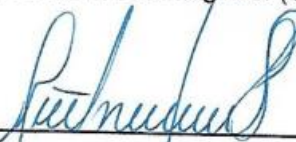
Dissertação apresentada à Universidade Federal de Alagoas, como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em: Maceió, 29 de março de 2019.

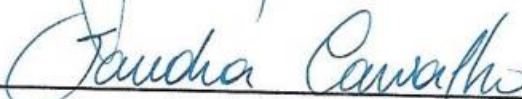
BANCA EXAMINADORA



Prof.^a. Dr.^a. Simoni Margareti Plentz Meneghetti (Orientadora – PPGEQ/UFAL)



Prof. Dr. João Inácio Soletti (Coorientador – PPGEQ/UFAL)



Prof.^a. Dr.^a. Sandra Helena Vieira de Carvalho (PPGEQ/UFAL)



Prof. Dr. Antônio Martins de Oliveira Júnior (UFS)



Prof.^a. Dr.^a. Amanda Santana Peiter (CECA/UFAL)



AGRADECIMENTOS

Agradeço à professora Dr^a Simoni Meneghetti e professor Dr. João Inácio Soletti pela orientação, esclarecimentos e incentivo para o desenvolvimento do trabalho.

Aos amigos Anderson, Davison, Grazielle, Lais, Neto e toda a turma do mestrado em engenharia química 2017.1 que sempre se apoiou e manteve-se unida nas peijas da vida de estudante.

À minha família, pessoas próximas e minha companheira Ellen Borges pelo carinho e toda a compreensão ao longo desse período, principalmente nos momentos de ausência e estresse.

Aos meus colegas de trabalho do IFAL, também pela compreensão e suporte dado para o desenvolvimento da pesquisa.

A todos os envolvidos com o PPGEQ – UFAL, pela organização do programa de mestrado, tendo primeiramente tornado tudo isso possível.

À CAPES, pelo auxílio financeiro dado.

RESUMO

A civilização contemporânea desenvolveu uma grande dependência por combustíveis fósseis. Por provirem de fontes não renováveis, a perspectiva de seu esgotamento, bem como problemas ambientais relativos à queima dos mesmos vêm incentivando a busca por fontes alternativas de energia. O biodiesel é uma opção de substituição ao diesel de petróleo e é produzido principalmente pela reação de transesterificação de óleos e/ou gorduras animais e/ou vegetais com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador alcalino. Para minimizar problemas de transferência de massa na transesterificação, reatores do tipo tanque agitado podem ser utilizados. Visando a junção das etapas de reação e separação do processo de produção do biodiesel, foi estudada a separação das fases formadas na produção de biodiesel em um tanque vertical contínuo contendo agitação. A análise foi feita com auxílio da fluidodinâmica computacional através de um modelo multifásico com abordagem Euleriana-Euleriana utilizando o modelo padrão K- ϵ de turbulência, método MFR para simulação da rotação do impelidor e adição da força de arraste para interação entre as fases. Foram testadas as velocidades de 350 rpm e 250 rpm para o impelidor, bem como dois diâmetros médios de gotícula para a fase dispersa, $5,5 \cdot 10^{-5}$ m e $4,0 \cdot 10^{-5}$ m. Os resultados mostraram para esse sistema a formação de uma região de alta turbulência, que se dissipa rapidamente a regiões de recirculação de baixas velocidades adjacentes. As gotículas menores são mantidas suspensas, o que permite a separação das gotículas de maior diâmetro, não havendo diferença significativa entre as velocidades de agitação estudadas. O sistema foi então simulado com 3 vazões de entrada, sendo 10^{-3} kg/s, 10^{-4} kg/s e 10^{-5} kg/s combinadas com os dois diâmetros de gotícula média. O aumento da vazão apresentou maior influência para as gotículas de maior diâmetro, enquanto pouca mudança foi observada no caso das gotículas menores. Vazões da ordem de 10^{-3} kg/s, impediram totalmente a separação das fases para ambos os casos.

Palavras-chave: Biodiesel, Reator, Agitação e Mistura, Fluidodinâmica Computacional

ABSTRACT

The contemporaneous civilization has developed a great dependence on fossil fuels. Since these are provided from non-renewable sources, the perspective of its depletion and the environmental issues caused by its combustion directs researches towards alternative sources of energy. Biodiesel is one viable option for substitution of the diesel fuel, and it is mainly produced by transesterification of vegetable/animal oil/fat with a short-chain alcohol in presence of an alkaline catalyst. Stirred tank reactors can be used to overcome mass-transfer limitations on transesterification. Aiming the unification of reaction and separation steps, the separation of formed phases in biodiesel production process was studied in a continuous vertical stirred tank. Computational fluidodynamics analysis was made, with a Eulerian-Eulerian multiphase model using standard K- ϵ for turbulence, MFR for the rotating impeller and interphase drag force included. Impeller speed was set 350 rpm and 250 rpm with two mean droplet diameters for dispersed phase, $5 \cdot 10^{-5}$ m e $4,4 \cdot 10^{-5}$ m. Results shows an intense turbulence region around the impeller that dissipates rapidly in adjacent low speed recirculation zones. The smaller droplets are kept in suspension while the larger are easily separated, with no significant differences in separation between the impeller speeds. Simulations with three inlet mass flow rates, 10^{-3} kg/s, 10^{-4} kg/s and 10^{-5} kg/s, combined with the two droplet diameters shows that the increase of the mass flow has greater influence on larger droplets, while little change for the smaller droplets was observed. Mass flow rates of 10^{-3} kg/s, however, avoided phase separation for both cases.

Keywords: Biodiesel, Reactor, Agitation and Mixing, Computational Fluidodynamics

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição da energia consumida mundialmente em 2015.	16
Figura 2 - Modelo para Produção de Petróleo de Fontes Convencionais.	17
Figura 3 - Produção de biodiesel no Brasil a partir de 2005.	20
Figura 4 - Representação de um Triacilglicerídeo	21
Figura 5 - Esquema geral da reação de transesterificação.	23
Figura 6 - Esquema completo da reação de transesterificação.	27
Figura 7 - Estágios da reação de transesterificação.	29
Figura 8 - Rendimento por tempo em rotas metélicas para produção de biodiesel de soja.	30
Figura 9 - Rendimento por tempo em rotas etélicas para produção de biodiesel de soja.	30
Figura 10 - Esquema de fluxo em um misturador estático.	32
Figura 11 - Impelidores de entrada de topo (a) e entrada lateral (b).	33
Figura 12 - Escoamento tipo axial (a) e radial (b).	33
Figura 13 - tipos de impelidores: Pás retas (a), hélice (b), turbina (c) e pás inclinadas (d).	34
Figura 14 – Volume de controle para MVF em duas dimensões.	38
Figura 15 - Discretização dos volumes e superfícies no elemento de controle.	39
Figura 16 -Principais exemplos de elementos de malha em 3D.	41
Figura 17 – Exemplo de visualização radial de malha hexaédrica para uma geometria tubular.	41
Figura 18 - Malha mista em um tanque agitado com elementos hexaédricos a), piramidais b), tetraédricos c) e prismáticos d).	42
Figura 19 - Regiões da camada limite.	49
Figura 20 - Resumo gráfico das abordagens de função de parede e parede próxima.	50
Figura 21 – Função de parede aplicada à camada limite.	51
Figura 22 - Domínios estacionário e rotativo da técnica MRF	52
Figura 23 - Fluxograma da metodologia aplicada em CFD.	54
Figura 24 - Domínio rotativo contendo impelidor	57
Figura 25 - Visão externa dos domínios rotativo (azul) e estacionários (lilás e verde) para os reatores em batelada (a) e contínuo (b).	58

Figura 26 – Visão interna aproximada em detalhe ao redor do impelidor para os reatores em batelada (a) e contínuo (b).	58
Figura 27 - Malha híbrida não estruturada com camada de prismas gerada para o reator em batelada.	59
Figura 28 - Malha híbrida não estruturada com camada de prismas nas paredes para reator contínuo.	60
Figura 29 - Corte horizontal da malha na região do impelidor para o reator em batelada.	60
Figura 30 - Corte vertical da malha gerada para o reator contínuo.	61
Figura 31 – Frações volumétricas das fases contínua(a) e dispersa(b) ao longo do reator para o sistema em batelada a 350 rpm com tamanho de gotícula $5.5 \cdot 10^{-5}$ m.	64
Figura 32 - Linhas de corrente para a velocidade da fase dispersa para o sistema em batelada a 350 rpm com tamanho de gotícula $5.5 \cdot 10^{-5}$ m.	65
Figura 33 - Campo de velocidades da a fase dispersa para o sistema em batelada a 350 rpm com tamanho de gotícula $5.5 \cdot 10^{-5}$ m.	66
Figura 34 – Ilustração do fluxo de massas da fase dispersa na região ao redor do impelidor do sistema em batelada.	67
Figura 35 - Fração volumétrica da fase contínua em função altura do tanque para o sistema em batelada a 350 rpm com tamanho de gotícula $5.5 \cdot 10^{-5}$ m.	68
Figura 36 - Fração volumétrica da fase contínua em função da altura do tanque para os sistemas em batelada a 350 rpm (a) e 250 rpm (b) com tamanho de gotícula $5.5 \cdot 10^{-5}$ m.	69
Figura 37 - Linhas de corrente da fase dispersa para os sistemas em batelada a 350 rpm (a) e 250 rpm (b) com tamanho de gotícula $5.5 \cdot 10^{-5}$ m.	70
Figura 38 - Campo de velocidades para a fase dispersa para os sistemas em batelada a 350 rpm (a) e 250 rpm (b) com tamanho de gotícula $5.5 \cdot 10^{-5}$ m.	70
Figura 39 - Frações volumétricas das fases contínua (a) e dispersa (b) ao longo do reator para o sistema em batelada a 350 rpm e tamanho de gotícula $4 \cdot 10^{-5}$ m	71
Figura 40 - Fração volumétrica da fase contínua em função da altura do tanque para os sistemas em batelada com tamanho de gotícula $5.5 \cdot 10^{-5}$ m (a) e $4 \cdot 10^{-5}$ (b) a 350 rpm.	72

Figura 41 - Diferença na separação devido aos diferentes tamanhos de gotícula da fase dispersa à uma mesma rotação (350 rpm).....	73
Figura 42 - Separação da fase dispersa ao longo de um reator tubular em diferentes diâmetros de gotícula.	74
Figura 43 - Linhas de corrente da fase dispersa para os sistemas em batelada com tamanho de gotícula $5.5 \cdot 10^{-5}$ m (a) e $4 \cdot 10^{-5}$ (b) a 350 rpm.....	75
Figura 44 - Fração volumétrica da fase contínua em função da altura do tanque para os sistemas em batelada a 350 rpm (a) e 250 rpm (b) com tamanho de gotícula $4 \cdot 10^{-5}$ m.....	76
Figura 45 - Frações volumétricas das fases contínua(a) e dispersa(b) ao longo do reator na simulação em regime contínuo a 350 rpm, com tamanho de partícula $5,5 \cdot 10^{-5}$ m e vazão de entrada de 10^{-5} kg/s.....	77
Figura 46 – Ilustração do fluxo de massa da fase dispersa na região ao redor do impelidor no sistema contínuo.....	78
Figura 47 - Frações volumétricas da fase dispersa ao longo do reator nas simulações em regime contínuo a 350 rpm, vazão de entrada de 10^{-5} kg/s e diâmetro de gotícula $5,5 \cdot 10^{-5}$ m (a) e $4 \cdot 10^{-5}$ m (b).	79
Figura 48 - Frações volumétricas das fases contínua(a) e dispersa(b) ao longo do reator na simulação em regime contínuo a 350 rpm, com tamanho de partícula $5,5 \cdot 10^{-5}$ m e vazão de entrada de 10^{-4} kg/s.....	80
Figura 49 - Fração volumétrica da fase contínua em função da altura do tanque para os sistemas contínuos com tamanho de gotícula $5,5 \cdot 10^{-5}$ m e vazões de entrada $1 \cdot 10^{-5}$ kg/s (a) e $1 \cdot 10^{-4}$ (b) kg/s.....	81
Figura 50 - Frações volumétricas das fases contínua(a) e dispersa(b) ao longo do reator na simulação em regime contínuo a 350 rpm, com tamanho de partícula $4 \cdot 10^{-5}$ m e vazão de entrada de 10^{-4} kg/s.	82
Figura 51 - Fração volumétrica da fase contínua em função da altura do tanque para os sistemas contínuos com tamanho de gotícula $4 \cdot 10^{-5}$ m e vazões de entrada $1 \cdot 10^{-5}$ kg/s (a) e $1 \cdot 10^{-4}$ (b) kg/s.....	83
Figura 52 - Frações volumétricas das fases contínua(a) e dispersa(b) ao longo do reator na simulação em regime contínuo a 350 rpm, com tamanho de partícula $5,5 \cdot 10^{-5}$ m e vazão de entrada de 10^{-3} kg/s.....	84

Figura 53 - Frações volumétricas das fases contínua(a) e dispersa(b) ao longo do reator na simulação em regime contínuo a 350 rpm, com tamanho de partícula $4 \cdot 10^{-5}$ m e vazão de entrada de 10^{-3} kg/s.....85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Exemplos de biocombustíveis.....	19
Tabela 2 - Rendimento em óleo de diversas oleaginosas.....	22
Tabela 3 - Vantagens e desvantagens do uso de metanol para a produção de biodiesel.....	24
Tabela 4 - Vantagens e desvantagens do uso de etanol para a produção de biodiesel.....	24
Tabela 5 - Características dos principais tipos de impelidores.....	34
Tabela 6 - Resumo de parâmetros para simulações em batelada	55
Tabela 7 - Resumo dos parâmetros para simulações contínuas	55
Tabela 8 - Dimensões do sistema para a simulação em batelada.	56
Tabela 9 - Frações mássicas dos componentes formados ao final da reação de transesterificação.....	62
Tabela 10 - Escolhas de modelos e métodos de resolução.	63
Tabela 11 – Tempo de residencia na região de maior turbulência para cada um dos casos das simulações contínuas.....	85

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVO GERAL	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 ÓLEO VEGETAL E PRODUÇÃO DE BIODIESEL	21
3.2 TRANSESTERIFICAÇÃO	23
3.3 CINÉTICA DA TRANSESTERIFICAÇÃO.....	26
3.4 TRANSFERÊNCIA DE MASSA NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	29
3.5 AGITAÇÃO E MISTURA	31
3.6 FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL.....	35
3.7 MODELAGEM.....	37
3.7.1 Equações de conservação e método de volumes finitos.....	37
3.7.2 escoamento multifásico.....	43
3.7.3 escoamento turbulento e RANS (<i>Reynolds Averaged Navier-Stokes</i>).....	45
3.7.4 Modelo k- ϵ para escoamento turbulento e modelagem nas camadas limite. ..	47
3.7.5 Rotação do impelidor no tanque.....	51
4 METODOLOGIA	54
4.1 DEFINIÇÃO DO PROBLEMA.....	54
4.2 PRÉ-PROCESSAMENTO	56
4.2.1 Geometria.....	56
4.2.2 Geração da malha	59
4.2.3 Modelagem no CFX	61
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
5.1 SIMULAÇÕES EM BATELADA	64
5.2 SIMULAÇÕES CONTÍNUAS.....	77

6 CONCLUSÃO	87
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	88
REFERÊNCIAS.....	89

1 INTRODUÇÃO

A revolução industrial, marcada pelo início do uso em larga escala do carvão mineral, deu a origem a uma era baseada nos combustíveis fósseis (OLIVEIRA, SUAREZ e SANTOS, 2008). Todos os benefícios da sociedade, na vida moderna, tais como atividades agrícolas, industriais, saúde, comércio, etc., dependem direta ou indiretamente de produtos derivados de petróleo.

Essa grande dependência desses combustíveis fósseis conduz a algumas questões. Por serem obtidos de fontes não renováveis, sua quantidade é finita, e o seu esgotamento é inevitável. Outra preocupação é com a questão ambiental, pois esses combustíveis fósseis são resultado do aprisionamento de matéria orgânica por milhares de anos (ANP, 2018c) e sua queima significa o retorno de imensas quantidades de CO₂, principal causador do efeito estufa, para a atmosfera, além de NO_x e SO_x, que são gases tóxicos. Tais fatos tornaram necessário o desenvolvimento de fontes alternativas de energia que sejam renováveis para a substituição a essas fontes de origem fóssil.

Das fontes alternativas disponíveis o biodiesel ganha destaque pelas amplas possibilidades de matéria-prima para produção (como vários tipos de óleos, comestíveis ou não, algas, gorduras animais e até resíduos como óleo de cozinha usado) (AMBAT, SRIVASTA e SILLANPAA, 2018), provém de fonte renovável é ambientalmente correto com relação a CO₂ e não gera poluentes como os gases citados acima (ALMEIDA, 2015). Envolvem-se na cadeia produtiva do biodiesel aspectos sociais e econômicos, pois a cadeia produtiva completa pode ser uma fonte de renda em regiões menos favorecidas. Várias plantas oleaginosas, matéria prima para o biodiesel, se desenvolvem bem em regiões mais secas, como o sertão do Nordeste brasileiro (FRANÇA, 2008). Esse biocombustível significa também a independência energética dos países produtores, já que a perspectiva do esgotamento das fontes fósseis vem causado aumento dos preços (ALMEIDA, 2015), afetando diretamente aqueles que dependem da importação.

O biodiesel é produzido principalmente pela transesterificação de óleos e gorduras, vegetais ou animais, por um álcool de cadeia curta na presença de catalisadores ácidos, básicos ou enzimáticos e tem como subproduto a glicerina. (LOPES, *et al.*, 2010). Normalmente, a reação é conduzida em reatores em batelada

ou contínuos e a separação ocorre em etapa posterior, por decantação das fases formadas (ALVES, *et al.*, 2015).

A eliminação de etapas em um dado processo, no geral, significa redução de custos. Exemplos de esforços objetivando redução de etapas no processo de transesterificação para a produção de biodiesel são: a chamada transesterificação *in situ*, em que as oleaginosas são usadas diretamente no reator e extração do óleo ocorre simultaneamente com a transesterificação; utilização de catalisadores heterogêneos ou álcool em condição supercrítica, eliminando a etapa posterior de purificação, necessária nos processos convencionais que empregam catalisadores alcalinos homogêneos, e a utilização de destiladores reativos ou filtros de membranas, para a constante retirada dos produtos formados, eliminando a etapa posterior de separação (CHUAN, 2012).

A fluidodinâmica computacional (ou CFD, do inglês *computer fluidodynamics*) é um conjunto de técnicas computacionais que, através de equações de transferência de momento, massa e calor, permitem análises completas sobre fluxos, propriedades termodinâmicas, reações químicas, misturas, dentre outros, de vários sistemas, permitindo simulações sem a necessidade de construção de modelos físicos, economizando tempo e recursos (PEITER, 2017). Aliada a validações experimentais, a partir de modelos otimizados, a CFD é uma ferramenta poderosa no desenvolvimento de novas técnicas e tecnologias.

Nesse sentido, o presente trabalho pretende, com auxílio de ferramentas de fluidodinâmica computacional, avaliar o comportamento das fases formadas após a reação em um tanque agitado vertical, idealizando no futuro um reator no qual seja possível que a reação de transesterificação e a separação dos produtos ocorram simultaneamente, alcançando a redução do processo sem a necessidade de equipamentos complexos ou a utilização de condições agressivas de operação (altas temperaturas e pressões).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Simular, com emprego da Fluidodinâmica Computacional, um tanque vertical agitado, que possa servir para a produção de biodiesel por transesterificação alcalina onde haja, simultaneamente, a reação e a separação dos produtos formados.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

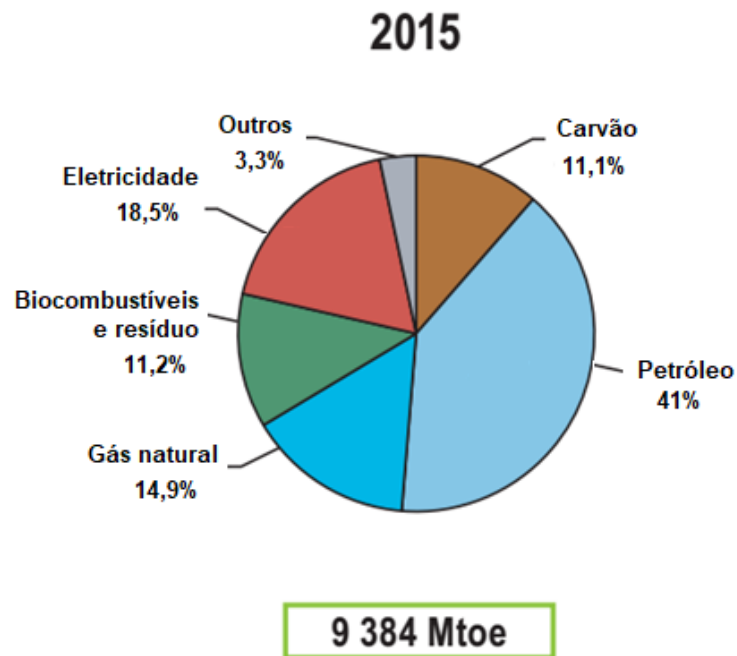
- Desenvolver um modelo multifásico com escoamento turbulento para representar o escoamento das fases formadas na reação de transesterificação;
- Analisar os perfis de velocidade no tanque vertical agitado para diferentes rotações de um impelidor do tipo pás retas;
- Avaliar o perfil de separação de fases dos produtos da transesterificação no tanque com diferentes diâmetros de gotícula para a fase dispersa e velocidades de agitação;
- Simular diferentes vazões de entrada e verificar o impacto das mesmas no perfil de separação obtido combinando as vazões com diferentes diâmetros de gotícula.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Quando Rudolf Diesel desenvolveu o motor à combustão interna, que leva seu nome, com a patente recebida em 1893, usou óleo vegetal como combustível numa exposição em Paris em 1900. Entretanto, com o início do desenvolvimento dos derivados de petróleo, mais baratos, os motores começaram a se adequar para esse tipo de combustível e o emprego de óleo vegetal foi deixado em segundo plano (SHAY, 1993).

Quase 130 anos depois, por todo o progresso conquistado pela humanidade, as atividades cotidianas, domésticas, comerciais e industriais, demandam uma grande quantidade de energia. Segundo o relatório Key World Energy Statistics 2017 (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2017) o consumo de energia no mundo mais que dobrou em 40 anos, de 1973 a 2015. Das 9384 Mtoe (Megatoneladas equivalentes de petróleo) de energia consumidas no mundo em 2015, 69% foi diretamente proveniente de fontes não renováveis de energia (**Figura 1**).

Figura 1 - Distribuição da energia consumida mundialmente em 2015.

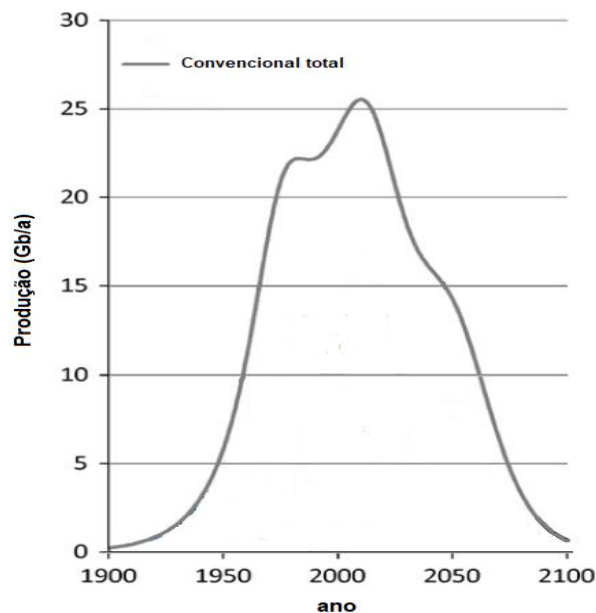


Fonte: IEA, 2017

Além de que, dos 18,5% da parcela atribuída a energia elétrica, 66% vem dessas mesmas fontes primárias, totalizando 79% de toda a energia proveniente de fontes fósseis. O mesmo relatório aponta que cerca da metade (49,7%) da parcela referida ao petróleo foi usada em transporte rodoviário, ou seja, na forma de gasolina e óleo diesel.

Entretanto, por se tratar de combustíveis fósseis, a reserva de petróleo do mundo tem, de fato, uma quantidade finita, e discussões a respeito do fim das reservas tem sido feitas no meio científico há décadas, pois, inevitavelmente, a produção de petróleo atingirá um máximo e depois começará a reduzir: o chamado *“peak oil”*. (BRECHA, 2012). Vários modelos têm tentado prever esse pico, como a previsão de Brecha (2012) apresentado na **Figura 2**.

Figura 2 - Modelo para Produção de Petróleo de Fontes Convencionais.



Fonte: BRECHA, 2012.

Com a grande dependência dos combustíveis, problemas com a escassez de petróleo já ocorreram, bem antes das previsões de seu esgotamento. O desabastecimento de petróleo na segunda guerra mundial, causado pelo bloqueio das rotas marítimas, forçaram países a usar óleo vegetal como combustível (SILVA, 2016). Embora possa ser usado diretamente em motores a diesel, características como alta viscosidade, e alto ponto de vaporização causam problemas nos motores a longo prazo. Países como Bélgica, França e EUA começaram, então, pesquisas para a

transformação do óleo vegetal aproximando suas propriedades ao óleo diesel. (PEREIRA, 2015). No início dos anos 70, países do Oriente Médio perceberam que a fonte não era renovável e inevitavelmente se esgotaria. Isso levou a uma reação, em que esses produtores de petróleo reduziram a produção, o que refletiu em aumentos de preços de 300% na chama crise do petróleo. (SILVA, 2016).

Não há necessariamente um consenso sobre quando será o declínio da produção de petróleo, mas prognósticos desse evento desde 2010 vem levando a aumentos de preços, bem como aumento tanto de frequência como intensidade de conflitos bélicos, preocupando governos que querem manter sua autonomia energética (ALMEIDA, 2015).

No final do século XX o mundo começou a se preocupar com o aquecimento global. Em 1997, com o protocolo de Kyoto vários países concordaram em reduzir as emissões de gases causadores do efeito estufa. Assim, a pesquisa de combustíveis alternativos renováveis se deu como uma forma de buscar também manter o desenvolvimento minimizando o impacto da liberação CO₂. Outros analistas acreditam que a substituição dos combustíveis fósseis não se dará pelo esgotamento das fontes, que não é tão iminente, mas sim reforçada pelos outros fatores, tais como ambiental, econômico, político e social (MANGAS, 2015).

Pela lei brasileira nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, biodiesel é definido como: “combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores de combustão interna ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil” (BRASIL, 2005).

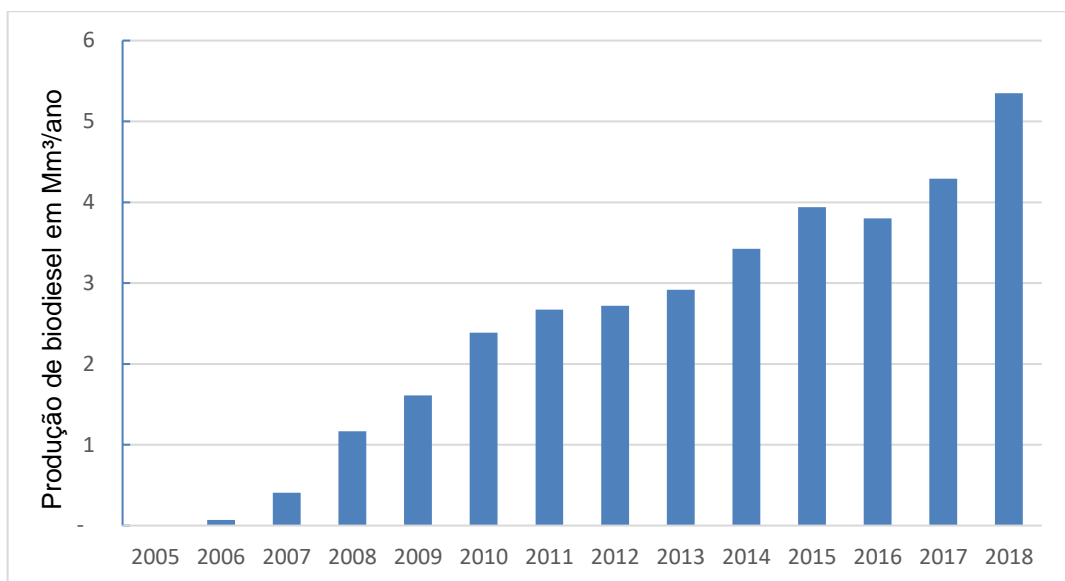
Biocombustíveis não são novidade no mundo. Óleos vegetais eram usados desde a antiguidade na Europa e Ásia em lamparinas (SILVA, 2016) e usados como insumos de outras áreas, como tintas e sabões. Várias são os tipos de biocombustíveis e os processos desenvolvidos para obtê-los. Nem todas as tecnologias são viáveis economicamente, mas espera-se que alcancem produção industrial nos próximos anos (ALMEIDA, 2015). A **Tabela 1** mostra alguns exemplos de biocombustíveis e os processos pelo qual são obtidos.

Tabela 1 - Exemplos de biocombustíveis.

Biocombustíveis	Matéria-prima	Processo de obtenção	Composição química
Carvão Vegetal	Madeira	Pirólise	Carbono
Etanol	Açúcares (glicose, amido, celulose, etc)	Fermentação anaeróbia	Etanol
Biogás	Todo tipo de biomassa	Fermentação anaeróbia	Hidrocarbonetos leves
Biogás de Síntese	Biomassa em geral	Gaseificação	Mistura de vários gases (CO e H ₂)
Biodiesel	Óleos e gorduras	Esterificação ou transesterificação	Mono-ésteres de ácidos graxos
Bio-óleo	Óleos e gorduras	Craqueamento ou hidrocrackeamento	Mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados

Fonte: Adaptado de OLIVEIRA, 2008.

No Brasil os principais biocombustíveis utilizados são o etanol, obtido da cana-de-açúcar e adicionado à gasolina, e o biodiesel, produzido a partir de óleos e gorduras e adicionado ao diesel de petróleo. Aqui no país, cerca de 18% de todo o combustível utilizado já é de fonte renovável (ANP, 2018a). A produção de biodiesel começou a ser registrada pela ANP em 2005, onde o total produzido daquele ano não ultrapassou 800 m³ no país inteiro. De 2003 até 2008, o diesel de petróleo podia ser comercializado com 2% de biodiesel em sua mistura, mas em janeiro de 2008 a mistura passou a ser obrigatória fazendo com que a produção saltasse de 404.329 m³ em 2007 para 1.167.128 m³ em 2008. A partir daí, houve incrementos de 1% na obrigatoriedade até atingir o valor de 5% a partir de 2010. Após isso, apenas em agosto de 2014 o percentual aumentou para 6% e subiu ainda para 7% em novembro do mesmo ano (ANP, 2018b). A resolução N° 23 do Conselho Nacional de Política Energética, de 09 de novembro de 2017, estabeleceu então a obrigatoriedade desse percentual para 10% a partir de março de 2018 (CNPE, 2017). Dessa forma, a produção no Brasil manteve-se em constante crescimento desde o seu início, como mostra a **Figura 3**.

Figura 3 - Produção de biodiesel no Brasil a partir de 2005.

Fonte: ANP, 2019

Em 2018 o Brasil produziu 5350036 m³ de biodiesel, o que representa um aumento de 24,6% em relação ao ano de 2017. A região Centro-Oeste e Sul dominaram a produção no país em 2018, com 82,5% de todo o biodiesel produzido no país. As regiões tiveram igual participação, com parcelas de 41,4% e 41,1% respectivamente.

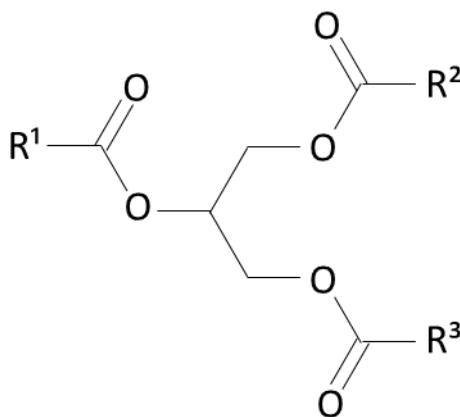
Para o etanol, onde o hidratado é utilizado diretamente como substituição à gasolina e o anidro é adicionado à gasolina comercial numa fração de 25%, a produção é mais consolidada com um total de 33.021.666 m³ produzidos em 2018. A região que mais produz etanol é a Sudeste, com uma parcela 59% do total, e segunda maior região é a Centro-Oeste, com 28,7% da produção no mesmo ano (ANP, 2019).

A implementação de biocombustíveis em um país deve ser feita com apoio do governo. No Brasil, o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, que envolve vários ministérios, tem como principal ação o gerenciamento da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel (RBTB), que articula a pesquisa e desenvolvimento eliminando dificuldades tecnológicas da área. Entretanto deve-se atentar ao fato de que dimensões sociais e políticas não devem entrar na frente do conhecimento da comunidade científica. Por exemplo, o incentivo à produção de biodiesel de mamona, que resultou no aumento do cultivo da oleaginosa em todo o país esbarrou na etapa de separação dos produtos, dificultada pela peculiar composição do óleo, ainda não superada (SUAREZ, MENEGHETTI e FERREIRA, 2006).

3.1 ÓLEO VEGETAL E PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Óleos e gorduras, vegetais ou animais, são formados basicamente por dois tipos de componentes: glicerídeos (mono-, di- e triacilglicerídeos) e não glicerídeos. Os compostos glicerídeos são ésteres derivados de ácidos graxos com glicerol (**Figura 4**) e compõem mais que 95% em massa, no caso dos óleos vegetais (PEREIRA, 2015). O restante se compõe de pequenas quantidades de fosfatídeos, esteróis, tocoferóis, ceras e ácidos graxos livres. As propriedades do óleo dependem da distribuição dos derivados de ácidos graxos e da posição de cada no triglicerol. Óleo bruto carrega consigo uma acidez devido à presença de ácido graxos livres, e as insaturações presentes nas cadeias de carbono aumentam a instabilidade oxidativa (LHAMAS, 2013).

Figura 4 - Representação de um Triacilglicerídeo.



Fonte: Elaborado pelo autor 2019.

Nos países em desenvolvimento, a utilização do óleo vegetal na matriz energética é promissora. A necessidade de maior utilização de combustível para caminhões, tratores, bombas, geradores locais, etc., em contrapartida à pressão para diminuição de uso de combustíveis fósseis, é suprida pelo fato de as oleaginosas em geral já terem sua cadeia produtiva bem definida, métodos de extração dominados, armazenamento otimizado, e os rendimentos em óleo por hectare de oleaginosas em climas tropicais excedem em muito o de climas temperados (SHAY, 1993). A **Tabela 2** apresenta a produção de óleo por hectare em potencial de várias fontes.

Tabela 2 - Rendimento em óleo de diversas oleaginosas.

Plantas	Rendimento aproximado kg ha ⁻¹ ano ⁻¹	
	relatado	potencial
Perenes		
Dendezeiro (<i>Elaeis Guineensis</i>)	3000-5000	6000-14000
Coqueiro (<i>Cocos Nucifera</i>)	800	3900
Babaçu (<i>Orbignya spp</i>)	1100	2150
Pau-de-sebo (<i>Sapium Sebiferum</i>)	300	5000
Pinhão-manso (<i>Jatropha Curcas</i>)	200-800	4000
Anuais		
Girassol (<i>Helianthus annuus</i>)	600-750	-
Amendoim (<i>Arachis hipogaea</i>)	1350-1700	-
Soja (<i>Glycine max</i>)	442	-
Colza (<i>Brassica napus</i>)	640-1388	-

Fonte: Adaptado de SHAY, 1993.

O Brasil se encontra exatamente nessa definição, e tem potencial de 150 milhões de hectares para produções diversas como soja, girassol, dendê (palma), amendoim, canola, coco, algodão, babaçu, mamona, maracujá, etc. (PEREIRA, 2015). Das possíveis fontes, oleaginosas não comestíveis são de interesse por não concorrer com a indústria alimentícia pelas políticas e prioridades de produção (SILVA, *et al.*, 2013).

A utilização direta de óleos vegetais em motores adaptados para óleo diesel, embora tenha vantagem energética, é prejudicado por características como baixa volatilidade e alta viscosidade, que chega a ser até 17 vezes maior que o óleo diesel. Essas características facilitam a deposição de carbono no motor por combustão incompleta, além de dificultar a atomização e entupir os sistemas de injeção, o que, leva a necessidade de uma transformação química do óleo para seu pleno aproveitamento (LHAMAS, 2013).

Um das possibilidades de transformação, a transesterificação, gera o chamado biodiesel, com características muito mais próximas do diesel de petróleo, podendo ser utilizado diretamente sem alteração dos componentes mecânicos ou com

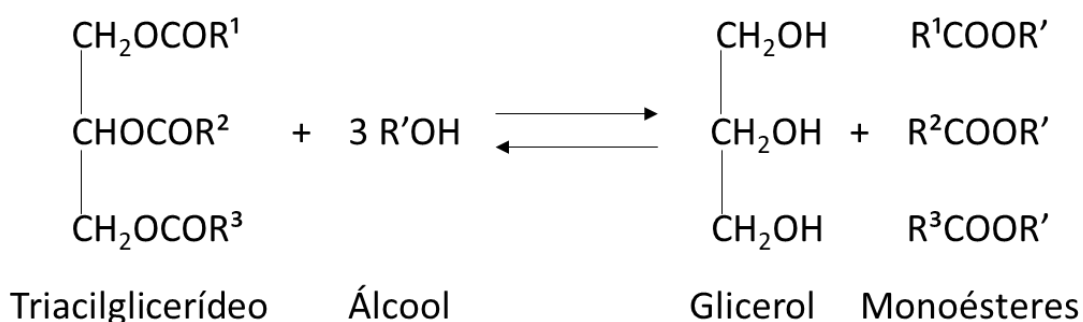
misturas de qualquer proporção com diesel, com as vantagens de ter uma maior, número de cetano, pouquíssimo teor de enxofre, não é inflamável, possui boa lubricidade, biodegradável e sustentável, apesar de desvantagens como maior emissão de NO_x e menor ponto de fluidez, que pode causar problemas em partidas a frio (TAHERKHANI e SADRAMELI, 2018).

As idéias sobre biodiesel se desenvolveram a partir da primeira patente registrada por Chavanne (1937) utilizando ésteres etílicos obtidos a partir do óleo da palma como combustíveis semelhantes ao óleo diesel. A partir daí, por motivos diversos já mencionados, foram desenvolvidos vários processos para a obtenção desse combustível, A principal sendo a transesterificação alcalina.

3.2 TRANSESTERIFICAÇÃO

A transesterificação, na produção de biodiesel, é a transformação dos ésteres do triacilglicerídeos em mono ésteres utilizando álcoois de cadeia curta, como metanol ou etanol em presença de um catalisador (**Figura 5**). O metanol é mais comumente empregado devido à sua maior facilidade de reação, entretanto o etanol apresenta vantagens como baixa toxicidade, grande disponibilidade no Brasil e é também um combustível renovável, aumentando ainda mais os benefícios ambientais com a utilização do mesmo (MENEGETTI, MENEGETTI e BRITO, 2013). As **Tabelas 3 e 4** apresentam as principais vantagens e desvantagens na utilização de cada tipo de álcool.

Figura 5 - Esquema geral da reação de transesterificação.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Tabela 3 - Vantagens e desvantagens do uso de metanol para a produção de biodiesel.

Uso do Metanol	
Vantagens	Desvantagens
Consumo menor durante a reação	Produto fóssil
Mais reativo	Tóxico
Tempo de reação menor	Maior risco de incêndio
Preço menor	Uso controlado
Volume reduzido do equipamento	

Fonte: (LIRA, 2014).

Tabela 4 - Vantagens e desvantagens do uso de etanol para a produção de biodiesel.

Uso do Etanol	
Vantagens	Desvantagens
Biodiesel com maior índice de cetano	Separação mais difícil dos produtos
Produz um combustível 100% renovável	Produz uma mistura azeotrópica com água
Não tóxico	Equipamentos com maior volume
Menor risco de incêndio	Custo de operação até 100% maior

Fonte: (LIRA, 2014).

O glicerol, formado como coproduto da transesterificação, embora dificulte a purificação, tem uma grande gama de aplicação sendo usado na produção de cetais, acetais, cosméticos, higiene pessoal, alimentos, medicamentos, fumo, produção de explosivos e resinas alquídicas. É, portanto, um coproduto valioso (PEREIRA, 2015).

Catalisadores utilizados para esse processo podem ser ácidos e básicos. A catálise alcalina tem uma boa conversão em condições mais brandas (pressão atmosférica e temperaturas 60°C) mas demandam um óleo refinado de excelente qualidade, já que ácidos graxos livres presentes neutralizam o catalisador, além de junto com a água facilitar as rotas de saponificação, uma reação paralela que diminui o rendimento e traz complicações na etapa de separação. A catálise ácida não exige tal pureza da matéria prima, mas tem taxas de reação bem mais baixas, além de apresentar corrosão de equipamentos (MENEGETTI, MENEGETTI e BRITO, 2013). Pode-se utilizar os dois processos combinados, utilizando a catálise ácida para

esterificação dos ácidos graxos livres presentes no óleo e a catálise alcalina para completar a produção de forma efetiva.

Óleos vegetais têm pouca solubilidade com o metanol, o que reduz a área de contato para a reação, já que ela se dá apenas na interface entre as fases. Uma forma de melhorar a taxa é com o aumento de temperatura, mas isso representa um aumento no custo do processo. Outra forma de melhorar contato entre os reagentes é através da utilização de co-solventes como acetona, vários tipos de éter e tetrahidrofurano. A ideia é aumentar a solubilidade mútua entre os glicerídeos e o álcool com um outro solvente que tem a facilidade de ser recuperado e reutilizado (TAHERKHANI e SADRAMELI, 2018). Taherkhani e Sandrameli (2018) estudaram o efeito de tetrahidrofurano na transesterificação *in-situ* de sementes de linho e concluíram que a utilização de co-solvente aumenta o rendimento de 84,3% para 93,15% reduzindo ainda a temperatura, a quantidade de catalisador usada e agitação nas condições otimizadas para cada caso.

Catalisadores ácidos e básicos são homogêneos e apresentam a dificuldade na separação do catalisador do biodiesel no processo de purificação. Para contornar esse problema, catalisadores heterogêneos como enzimas, óxidos e oxossais, complexos inorgânicos, zeólitas e resinas de troca aniônica foram estudados, representando a vantagem da facilidade da recuperação e reutilização dos mesmo (MANGAS, 2015).

Outra forma de evitar a separação do catalisador ao final do processo é não utilizar nenhum. Isso é possível com a utilização do álcool na reação em Condição supercrítica. A ideia surgiu no início dos anos 2000 quando Saka e Kusdiana (2001) conseguiram conversões de 95% em 240 segundos sob condições extremas (400°C, 65Mpa e razão molar óleo/metanol de 1:42) sem a utilização de catalisador. Com condições tão agressivas, pode ocorrer a degradação dos ésteres formados e favorecer reações paralelas, diminuindo o rendimento da reação. Entretanto, o desenvolvimento recente deste tipo de técnica tenta buscar uma solução para esse problema combinando-a com a utilização de co-solventes com ponto crítico mais baixo que o álcool (TOBAR e NÚÑEZ, 2018). Tobar e Nuñez (2018) aumentaram o rendimento da produção de biodiesel de microalgas de 42% para 72% aumentando o fluxo de CO₂ como co-solvente usando metanol na proporção de 1:40 a 300°C e 20Mpa, concluindo que o ponto crítico da mistura é reduzido pelo novo componente, além do benefício do aumento do contato óleo/álcool.

Uma opção, mais recente, para a realização da transesterificação, é em sistemas pseudo-catalíticos, que são realizadas em um material poroso, como sílica ou biochar, como pseudo-catalisador. Nesse tipo de processo, realizado a altas temperaturas, mas pressão ambiente, o material poroso age como suporte para o contato entre reagentes em duas fases: o álcool em fase vapor, e triacilglicerídeos em fase líquida, diminuindo a energia de ativação da reação. Embora consiga altas conversões, o material poroso geralmente é caro e a necessidade de altas temperaturas tornam o processo expensivo (LEE, *et al.*, 2017). Lee, *et al* (2017) estudaram diferentes tipos de biochar e concluíram que o tipo de material poroso afeta muito a conversão da reação, obtendo conversões de 90% utilizando o carvão a partir de resíduos de milho (300°C) e apenas 46% com biochar de pinha (380°C).

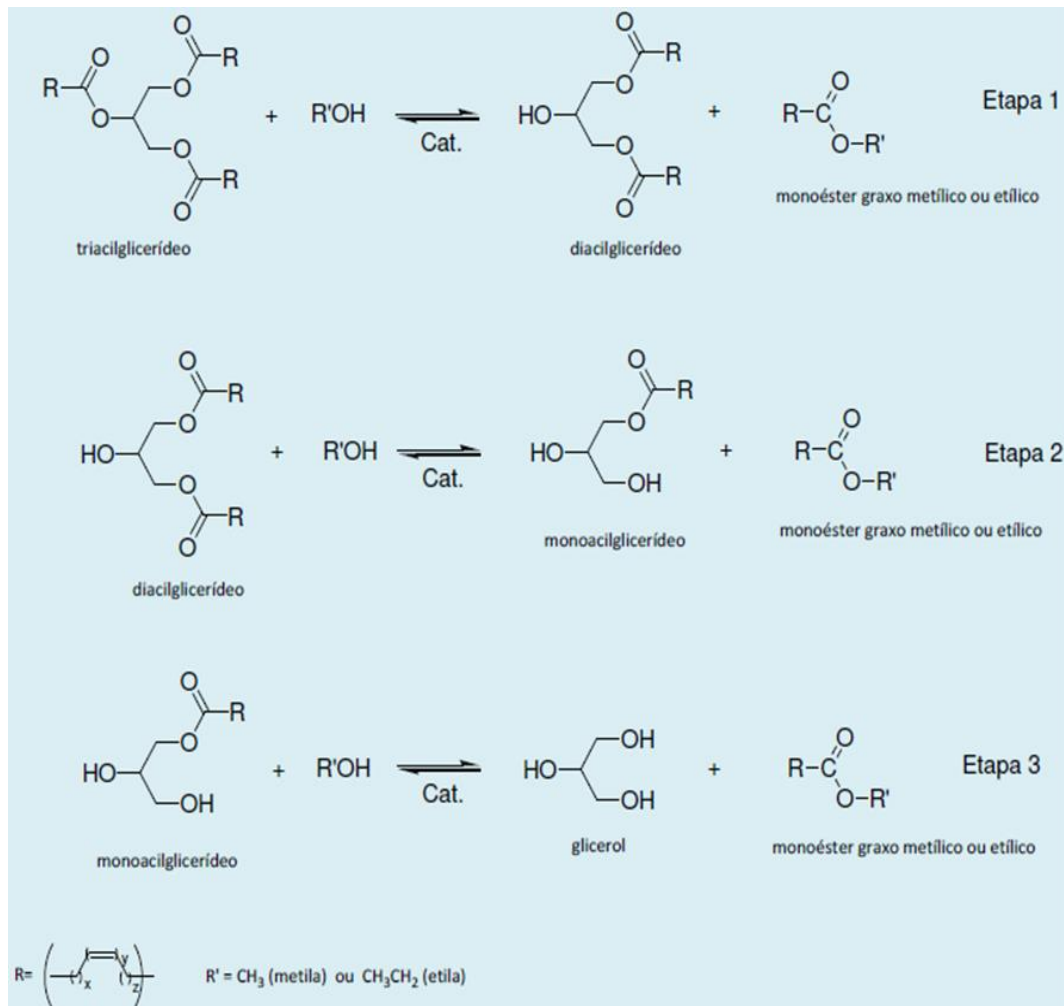
3.3 CINÉTICA DA TRANSESTERIFICAÇÃO

A transesterificação para a produção de biodiesel ocorre em três etapas, que representam a transesterificação de cada cadeia derivada de ácido graxo presente na molécula, em sequência (**Figura 6**). Como as reações são reversíveis, a produção dos monoésteres é favorecida pela adição do álcool em excesso (MENEGETTI, MENEGETTI e BRITO, 2013).

Como essa cinética é amplamente aceita, os modelos cinéticos de transesterificação tomam várias formas, baseadas nos balanços de massa para cada componente, formando sistemas de equações diferenciais cheias de não linearidades e de resolução complexa. Assim, a utilização da computação nesse tipo de problema é uma ferramenta importante, além de permitir a investigação de influências, de modo cada vez mais refinado (TRENTIN, 2010).

Algumas abordagens são feitas para a modelagem cinética: Diasakou, Louloudi e Papaynnakos (1998), por exemplo, consideraram cada uma das reações, num sistema metílico de biodiesel de soja, não catalítico, separadamente, cada uma sendo irreversível e de primeira ordem em relação aos respectivos reagentes, conseguindo boas aproximações com os valores experimentais. Tais considerações foram possíveis, principalmente pelas condições do sistema, como temperaturas de 200°C e razões molares óleo:metanol de 1:20, que desfavorecem fortemente a reação no sentido inverso.

Figura 6 - Esquema completo da reação de transesterificação.



Fonte: MENEGHETTI e BRITO, 2013.

Trentin (2010) simulou também a transesterificação não catalítica em reatores de microtubo em condições semelhantes e considerou a reversibilidade das reações, com primeira ordem em relação a todos os reagentes, o que conduziu a uma melhor aproximação dos dados experimentais, mas o conjunto de equações se tornou bem mais complexo. Essa abordagem cabe muito bem em condições convencionais. Bashiri e Pourbeiram (2016) estudaram um sistema para produção convencional de biodiesel de soja com metanol utilizando NaOH como catalisador considerando as três reações reversíveis separadamente, obtendo valores de correlação experimental com $R^2=0,99$. Já Peiter (2017) considerou o mesmo sistema homogêneo alcalino como uma única reação global, utilizando um modelo de decaimento exponencial de primeira ordem em relação ao óleo de soja para reação metanol e segunda ordem para a reação com metanol, obtendo ajustes bastante satisfatórios, maiores que 0,98,

para todos os testes. A consideração geral de uma reação global facilita os cálculos e reduz esforço computacional, embora presente como desvantagem a perda do acompanhamento das quantidades de mono e diacilglicerídeos no processo.

Peiter (2013) estudou a transesterificação etílica do biodiesel de soja avaliando os efeitos do tipo de impelidor (turbina ou pás inclinadas), velocidade de agitação (350 e 150 rpm) e presença ou não de chicanas em um tanque agitado em batelada conduzindo a reação a 70°C, razão molar óleo:álcool 1:10 e quantidade de catalisador 1,5%, obtendo os maiores rendimentos com o impelidor do primeiro tipo e maior velocidade de agitação. Confirma-se então os efeitos positivos do impelidor turbina (com perfil de escoamento radial) rotação mais alta (que entrega uma maior turbulência ao sistema).

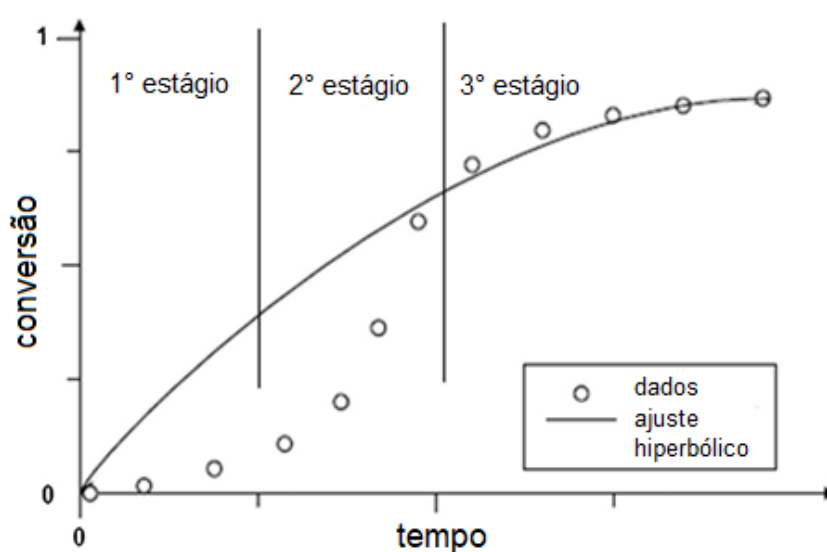
Bashiri e Poubairam (2016) estudaram também em seu trabalho os efeitos da temperatura, quantidade de NaOH na reação e proporção óleo/álcool para a transesterificação. Aumentos de temperatura favorecem fortemente a cinética. Para a massa de catalisador usada, foi observado que adições de catalisadores além de 1% não fazem diferença na taxa de reação. Já no que diz respeito à fração de óleo/metanol, foi encontrada uma proporção ótima de 1:9, valor a partir do qual, segundo os autores, não valeria a pena o acréscimo, pois a diferença na reação já não é tão grande e a quantidade de álcool deve ser mantida a mais baixa possível, para o barateamento das etapas seguintes de purificação e separação.

3.4 TRANSFERÊNCIA DE MASSA NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Outros fatores podem ser expostos, já que durante a reação, principalmente as catalisadas em condições amenas utilizando metanol, um comportamento bifásico é observado. Há a produção constante de uma fase apolar (monoésteres) e outra fase polar dispersa (glicerol, que tem mais afinidade com o álcool) e assim termos relacionados à transferência de massa e solubilidade podem ser bastante importantes na predição dos comportamentos (BOER e BAHRI, 2015). Estudos como os de Bashiri (2016) e Peiter (2017) incorporam implicitamente esses efeitos nas constantes calculadas.

Assim, a transesterificação se dá, além de 3 etapas, basicamente também em 3 estágios, como ilustra a **Figura 7**.

Figura 7 - Estágios da reação de transesterificação.



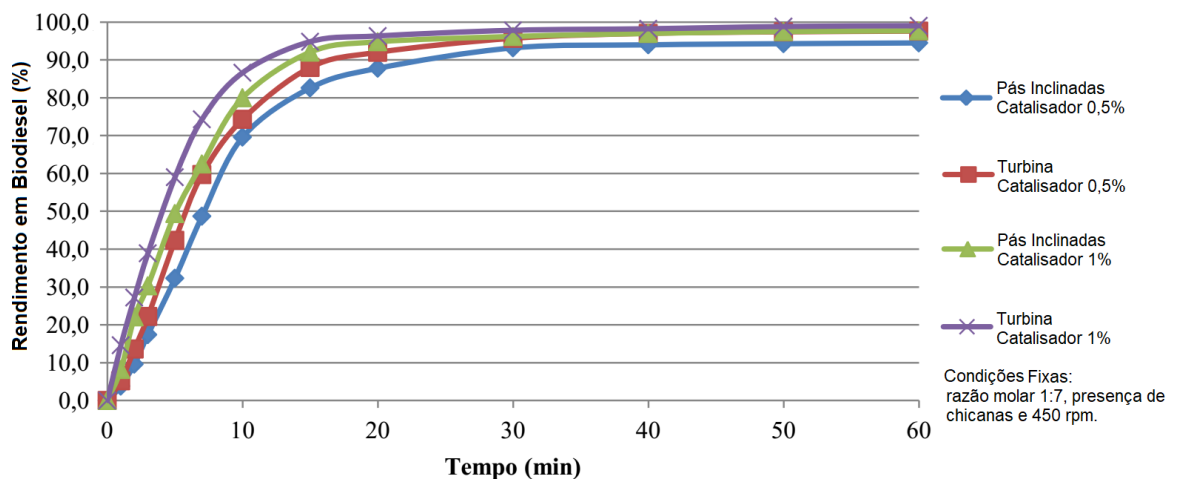
Fonte: Adaptado de BOER e BAHRI, 2015.

No primeiro, o contato entre óleo e o álcool é baixo, e a agitação do sistema tem papel fundamental na promoção do contato. A transferência de massa entre as fases é em geral, menor que a taxa de reação, sendo essa transferência o fator limitante. Na segunda fase, as bolhas dispersas da fase polar rapidamente diminuem de tamanho, aumentando drasticamente a área de contato e a reação deixa de ser controlada por transferência de massa, podendo ser considerada aqui como pseudo-monofásica. Esse comportamento pode ser explicado pelo melhoramento automático

dessa transferência, devido às propriedades tensoativas dos intermediários da reação, ou pelas propriedades de solvente do próprio biodiesel gerado. Na terceira e última fase, essa pseudo-monofase é quebrada em função da geração de glicerol, que tende a capturar o catalisador e as taxas caem abruptamente. Isso, e o fato de a reação ser reversível, fazem com que o terceiro estágio seja marcada por uma lenta aproximação do equilíbrio. Nessa fase, é a solubilidade dos componentes que regula a velocidade de reação (BOER e BAHRI, 2015).

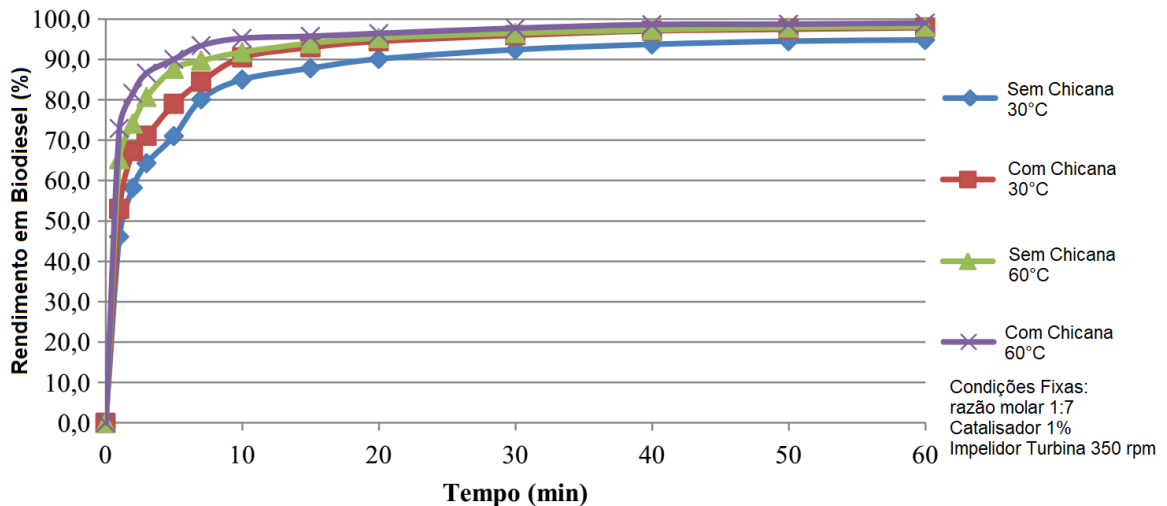
Na etanólise (transesterificação etílica), a solubilidade do álcool com o óleo é muito maior, de modo que o aumento na taxa de produção do biodiesel ocorra muito mais rapidamente, como mostram os resultados de Peiter (2017) (**Figuras 8 e 9**).

Figura 8 - Rendimento por tempo em rotas metálicas para produção de biodiesel de soja.



Fonte: PEITER, 2017.

Figura 9 - Rendimento por tempo em rotas etílicas para produção de biodiesel de soja.



Fonte: PEITER, 2017.

Apesar de já se saber que o início da reação era controlado por transferência de massa, esse comportamento da diminuição e subsequente aumento do tamanho das bolhas foi observado por Slinn e Kendal (2009), usando uma técnica de microscopia em tempo real para visualizar diretamente a fase dispersa, quando na época ainda não se sabia exatamente o que causava a abrupta queda na reação antes do equilíbrio termodinâmico ser atingido. Ainda segundo os autores, uma técnica parecida havia sido utilizada por Oliveira, *et al* 2008, entretanto apenas a diminuição da fase dispersa havia sido observada e as condições da reação foram questionadas, pois foram decididas em proveito da possibilidade da visualização das partículas e não representavam uma reação real. Slinn e Kendal (2009) desenvolveram então um modelo cinético baseado em outros já existentes para outros sistemas, que incorporava esse novo comportamento descoberto, considerando termos que previam a mudança da tensão superficial e, conseqüentemente, os tamanhos da fase polar ao longo da reação, melhorando as predições.

3.5 AGITAÇÃO E MISTURA

A mistura de fluidos monofásicos e multifásicos é uma das operações mais utilizadas nas indústrias químicas, geralmente realizadas em tanques agitados, com aplicações em processos de homogeneização, cristalização, dispersão de gases, flotação mecânica, polimerização, transferência de calor, etc. (VAKILI e ESFAHANY, 2009). Um entendimento dos fluxos no interior de reatores é necessário para *design* de equipamentos, *scale up* de processos, controle de qualidade de produtos, etc. (ALEXOPOULOS, MAGGIORIS e KIPARISSIDES, 2002).

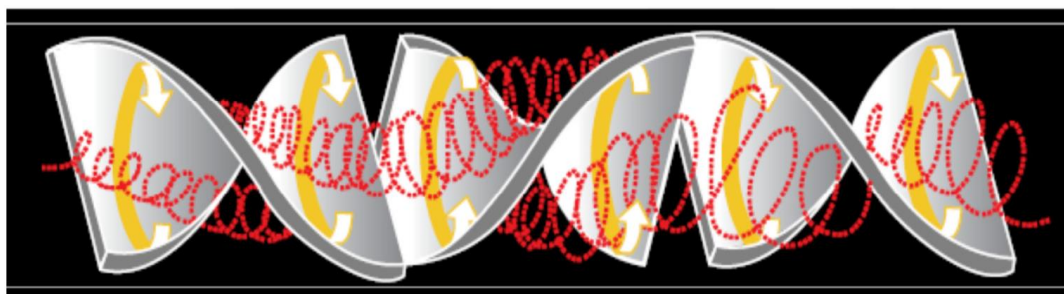
O principal objetivo da agitação é diminuir a heterogeneidade de concentrações, fases ou temperaturas de um sistema, pelo aumento da turbulência. A reação de transesterificação para a produção de biodiesel é favorecida por esse efeito, pois o aumento taxa de dissipação de energia cinética turbulenta interfere nos efeitos de rompimento e coalescência das bolhas formadas pela fase dispersa, diminuindo seu tamanho e, conseqüentemente, aumentando a área superficial de contato e a transferência de massa entre as fases, que é a limitante do primeiro estágio da reação.

Esse efeito pode ser obtido de várias formas. Em reatores tubulares, o simples aumento da velocidade do fluxo aumenta a turbulência do sistema. No trabalho de

Boer e Bahri (2015), o aumento da mistura é evidente nas simulações realizadas para avaliar o efeito da força de dispersão turbulenta no escoamento dos produtos da transesterificação de óleo de coco em um tubo de 4 metros. Foi observado que quanto maior a velocidade do fluxo, menor era a separação de fases.

Em fluxos contínuos tubulares, há também a opção dos chamados misturadores estáticos, que são singularidades internas que aumentam a tortuosidade do fluxo (**Figura 10**). Chuan (2012) estudou o efeito desse tipo de misturador para avaliar a dispersão de metanol em óleo de dendê, concluindo que o tamanho das bolhas diminuem quanto maior for o tamanho da área do agitador, bem como quanto maior for a velocidade de fluxo.

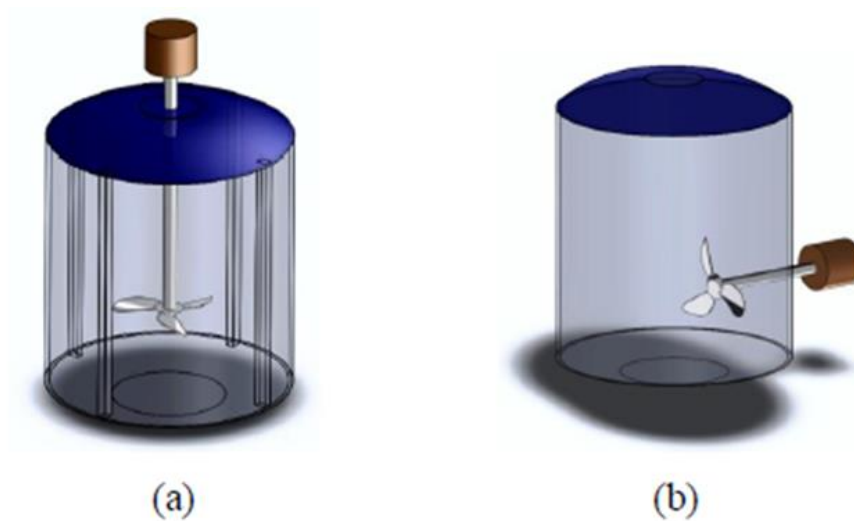
Figura 10 - Esquema de fluxo em um misturador estático.



Fonte: CHUAN, 2012.

Nos tanques, em regimes de batelada ou contínuos, a turbulência é alcançada com agitadores mecânicos denominado impelidores. A configuração física dos impelidores tem grande efeito no tipo de escoamento obtido. Com relação à posição, estes podem ser de entrada de topo ou lateral (**Figura 11**). Impelidores de entrada de topo são amplamente investigados na literatura enquanto dados de impelidores de entrada lateral são escassos, embora essa configuração seja usada ativamente em misturas e controle de lodo em tanques de petróleo (SOSSA, 2012). Um exemplo de tanque com impelidor de entrada lateral é o tanque de mistura de diesel, de capacidade de 24000 m³, localizado na refinaria da Petrobrás em Paulínia, modelado com a ajuda de computação fluidodinâmica no trabalho de Castro (2011).

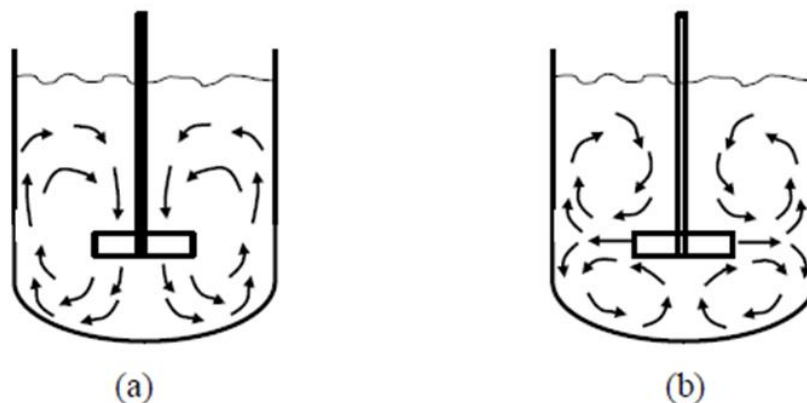
Figura 11 - Impelidores de entrada de topo (a) e entrada lateral (b).



Fonte: SOSSA, 2012.

Com relação aos padrões de fluxo gerados, a classificação se dá entre impelidores de fluxo axial e radial (**Figura 12**). Os impelidores de escoamento tipo axial tem maior capacidade de bombeamento, enquanto os de fluxos radiais produzem uma tensão de cisalhamento maior. A depender da geometria das pás nos impelidores, um balanço entre a geração de tensão e capacidade de bombeamento é alcançada, flexibilizando as aplicações dos mesmos, em função do tipo de processo em que é utilizada a agitação (SOSSA, 2012). Impelidores de fluxo axial são utilizados para mistura de líquidos, suspensão de sólidos e melhoria da transferência de calor, enquanto impelidores de fluxo radial são utilizados em dispersão de gás e para processos com problemas de transferência de massa (VERGEL, 2013).

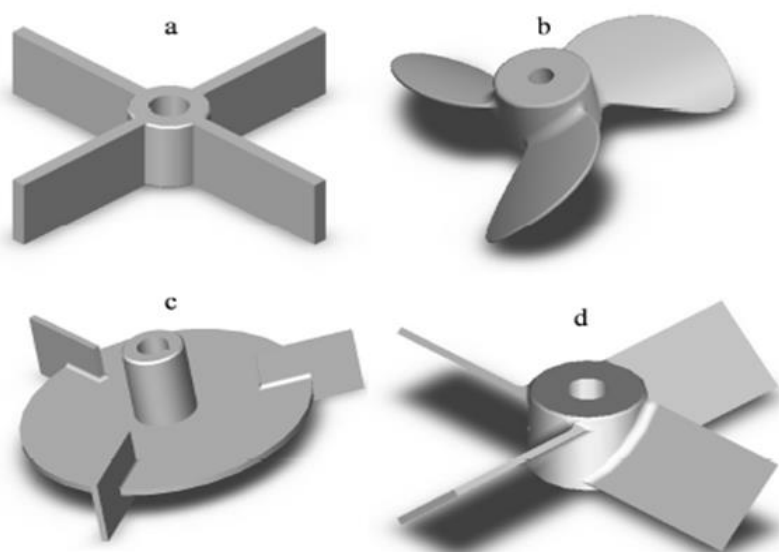
Figura 12 - Escoamento tipo axial (a) e radial (b).



Fonte: SOSSA, 2012.

Os impelidores são classificados também por sua configuração física, e recebem nomes diversos, tais como os de pás (retas ou inclinadas), tipo hélice ou naval, e do tipo turbina (**Figura 13**). Impelidores tipo turbina e pás retas tem escoamento preferencialmente radial, enquanto os impelidores tipo turbina e pás inclinadas têm escoamento primariamente axiais (JOAQUIM JUNIOR, *et al*, 2007). A viscosidade do fluido no processo também afeta a escolha do impelidor a ser utilizado. A **Tabela 5** apresenta um resumo de características de alguns tipos de impelidores.

Figura 13 - tipos de impelidores: Pás retas (a), hélice (b), turbina (c) e pás inclinadas (d).



Fonte: VERGEL, 2013.

Tabela 5 – Características dos principais tipos de impelidores.

Tipo de Impelidor	Faixa de Viscosidade(Pa.s)	Rotação Típica (rpm)	Utilização principal
Hélice	<2	300 a 1750	Bombeamento
Pás	<1000	20 a 150	Suspensão de sólidos
Turbina	<50	100 a 350	Transferência de massa

Fonte: JOAQUIM JUNIOR, *et al*, 2007.

Um dos principais fatores a ser considerado em tanques agitados é a homogeneidade da mistura. Em várias aplicações, reportadas na literatura, o vaso inteiro é tratado como um campo homogêneo de turbulência isotrópica, o que medidas

experimentais e simulações em CFD comprovam que não ocorre. Na verdade, variações existem, principalmente quando se compara a região próxima ao impelidor com o resto do vaso. Embora para alguns problemas a suposição de que o sistema tem uma mistura perfeita pode ser adequada, resultados mais condizentes com a realidade são obtidos quando considerada essa diferença, na maioria das aplicações (ALEXOPOULOS, MAGGIORIS e KIPARISSIDES, 2002).

O estudo do comportamento de tanques agitados pode se dar de forma experimental (EFD: Experimental Fluid Dynamics) ou computacional (CFD: Computacional Fluid Dynamics). As técnicas experimentais envolvem a determinação de números adimensionais, tais como número de potência e número de bombeamento. Embora esses adimensionais sejam parâmetros importantes no design de tanques agitados, não fornecem informações como perfil de fluxo, mecanismos de mistura e homogeneidade de fluxos, que são fatores importantes na determinação da qualidade da mistura. Esses comportamentos são avaliados a partir da análise computacional, e o resultado de ambas as análises juntas deve ser considerada (VAKILI e ESFAHANY, 2009).

3.6 FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL

A fluidodinâmica computacional é a análise do comportamento físico de um sistema empregando soluções numéricas de equações de balanço de massa, energia e momento, e embora não substitua totalmente a modelagem experimental, com a devida validação pode reduzir o número de medições e custos com construção e operações de vários modelos físicos (PEITER, 2017).

Essa ferramenta poderosa vem sendo utilizada para desenvolver os mais diversos tipos de problemas fluidodinâmicos. Reitz e Rutland (1995) descreveram uma modelagem completa para simular o funcionamento de motores a diesel, desde a injeção até a predição de emissões e formação de fuligem desenvolvida pela Engine Research Center da Universidade de Wisconsin. Em outro exemplo de aplicação Mann, *et al* (1995) buscaram prever e diagnosticar comportamentos em reatores semi-batelada, usando CFD para modelagens de reconstrução de imagem, desde reatores simétricos em duas dimensões até reatores completos em 3D.

Os avanços em pesquisas relacionadas a biocombustíveis, como o biodiesel, também foram facilitados com o emprego da CFD. Peiter (2017) conseguiu boas

aproximações em simulações de um reator de transesterificação alcalina em batelada de óleo de soja utilizando metanol e considerando o sistema como monofásico. Selemani (2017) simulou com o auxílio de CFD o efeito de temperatura e diferentes intensidades de agitação em um taque no regime batelada para a transesterificação metílica de óleo de palma com razão molar 1:6 conseguindo também boa concordância com valores encontrados na literatura.

Já Boer e Bahri (2015) desenvolveram um modelo multifásico para um reator de biodiesel contínuo tubular avaliando a separação entre as fases no final da reação de transesterificação, mostrando que a inclusão de termos de atrito e dispersão turbulenta permitem predições válidas para escoamentos em duas fases.

Outros tipos de sistemas também foram investigados, inclusive em combinação com outros elementos, como o de Chuan (2012), que simulou o uso de misturadores fixos em CFD junto com técnicas de PBM (population balance modelling) para prever o comportamento das bolhas no escoamento multifásico, sem assumir que elas são homogêneas distribuídas. Sajjadi, *et al* (2014) Usaram CFD para investigar parâmetros de difusão e convecção na transesterificação em uma membrana cerâmica, utilizando KOH imobilizado em carvão como catalisador pra melhor entendimento desse tipo de processo, em contraste a outros trabalhos que priorizam distribuições de pressão e velocidade e composições no estado estacionário, mostrando que a análise pode ser feita através de diferentes aspectos.

Rahimi, *et al* (2016) investigaram, com a ajuda de CFD, reatores com micro-misturadores em quatro vias, usando hexano como co-solvente. Testando diferentes configurações, eles obtiveram conversões superiores a 95% em biodiesel metílico de soja, com tempo de residência da ordem de segundos (3 a 15 s). Li, *et al* (2018) Utilizaram CFD para simular a influência das insaturações na queima do combustível no motor, e concluíram que o aumento no número de insaturações do combustível leva à melhor mistura de ar-combustível, reduzindo as emissões de monóxido de carbono, mas aumentando as emissões de NO_x e fuligem.

Garantir a correta modelagem de reatores inovadores para a produção de biodiesel é desafiador, pois a mistura reacional é afetada por transferência de massa, cinética da reação e solubilidade entre os componentes (BOER e BAHRI, 2015).

3.7 MODELAGEM

3.7.1 Equações de conservação e método de volumes finitos.

O princípio básico para a resolução de problemas computacionais em fluidodinâmica são os balanços de momento, massa e energia, principalmente a equação da continuidade e de Navier-Stokes, representadas aqui de forma simplificada em 1 e 2, sem considerar a transferência de massa.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{U}) = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{U})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{U} \mathbf{U}) = -\nabla p - \nabla \boldsymbol{\tau} + S_M \quad (2)$$

Em que ρ é a massa específica, \mathbf{U} é a velocidade, p é a pressão, $\boldsymbol{\tau}$ é o tensor de stress (equação 3) e S_M são outras fontes de momento que dependem do sistema estudado. Na equação da continuidade, o primeiro termo é a taxa de aumento de massa por unidade de volume, enquanto o segundo representa o acúmulo de massa por transporte convectivo. Já na equação de Navier-Stokes, $\nabla \cdot (\rho \mathbf{U} \mathbf{U})$ é o termo do transporte convectivo de momento e $-\nabla p - \nabla \boldsymbol{\tau}$ se refere ao transporte molecular por unidade de volume

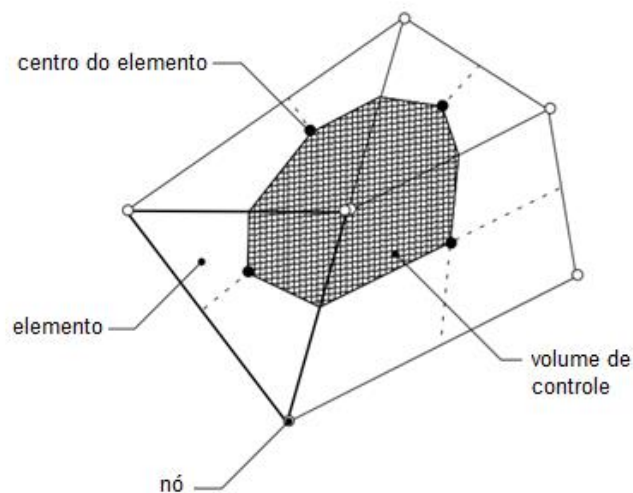
$$\boldsymbol{\tau} = -\mu \left(\nabla \mathbf{U} + (\nabla \mathbf{U})^T - \frac{2}{3} \sigma \nabla \cdot \mathbf{U} \right) \quad (3)$$

Essas equações diferenciais não-lineares podem assumir formas bastante complexas, de acordo com as características do sistema e as considerações do modelo, com formas analíticas impossíveis de serem resolvidas ou de resolução extremamente difícil. Para contornar esse problema, é possível substituir essas equações diferenciais aproximando-as por um sistema de equações algébricas através da discretização do domínio. Uma ferramenta computacional então resolve as equações para cada elemento discretizado. Os resultados são cada vez mais precisos quanto menores forem esses elementos e, conseqüentemente, o esforço

computacional exigido é também muito maior (VERGEL, 2013). Logo, um balanço entre a exatidão de resultados e tempo/esforço requeridos deve ser considerado, pela escolha das considerações dos modelos, métodos de resolução, simplificações, métodos de discretização e número de elementos.

Um dos meios de discretização mais utilizado é o chamado Método dos Volumes Finitos. De acordo com Vergel (2013) o método foi desenvolvido por McDonald (1971) e MacCormack & Paullay (1972) e divide o domínio do sistema em volumes elementares, que satisfazem as conservações de massa e momento, chamados volumes de controle. A **Figura 14** apresenta um exemplo de um volume de controle em duas dimensões. A resolução das equações no tempo e espaço em cada volume torna possível o cálculo de todas as propriedades em todo o espaço ao longo do sistema, permitindo análise de comportamentos locais, identificando regiões com problemas de escoamento, distribuição de pressões e velocidades, concentrações de cada componente ao longo de espaço e tempo, frações volumétricas de cada fase em um sistema multifásico, etc. Essas propriedades são armazenadas nos chamados “nós” de uma malha, que por sua vez, é a denominação do conjunto de elementos que dividem o sistema. (ANSYS, 2017).

Figura 14 – Volume de controle para MVF em duas dimensões.



Fonte: ANSYS, 2017.

As equações da continuidade e conservação de momento são integradas no volume, e, através do teorema da divergência de Gauss, integrais de volume contendo operadores de divergência são convertidas em integrais de superfície (ANSYS, 2017).

Com a suposição de que o volume de controle não se deforma ao longo do tempo e o fluido é incompressível, as respectivas equações diferenciais parciais assumem as seguintes formas integrais apresentadas em 4 e 5.

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho dV + \int_S \rho \mathbf{U} dn = 0 \quad (4)$$

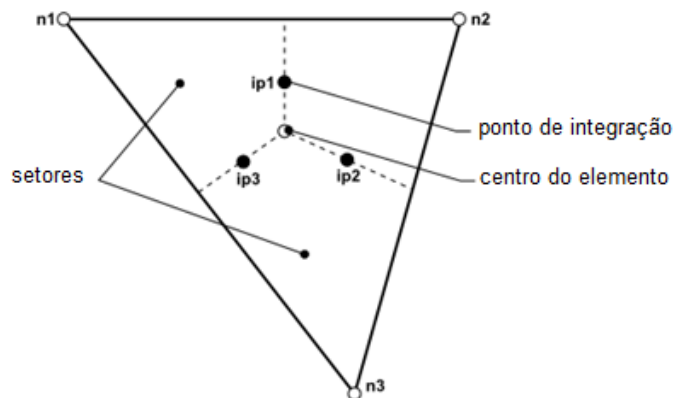
$$\frac{d}{dt} \int_V \rho \mathbf{U} dV + \int_S \rho \mathbf{U} \mathbf{U} dn = - \int_S P dn + \int_S \mu (\nabla \mathbf{U} + (\nabla \mathbf{U})^T) dn + \int_V S_M dV \quad (5)$$

Em que V e S são os volumes e superfícies de integração, dn_j são os componentes do vetor normal à superfície.

Dentro de um volume de controle, nessas equações, os termos referentes às integrais de volume correspondem à geração ou acúmulo em seu interior, enquanto as integrais de superfície representam os fluxos sobre suas camadas externas.

Os elementos da malha são então discretizados para que sejam feitas as aproximações das equações. A divisão é feita em setores nos elementos para as integrais de volume, cujos resultados são acumulados no volume de controle que está associado ao setor, e as integrais de superfícies são discretizadas através dos pontos de integração ip_n , como mostra a **Figura 15**.

Figura 15 - Discretização dos volumes e superfícies no elemento de controle.



Essas aproximações para a linearização das equações são feitas baseadas em expansões em séries das funções contínuas, sendo o principal método o de backward Euler (ANSYS, 2017). A resolução usando backward Euler de primeira ordem, por exemplo, das equações da continuidade e conservação de momento avaliadas nesses elementos discretizados são mostradas em 6, 7 e 8.:

$$V \left(\frac{\Delta(\rho - \rho^0)}{\Delta t} \right) + \sum_{ip} \dot{m}_{ip} = 0 \quad (6)$$

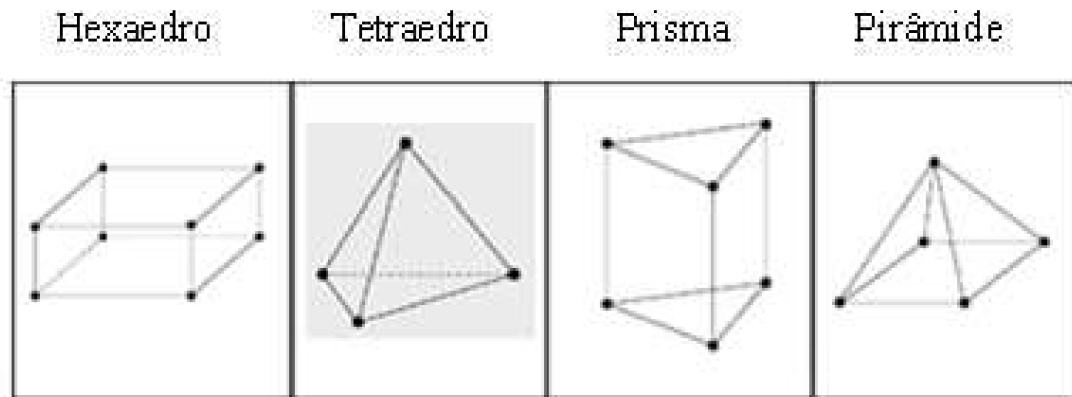
$$V \left(\frac{\Delta(\rho \mathbf{U} - \rho^0 \mathbf{U}^0)}{\Delta t} \right) + \sum_{ip} \dot{m}_{ip} \mathbf{U}_{ip} = \sum_{ip} (P \Delta n)_{ip} + \sum_{ip} (\mu (\nabla \mathbf{U} + (\nabla \mathbf{U})^T) \Delta n)_{ip} + \overline{S}_M V \quad (7)$$

$$\dot{m}_{ip} = (\rho \mu \Delta n)_{ip} \quad (8)$$

As equações resultantes consistem num conjunto de equações algébricas, em que V é o volume de controle, Δt é o passo de tempo, Δn é o vetor normal discretizado, o sobrescrito 0 refere-se à propriedade no tempo anterior, o subcrito ip denota o valor das propriedades nos pontos de integração e os somatórios são feitos em todos os pontos de integração pertencentes ao mesmo volume de controle.

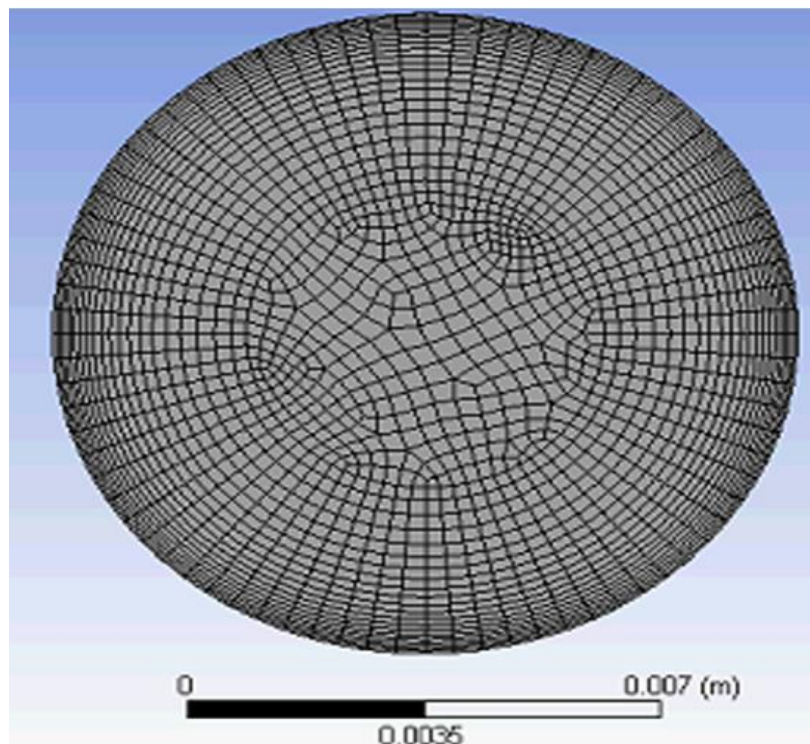
Os elementos podem se dar de diversas formas e tamanhos, formando malhas estruturadas, que possuem volumes ordenados (como malhas formadas exclusivamente por elementos hexaédricos) e malhas não estruturadas, que permitem maior flexibilização de representação de geometrias irregulares (VERGEL, 2013). Os principais elementos na formação de malhas para três dimensões são representados na **Figura 16** e a **Figura 17** mostra um exemplo de um corte radial de malha hexaédrica para a geometria de um tubo.

Figura 16 -Principais exemplos de elementos de malha em 3D.



Fonte:VERGEL, 2013.

Figura 17 – Exemplo de visualização radial de malha hexaédrica para uma geometria tubular.

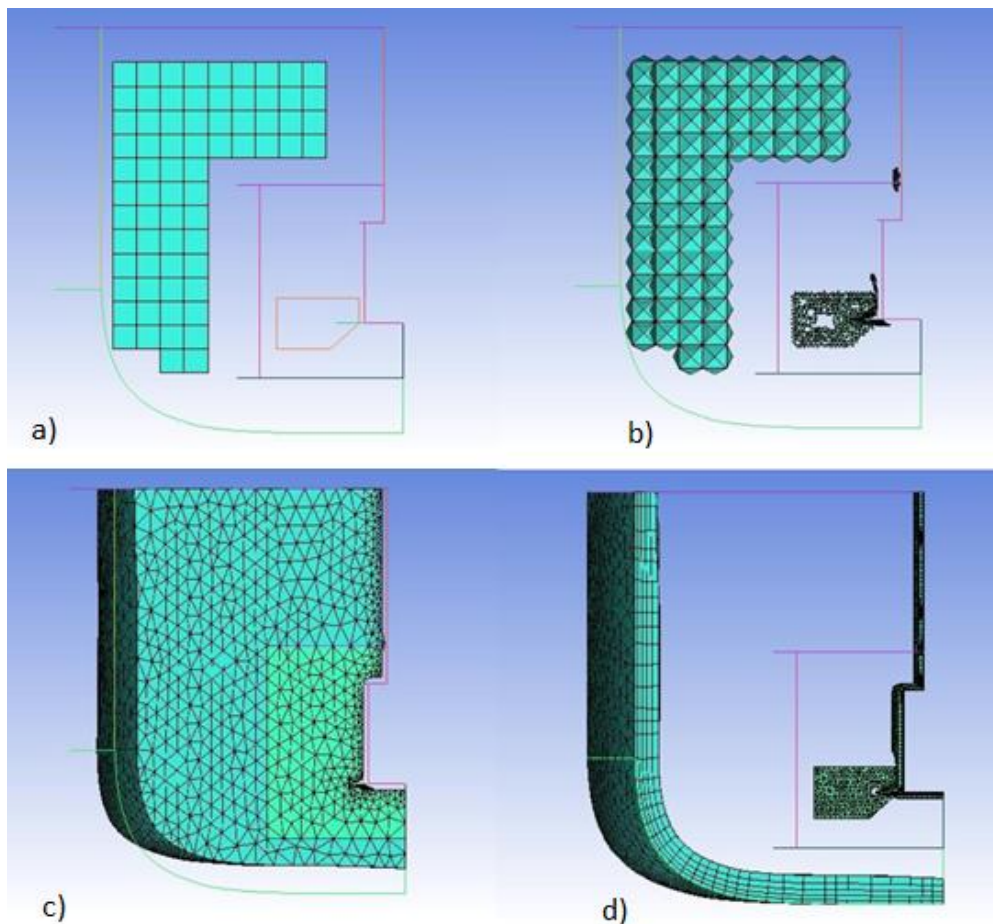


Fonte: BOER e BAHRI, 2015.

Malhas não estruturadas híbridas aproveitam as vantagens de cada tipo de elemento, como vem sendo feito em vários trabalhos disponíveis na literatura, tal como a ilustrada na **Figura 18**. Obedecendo os critérios de refinamento nas paredes com elementos mais grossos no corpo do sistema, os hexaedros fornecem uma boa relação entre número de elementos e o número de nós criados, reduzindo o esforço computacional de cálculos nas regiões mais grossas. Os tetraedros exigem uma

densidade de elementos maior, porém se adequam mais facilmente em geometrias complexas, como o domínio rotacional ao redor do impelidor. Já os prismas, são o tipo de elemento que melhor atendem as necessidades para a resolução na camada limite por combinar vantagens dos dois tipos anteriores é possível com eles adequar a superfícies curvas das paredes e ao mesmo tempo ter uma homogeneidade na transversal, definindo exatamente a quantidade de nós a ser calculada. Elementos de pirâmide são gerados automaticamente, quando necessários, para preencher as lacunas entre os diferentes tipos de elementos (CASTRO, 2011, PEITER, 2017 e ANSYS, 2017).

Figura 18 - Malha mista em um tanque agitado com elementos hexaédricos a), piramidais b), tetraédricos c) e prismáticos d).



Fonte: Adaptado de PEITER, 2017.

3.7.2 Escoamento multifásico

Existem duas abordagens principais para modelagem de fluxos multifásicos: uma abordagem Euleriana-Lagrangiana e uma chamada Euleriana-Euleriana. A abordagem Euleriana-Lagrangiana considera a fase dispersa como partículas interagindo com o fluxo contínuo, resolvendo-as com métodos estatísticos lagrangianos, e é bem aplicada para dispersões com baixa fração volumétrica. Já na abordagem Euleriana-Euleriana as fases são calculadas separadamente dentro de um volume de controle com as mesmas equações e produz resultados melhores quando a fase dispersa tem maior participação no sistema, que é o caso da reação de transesterificação para a produção de biodiesel, em que a fase polar chega a representar 15% de todo o volume (BOER e BAHRI, 2015). Assim, em um sistema bifásico as equações da continuidade e conservação de momento assumem as seguintes formas apresentadas em 9 e 10.

$$\frac{\partial r_i \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (r_i \rho_i \mathbf{U}_i) = 0 \quad (9)$$

$$\frac{\partial (r_i \rho_i \mathbf{U}_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (r_i (\rho_i \mathbf{U}_i \mathbf{U}_i)) = -r_i \nabla p_i + \nabla \cdot (r_i \mu_i (\nabla \mathbf{U}_i + (\mathbf{U}_i)^T)) + S_{M_i} + M_i \quad (10)$$

Em que i se refere a cada uma das fases e M_i representa forças de transferência de momento entre as fases: força de dispersão turbulenta, força de sustentação, força de massa virtual, força de lubrificação de parede e a força de arraste, que é a principal representante nesse termo. Se considerarmos transferência de massa nas equações, soma-se no lado direito da equação da continuidade um termo $\sum_{j=1}^{N_f} \Gamma_{ij}$, representando a soma das taxa de fluxo de massa Γ_{ij} entre as fases, e do lado direito da conservação de momento um termo $\sum_{j=1}^{N_f} (\Gamma_{ij}^+ \mathbf{U}_j - \Gamma_{ji}^+ \mathbf{U}_i)$ correspondente à transferência de momento induzido pela transferência de massa entre as fases (ANSYS, 2017). r representa as frações volumétricas, de forma que o somatório das frações de todas as fases é igual a 1 (equação 11).

$$\sum_{i=1}^{Nf} r_i = 1 \quad (11)$$

A força de arraste entre as fases é calculada usando um modelo desenvolvido por Clift, Grace e Weber (1978). Para um escoamento bifásico, o atrito na fase 1 causado pelo contato com a fase 2 se dá pela equação 12.

$$M_{1,atrito} = c_{12}(U_2 - U_1) \quad (12)$$

Em que c_{12} é o coeficiente de arraste, calculado em função do coeficiente adimensional de arraste C_D e do diâmetro médio d_m dos volumes da fase dispersa. Se esses volumes dispersos forem considerados como formas esféricas, o coeficiente de arraste é dado pela equação 13:

$$c_{12} = \frac{3}{4} \frac{C_D}{d_m} r_2 \rho_1 |U_1 - U_2| \quad (13)$$

Já o coeficiente adimensional de arraste pode ser calculado através de vários modelos. Pfgler, *et al*, (1999) consideraram-no constante em seu trabalho, com valor de 0,66. Já Boer e Bahri (2015) utilizaram o modelo de Ishii-Zuber para partículas densamente distribuídas pois tal modelo tem precedentes de utilização em sistemas óleo água, e o modelo de Schiller-Naumann, usado no trabalho de Chuan (2012), que comenta o uso do modelo tanto em sistemas líquido-líquido como em gás-líquido.

A formulação dessas abordagens sugere que a fase dispersa se encontra homogeneamente distribuída, ou seja, o diâmetro das partículas dispersas é constante. Conforme abordado na seção sobre cinética, na reação de transesterificação isso não é absolutamente verdade, e a variação nos diâmetros de partículas podem ser corrigidos com o uso de PBE (CHUAN, 2012).

Outra equação (14) utilizada para a determinação do sistema é a de restrição de pressão, que assume todas as fases sobre igual pressão.

$$p_i = p, \text{ para todo } i = 1, \dots, Nf \quad (14)$$

Quando a gravidade e convecção natural tem grande participação no fluxo, termos relacionados ao peso do fluido e forças de flutuação (equação 15) são adicionados nas equações de momento (ANSYS, 2017).

$$S_{Mi,flut} = r_i(\rho_i - \rho_{ref})g \quad (15)$$

Para sistemas multifásicos, a determinação da correta densidade de referência é de extrema importância. Por exemplo, em um fluxo com uma fase contínua e outra dispersa diluída, a densidade de referência pode ser a da fase contínua. Já em fluxos multifásicos menos diluídos, onde o termo tem importância em ambas as fases, a definição como a densidade da fase mais leve evita erros de arredondamento e simplifica as condições de contorno das pressões e futuros cálculos no pós-processamento (ANSYS, 2017).

3.7.3 Escoamento turbulento e RANS (*Reynolds Averaged Navier-Stokes*)

O escoamento turbulento é caracterizado por irregularidades no mesmo, com estruturas tridimensionais caóticas de difícil descrição matemática, principalmente representadas na forma de turbilhões, ou vórtices. Esses turbilhões promovem uma homogeneidade na quantidade de momento, energia e outras propriedades ligadas ao escoamento e são formados em diferentes tamanhos, formando o que é chamado de espectro de vórtices (ANJOS, 2016). Nesse espectro, os maiores vórtices são formados a partir de uma transferência de energia do escoamento principal denominado de alongamento de vórtice, possuem dimensões com mesma escala do escoamento médio e são governados por forças inerciais, com comportamento altamente anisotrópico. A partir desses, a energia é dissipada em turbilhões de menor tamanho num processo denominado cascata de energia. Os menores desses turbilhões possuem altos gradientes de velocidade, sendo governados por forças viscosas e comportamento isotrópico, até dissipar totalmente a energia em forma de calor (KLEIN, 2012). Por esse caráter dissipativo, é necessária a adição constante de energia ao sistema para manter a turbulência (ANJOS, 2016).

As primeiras ideias para o conceito de turbulência foram observadas por Reynolds (1883), observando o comportamento do fluxo em um tubo transparente

com crescentes vazões de entrada e o auxílio de um filete de tinta injetado no centro do sistema. Após observar a formação dos turbilhões, Reynolds identificou um adimensional que levou seu nome para caracterizar os regimes de escoamento entre laminar, transiente e turbulento. Reynolds sugeriu também, no regime turbulento, substituir a velocidade instantânea por uma velocidade média \bar{U} para a resolução das equações. Isso pode ser feito com a separação da velocidade em um termo médio \bar{U} mais um termo flutuante u , como na equação (16):

$$\mathbf{U} = \bar{\mathbf{U}} + \mathbf{u} \quad (16)$$

Tomando a média para todo o escoamento, a aplicação de (16) nas equações da continuidade e de Navier-Stokes (equações 1 e 2) resultam nas equações 17 e 18 :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \bar{\mathbf{U}}) = 0 \quad (17)$$

$$\frac{\partial(\rho \bar{\mathbf{U}})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \bar{\mathbf{U}} \bar{\mathbf{U}}) = -\nabla p + \nabla(\mu(\nabla \bar{\mathbf{U}} + (\nabla \bar{\mathbf{U}})^T)) - \nabla(\rho \overline{\mathbf{u} \mathbf{u}}) \quad (18)$$

O termo $\rho \overline{\mathbf{u} \mathbf{u}}$ é denominado tensor de Reynolds e a equação 18 é denominada de Equação Navier-Stokes média de Reynolds, ou no inglês RANS (*Reynolds Averaged Navier-Stokes*), a base para uma classe completa de modelos atuais de turbulência.

Uma das principais formas de resolver o tensor de Reynolds é a partir da hipótese de Boussinesq (equação 19):

$$(\rho \overline{\mathbf{u} \mathbf{u}}) = \mu_T (\nabla \bar{\mathbf{U}} + (\nabla \bar{\mathbf{U}})^T) + \frac{2}{3} \rho k \sigma \quad (19)$$

Feita como uma analogia à Lei de Newton da viscosidade, em que a tensão de cisalhamento é diretamente proporcional ao gradiente de velocidade, sendo a constante de proporcionalidade a chamada viscosidade. Essa analogia deu origem a um conceito chamado de viscosidade turbulenta μ_T . Entretanto esse modelo considera a isotropia da turbulência, o que se sabe que não ocorre, mas os modelos geram resultados condizentes, ainda que com essa simplificação (KLEIN, 2012).

3.7.4 Modelo k- ϵ para escoamento turbulento e modelagem nas camadas limite.

Quando o fluxo se dá em regime turbulento, caracterizado por flutuações na velocidade média, a incorporação desses efeitos é feita através da adição de termos na equação de Navier-Stokes. Os modelos de turbulência mais utilizados são os de duas equações k- ϵ e k- ω , que se baseiam nos cálculos de Reynolds médio (RANS – *Reynolds Average Navier-Stokes*) e apresentam uma equação para o transporte de energia cinética turbulenta (k) e outra equação para a dissipação da energia cinética (ϵ) ou taxa específica de dissipação (ω). Esses modelos de duas equações foram desenvolvidos com o intuito de remover a dependência empírica para determinação de termos presentes em modelos de uma equação, sendo o primeiro desenvolvido o modelo k- ϵ . Outros modelos foram desenvolvidos a partir do mesmo, como o modelo k- ω que apresenta melhoramentos em relação à mudança de escala no escoamento em comparação ao k- ϵ (KLEIN, 2012).

O modelo k- ϵ é considerado o padrão da indústria e mostra-se estável e robusto em aplicações como tanques agitados (PEITER, 2017). Nesse modelo, o efeito da turbulência é levado em consideração através de uma viscosidade efetiva μ_{eff} e uma pressão modificada p' , segundo 20, 21 e 22.

$$\mu_{eff} = \mu + \mu_T \quad (20)$$

$$\mu_T = C_\mu \rho \frac{k^2}{\epsilon} \quad (21)$$

$$p' = p + \frac{2}{3} \rho k \sigma \quad (22)$$

μ_T é a chamada viscosidade turbulenta e C_μ é uma constante. Assim a equação da conservação de momento para multifases incorpora duas novas variáveis, k e ϵ é apresentada em 23 para fluidos incompressíveis.

$$\nabla \cdot (r_i (\rho_i \bar{\mathbf{U}}_i \bar{\mathbf{U}}_i)) = -r_i \nabla p'_i + \nabla \cdot (r_i \mu_{eff,i} (\nabla \bar{\mathbf{U}}_i + (\nabla \bar{\mathbf{U}}_i)^T)) + S_{Mi} \quad (23)$$

Os valores dessas novas variáveis são obtidos através das equações diferenciais 24 e 25, em relação ao tempo, de cada uma delas.

$$\nabla \cdot \left(r_i \left(\rho_i \bar{U}_i k_i - \left(\mu_i + \frac{\mu_{Ti}}{\sigma_{ki}} \right) \nabla k_i \right) \right) = r_i (P_i - \rho_i \varepsilon_i) + T_{ij}^{(k)} \quad (24)$$

$$\nabla \cdot \left(r_i \rho_i \bar{U}_i \varepsilon_i - \left(\mu_i + \frac{\mu_{Ti}}{\sigma_{\varepsilon i}} \right) \nabla \varepsilon_i \right) = r_i \frac{\varepsilon_i}{k_i} (C_{\varepsilon 1} P_i - C_{\varepsilon 2} \rho_i \varepsilon_i) + T_{ij}^{(\varepsilon)} \quad (25)$$

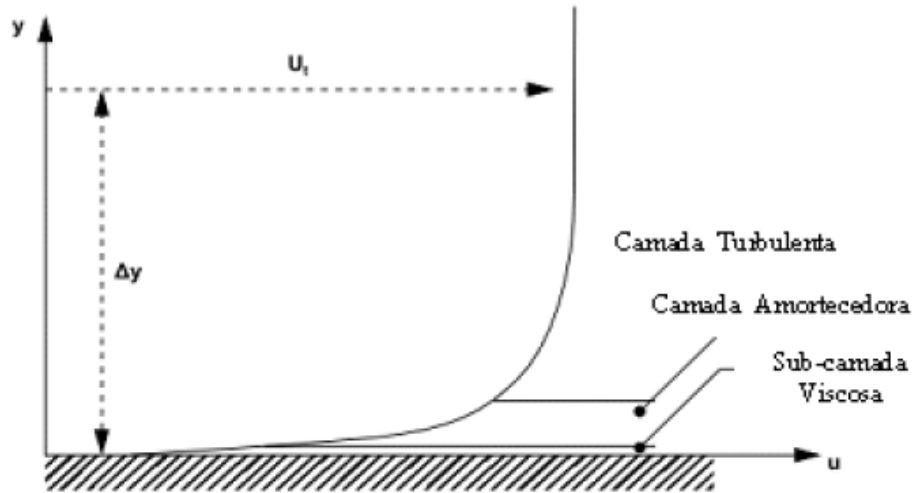
$T_{ij}^{(\varepsilon)}$ e $T_{ij}^{(k)}$ são as transferências interfásicas de ε e k , $C_{\varepsilon 1}$, $C_{\varepsilon 2}$, σ_{ki} e $\sigma_{\varepsilon i}$ são constantes do modelo. P_i é uma produção de turbulência devido às forças viscosas, que para fluidos incompressíveis é dado pela equação 26.

$$P_i = \mu_{Ti} (\nabla \bar{U}_i + (\bar{U}_i)^T) \nabla \bar{U}_i \quad (26)$$

Esses modelos são válidos para escoamentos completamente turbulentos, mas essa consideração não é válida em todo o domínio de um sistema, pois o comportamento é alterado nas regiões próximas às paredes do mesmo. Próximo a superfícies sólidas, ou outros tipos de interface, os efeitos viscosos predominam sobre efeitos turbulentos, pois existe uma estagnação da camada do fluido em seu contato imediato, e o número local de Reynolds turbulento é muito baixo. A estagnação é transmitida a cada camada subsequente do fluxo de forma decrescente até uma certa distância da parede onde esse efeito é desprezível. Essa distância Δy onde o fluxo é perturbado pela superfície chama-se camada limite (LAUNDER e SPALDING, 1974, VERGEL, 2013).

A camada limite divide-se em três regiões. Mais perto da parede, onde os efeitos da turbulência são mínimos e é mais importante a viscosidade molecular, a região é chamada de subcamada viscosa. Mais longe da parede, a turbulência aumenta rapidamente por conta da produção de energia cinética turbulenta e a região denomina-se camada turbulenta. Entre as duas, efeitos viscosos e turbulentos tem igual importância, e essa região mediana é chamada de camada amortecedora, como mostra a **Figura 19** (VERGEL, 2013).

Figura 19 - Regiões da camada limite.



Fonte: VERGEL, 2013.

Duas são as abordagens para considerar os efeitos de parede em métodos numéricos computacionais de fluidodinâmica: A modelagem de baixo número de Reynolds e o método de função de parede (LAUNDER e SPALDING, 1974).

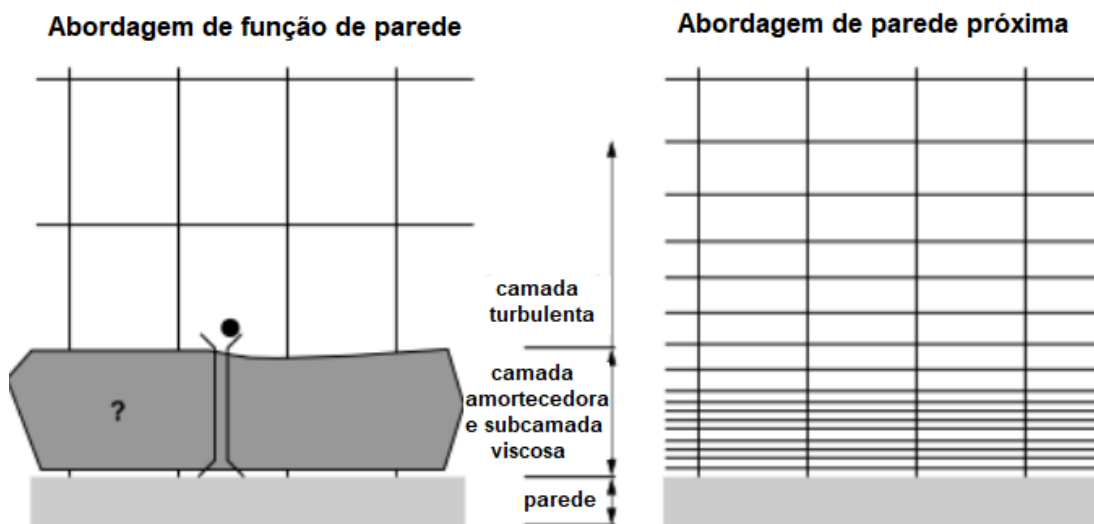
Na modelagem de baixo número de Reynolds, ou abordagem de parede próxima, alguns parâmetros dos modelos de turbulência são alterados para compensar a transição na importância dos efeitos. O comportamento na camada limite é calculado diretamente com a utilização de malhas bastante refinadas na direção normal da superfície sólida, o que exige um esforço computacional muito grande (VERGEL, 2013). Embora existam modificações para essa abordagem nos modelos $k-\epsilon$ e $k-\omega$, os modelos baseados na frequência turbulenta (ω) são mais indicados, e valores da distância adimensional da parede $y^+ < 2$ são indicados para melhor aproveitamento desse método (ANSYS, 2017). O adimensional y^+ é definido na equação 27, relacionada à velocidade de fricção u_τ , que é a tensão de cisalhamento na parede τ_ω reescrita para unidade de velocidade através da densidade do fluido (equação 28).

$$y^+ = \frac{\rho \Delta y u_\tau}{\mu} \quad (27)$$

$$u_\tau = \left(\frac{\tau_\omega}{\rho} \right)^{1/2} \quad (28)$$

No método de função de parede, as propriedades do sistema são calculadas em funções paralelas empíricas que computam toda a subcamada viscosa e a camada amortecedora através de um comportamento logarítmico de velocidade. O primeiro nó da malha deve ser distante da parede o suficiente para os efeitos de turbulência dominarem completamente o escoamento, ou seja, deve-se localizar na camada turbulenta. Esse método é preferido por duas razões práticas: reduz o tempo de computação e armazenamento, e permite a adição de informações empíricas em casos especiais, como por exemplo, rugosidade das paredes (LAUNDER e SPALDING, 1974). Para esse método, a distância adimensional utilizada depende do sistema, mas assume valores bem maiores que podem chegar a $y^+ > 1000$ em um escoamento ao redor do casco de um grande navio, ou $y^+ = 300$ nos tubos de pequenas bombas (ANSYS, 2017), permitindo malhas mais grossas, como mostra a **Figura 20**.

Figura 20 - Resumo gráfico das abordagens de função de parede e parede próxima.



Fonte: ANSYS, 2017.

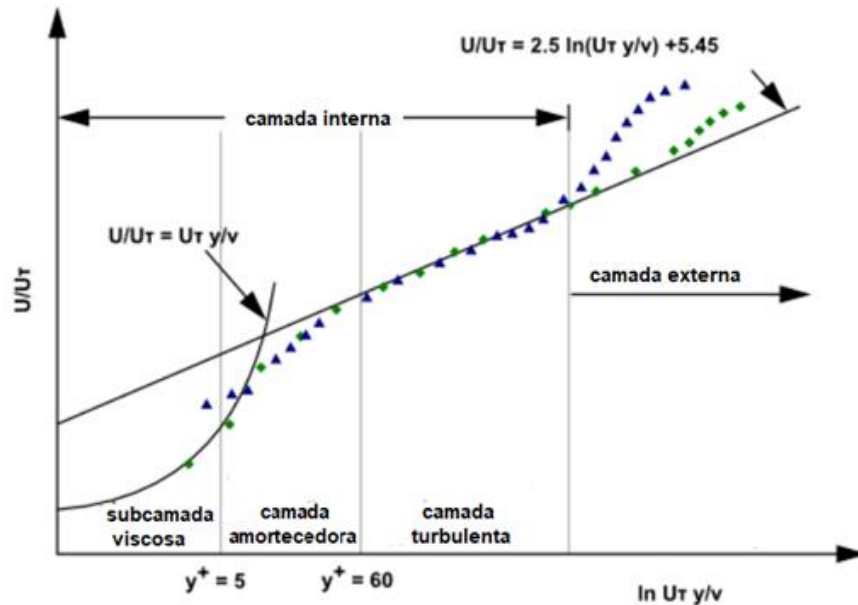
O CFX utiliza uma extensão das equações encontradas por Launder e Spalding (1974) para a abordagem de função de parede, resumidas nas equações 27, 28 e 29.

$$u^+ = \frac{U_t}{u_\tau} = \frac{1}{K} \ln(y^+) + C \quad (29)$$

Em que U_t é a velocidade tangente à parede acima de uma distância Δy , u^+ é a velocidade próximo à parede adimensional, K é a constante de von Karman e C é

uma constante logarítmica que depende da rugosidade da parede. A **Figura 21** ilustra essa função de parede aplicada à camada limite, e ilustra bem como a aproximação logarítmica é falha nas camadas anteriores à camada turbulenta.

Figura 21 – Função de parede aplicada à camada limite.



Fonte: adaptado de ANSYS, 2017.

Para evitar erros e inconsistências nos cálculos, alguns artifícios podem ser usados, como a definição de um limite mínimo de Δy abaixo do qual os nós da malha são ignorados. Ainda que permita uma malha com elementos de controle maiores a do que na abordagem de parede próxima, recomenda-se que existam pelo menos 10 nós na camada limite, e elementos de controle menores nessa região são ainda necessários (ANSYS 2017).

3.7.5 Rotação do impelidor no tanque

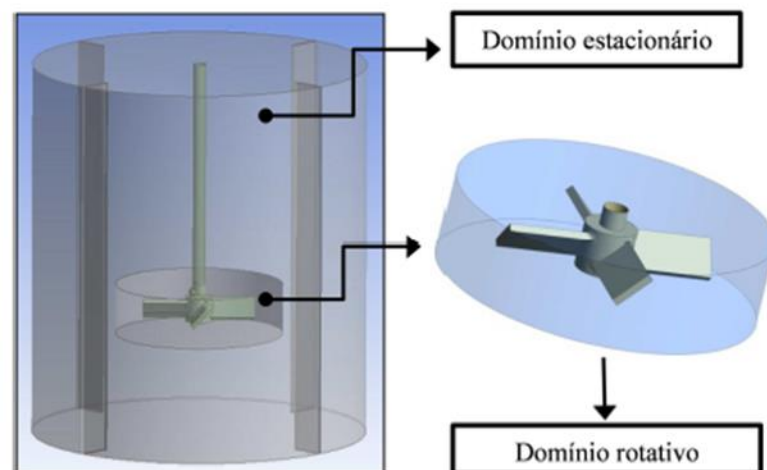
A existência de partes móveis em tanques agitados torna o uso de CFD mais complexo. Os diversos efeitos causados pelas diferentes formas geométricas do impelidor necessitam um refinamento da malha computacional na região próxima ao mesmo, e as diferenças de posição entre as partes móveis e as partes estáticas do tanque (paredes e chicanas) exigem técnicas para a simulação desse efeito de rotação no domínio do sistema (SOSSA, 2012).

A técnica mais simples, do ponto de vista computacional, é a chamada IBC (*Impeller Boundary Condition*), ou Condição de Contorno no Impelidor. Nessa técnica, a rotação na região do impelidor é simplesmente substituída por condições de contorno na superfície, tais como perfis de velocidade média e energia turbulenta obtidos experimentalmente (VERGEL, 2013) ou por modelos de vortex causados pela transmissão de energia no fluxo pelo impelidor (ALEXOPOULOS, MAGGIORIS e KIPARISSIDES, 2002). Essa técnica é válida para qualquer sistema, mas exige a disponibilidade de dados experimentais de difícil obtenção.

Outra forma de simular os efeitos é através do uso de quadros rotacionais de referência, ou RFR (*Rotating Frames of Reference*), em que se especifica um domínio que esteja em rotação em relação a um eixo (PEITER, 2017). Nessa técnica, o impelidor é tratado como sendo estacionário e são acrescentados termos na equação do balanço de momento, para incluir força e aceleração centrífugas no domínio rotativo (SOSSA, 2012)

Pode-se considerar todo o vaso como um único domínio rotativo, SFR (*Single Frame Rotation*), ou dividir o sistema em duas ou mais regiões (MFR: *Multiple Frames Rotation*), e nesse caso considera-se uma região rotativa, contendo o impelidor, e uma região estacionária, contendo as paredes do vaso e chicanas (**Figura 22**). A interface dos domínios deve-se localizar em uma região na qual a mudança de variáveis não seja tão intensa, tanto no espaço como no tempo, para minimizar erros de aproximação nos métodos de convergência (VERGEL, 2013).

Figura 22 - Domínios estacionário e rotativo da técnica MRF



Fonte: VERGEL,2013

Essa abordagem não necessita de dados experimentais, mas faz toda a simulação em uma única posição do impelidor. Embora não cause efeitos indesejados em relação a uma geometria simétrica, como as paredes de um vaso cilíndrico, com a presença outros elementos internos, a falha na determinação da variação nas posições relativas das partes móveis e estáticas do tanque podem causar desvios entre o comportamento previsto no modelo computacional e do sistema real, agravados em complexas geometrias e quanto maior for a interação entre os elementos (SOSSA, 2012). No entanto, Vakili (2009) comenta que em tanques agitados, a interação dos efeitos do impelidor e das chicanas geralmente é pequena e o método de MFR pode ser utilizado. Resultados com boa aproximação experimental utilizando essa técnica foram obtidos, tanto em seu trabalho como no de Peiter (2017), que simulou um tanque agitado com chicanas para a produção de biodiesel de soja. A ideia da separação do domínio na região ao redor do impelidor permite o cálculo de sistemas complexos com mais de um impelidor e velocidades de rotação diferentes simultaneamente, cada um com seu próprio domínio rotativo.

O método mais completo para a simulação da rotação do impelidor é chamado de Malhas Deslizantes, também chamado de *Sliding Grid* ou *Sliding Mesh*, e foi apresentado pela primeira vez por Perng e Murthy (1992). Nesse método, o domínio também é dividido em um domínio rotativo ao redor do impelidor, denominado rotor, e um estacionário para o corpo do fluido, chamado estator. A diferença é que a malha do rotor muda de posição junto com a geometria do impelidor com a mesma velocidade angular, de forma que em cada tempo a posição relativa, das partes móveis e estáticas, é alcançada e a predição é mais próxima da realidade (CASTRO, 2011). Na interface entre as malhas rotativa e estacionária, os nós não necessariamente coincidem, e as propriedades são calculadas a partir de um algoritmo de malha não coincidente (unmatched grid) (VERGEL, 2013).

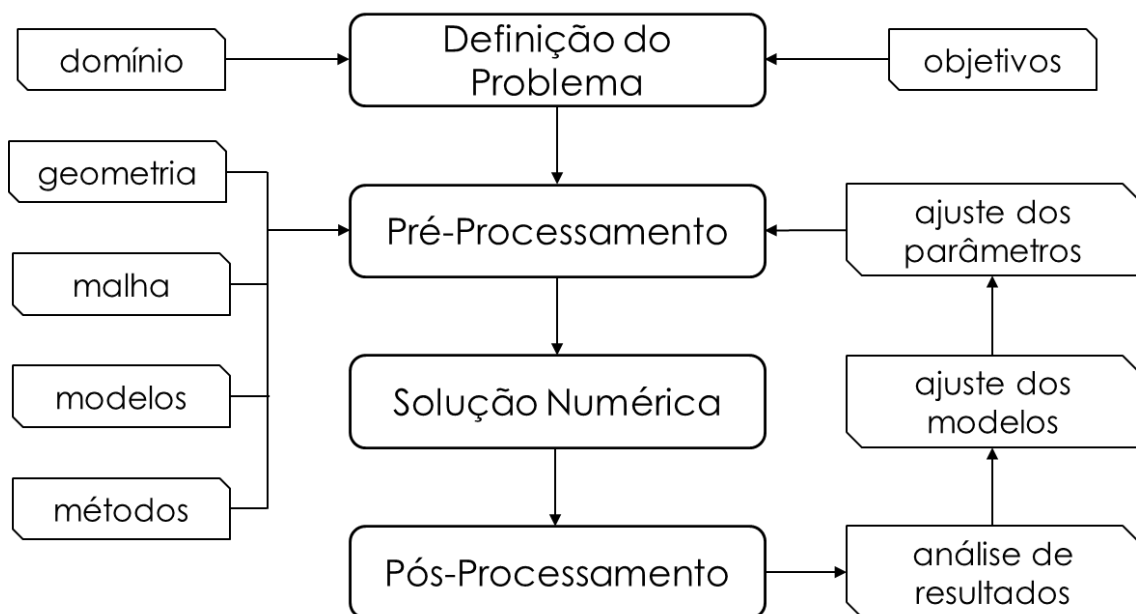
Como a própria malha muda de posição, os termos de forças centrífugas não aparecem nas equações de balanço, entretanto a própria rotação da malha fornece os termos de aceleração que compensam essas forças (VERGEL, 2013).

Apesar de simular com precisão os fluxos de qualquer tipo de impelidor e escoamento, a desvantagem dessa técnica é o esforço computacional, espaço de armazenamento e memória RAM exigidos, muito maiores que as outras abordagens (CASTRO, 2011).

4 METODOLOGIA

A metodologia abordada para as simulações em CFD compõe-se basicamente de quatro etapas: definição do problema, pré-processamento, solução dos modelos e pós processamento (**Figura 23**). Esse procedimento é sequencial e erros cometidos são propagados em cada etapa subsequente, portanto devem ser cuidadosamente evitados (VERGEL, 2013).

Figura 23 - Fluxograma da metodologia aplicada em CFD.



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2019.

4.1 DEFINIÇÃO DO PROBLEMA

O problema trabalhado é o desenvolvimento de um reator vertical com agitação mecânica para a reação de transesterificação, que possua uma região de mistura e no qual ocorra a separação simultânea dos produtos formados.

As simulações se iniciaram com um processo em batelada com os produtos finais da reação de transesterificação (biodiesel, glicerol, metanol em excesso) em um tubo com 7,5 cm de diâmetro interno e com um impelidor tipo pás retas. Foi avaliado o sistema em duas diferentes rotações, 350rpm e 250 rpm, valores comumente investigados na literatura em tanques de mistura para a produção de biodiesel (PEITER, 2017; SELEMANI, 2017) e dois diferentes tamanhos de gotícula média para

a fase dispersa, sendo $5,5 \times 10^{-5}$ m e $4,0 \times 10^{-5}$ m, valores escolhidos no trabalho de Boer e Bahri (2015). As diferentes simulações em batelada estão resumidas na **Tabela 6**.

Tabela 6 - Resumo de parâmetros para simulações em batelada.

Simulação	Rotação (rpm)	Tamanho de gotícula (m)
B1	350	$5,5 \times 10^{-5}$
B2	250	$5,5 \times 10^{-5}$
B3	350	$4,0 \times 10^{-5}$
B4	250	$4,0 \times 10^{-5}$

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2019.

O objetivo dessas primeiras simulações foi avaliar o modelo desenvolvido, determinar o tamanho da região de mistura e qual o perfil de separação nesse sistema. Para verificar como o sistema se comporta em regime contínuo, foi verificado o perfil de separação com três diferentes fluxos entrada, escolhidas através de testes próprias, e os mesmos dois diâmetros de gotícula para a fase dispersa usados nas simulações em batelada. A rotação foi 350 rpm, para todos os casos. As diferentes simulações contínuas estão resumidas na **Tabela 7**.

Tabela 7 - Resumo dos parâmetros para simulações contínuas.

Simulação	Tamanho de gotícula (m)	Fluxo de massa de entrada ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$)
C1	$5,5 \times 10^{-5}$	10^{-5}
C2	$4,0 \times 10^{-5}$	10^{-5}
C3	$5,5 \times 10^{-5}$	10^{-4}
C4	$4,0 \times 10^{-5}$	10^{-4}
C5	$5,5 \times 10^{-5}$	10^{-3}
C6	$4,0 \times 10^{-5}$	10^{-3}

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2019.

4.2 PRÉ-PROCESSAMENTO

O pré-processamento foi realizado com os diferentes programas dentro do pacote comercial ANSYS 13.0, sendo o *SpaceClaim* e *DesignModeler* para a criação da geometria, o *Meshing* para a criação das malhas, CFX para a seleção dos modelos e definições dos parâmetros de simulação, e o CFD-post para a geração dos gráficos e análise dos resultados. As geometrias foram colocadas de forma a ter o eixo Y na posição vertical, sendo Y=0 a base do tanque para a referência das posições das alturas no mesmo. Foram criadas malhas não estruturadas com elementos tetraédricos e prismáticos para a geração de malha.

4.2.1 Geometria

O sistema se compõe de um tanque vertical com uma haste central, e um impelidor do tipo pás retas com entrada de topo. As geometrias foram desenhadas no programa *SpaceClaim*, com o auxílio do *DesignModeler* para a união dos sólidos em uma parte única. Ambos os programas estão disponíveis no pacote comercial ANSYS 13.0. As dimensões das partes estão expostas na **Tabela 8**. Foram reproduzidas na geometria dimensões de equipamentos reais que serão usados em validação experimental futura

Tabela 8 - Dimensões do sistema para a simulação em batelada.

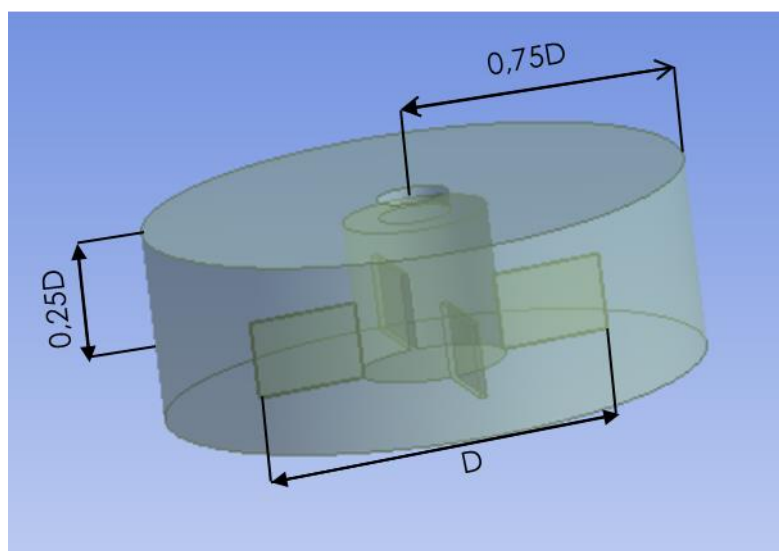
Reator	Altura (cm)	90
	Diâmetro interno (cm)	7,5
	Diâmetro total (cm)	5
Impelidor	Altura (cm)	2
	Altura das Pás (cm)	1
	Comprimento das pás (cm)	1,5
	Largura das pás (cm)	0,1
Tubo de entrada	Diâmetro (cm)	3,5

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2018.

O impelidor foi colocado na metade da altura do tanque, estando o seu centro exatamente na altura $y = 45$.

O domínio foi dividido em duas regiões: uma rotativa, que contém o impelidor, e outra estacionária contendo o corpo do vaso. O domínio rotativo deve ter, segundo Vergel (2013), um tamanho tal que a interface entre os dois domínios não se altere de forma acentuada no espaço e tempo, condição obtida a uma distância axial a partir do centro do impelidor de $\pm 0,25D$, em que D é o diâmetro do impelidor, e a um raio de $0,75D$. A **Figura 24** ilustra a região separada no domínio rotativo.

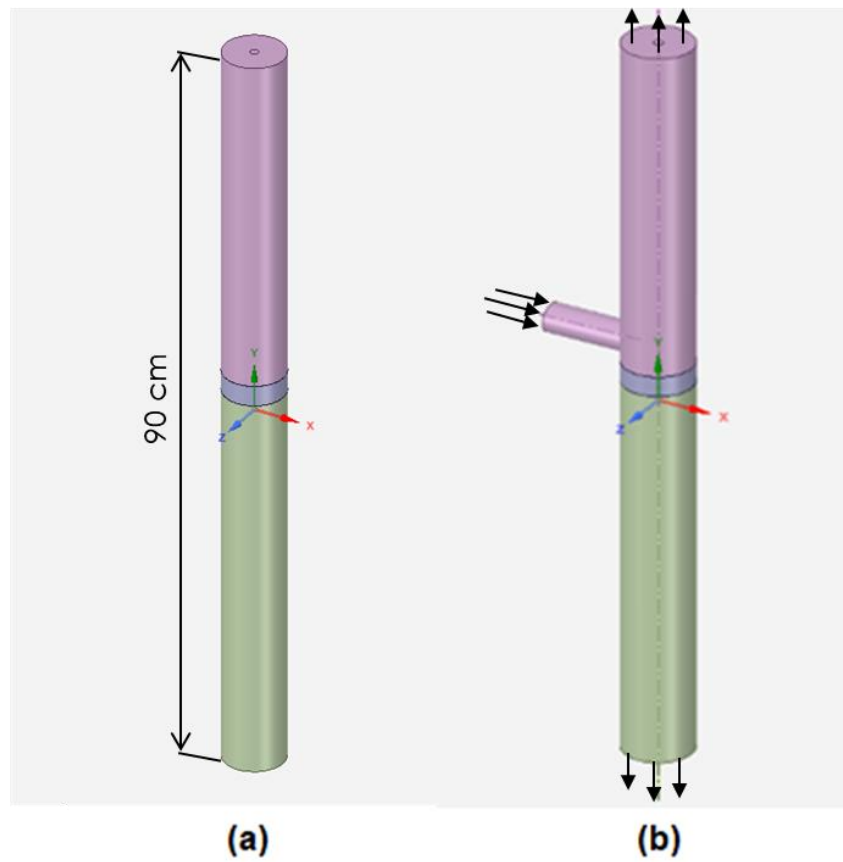
Figura 24 - Domínio rotativo contendo impelidor



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

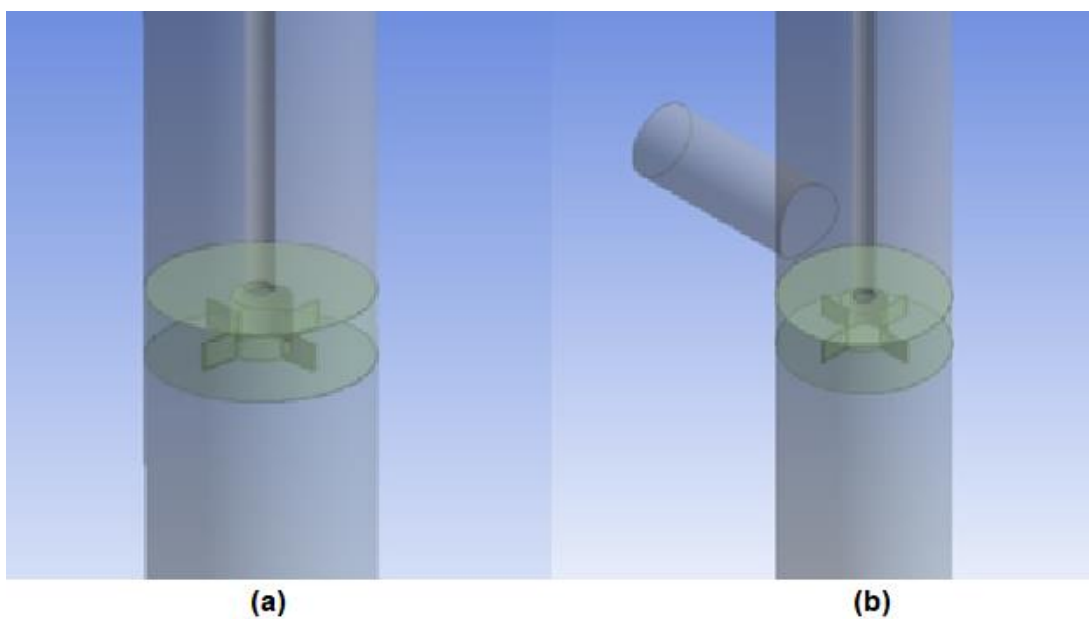
Utilizando as recomendações para o domínio rotativo, o mesmo resultou em um diâmetro igual ao do tanque, separando o domínio estacionário em dois sólidos isolados um do outro, embora para efeitos do programa, ambos são tratados como um único. Para o reator contínuo, um tubo de entrada com diâmetro de 3,5 cm foi adicionado logo acima da região rotativa, de forma a interferir pouco tanto na dinâmica mais intensa próximo ao impelidor quanto na altura da região de separação procurada logo acima do mesmo. A **Figura 25** mostra para os reatores em batelada (a) e contínuo (b) os domínios: rotativo (azul), estacionário superior (vermelho) e estacionário inferior (verde), a entrada no tubo lateral e saídas na parte superior e inferior para o e a e **Figura 26** mostra a região aproximada em detalhe ao redor do impelidor.

Figura 25 - Visão externa dos domínios rotativo (azul) e estacionários (lilás e verde) para os reatores em batelada (a) e contínuo (b).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 26 – Visão interna aproximada em detalhe ao redor do impelidor para os reatores em batelada (a) e contínuo (b).



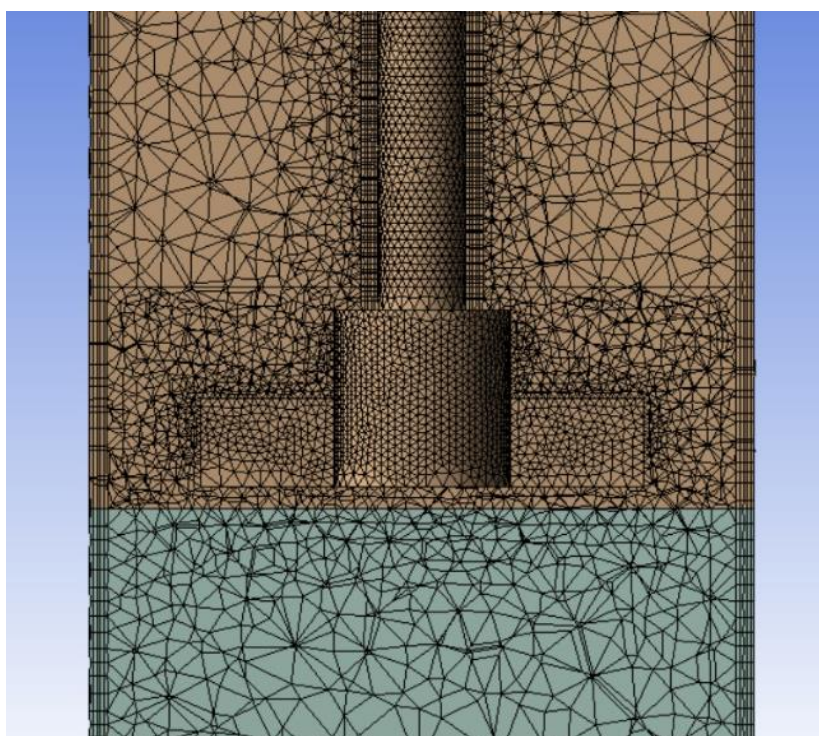
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

4.2.2 Geração da malha

Para a criação da malha, foi usado o programa ANSYS Meshing, disponível no pacote comercial ANSYS 13.0. Foram criadas malhas não estruturadas híbridas, com elementos tetraédricos e prismáticos. A parte interna das paredes do reator e da haste do impelidor foram preenchidas com prisma, numa espessura máxima de 3×10^{-3} m divididas em 5 camadas iguais para o cálculo da camada limite. Ao redor das pás e corpo do impelidor, a malha foi preenchida com elementos tetraédricos, que melhor se ajustaram à geometria mais complexa da região, conforme mostrado na **Figura 27**. O mesmo método foi usado para gerar a malha do reator contínuo (**Figura 28**).

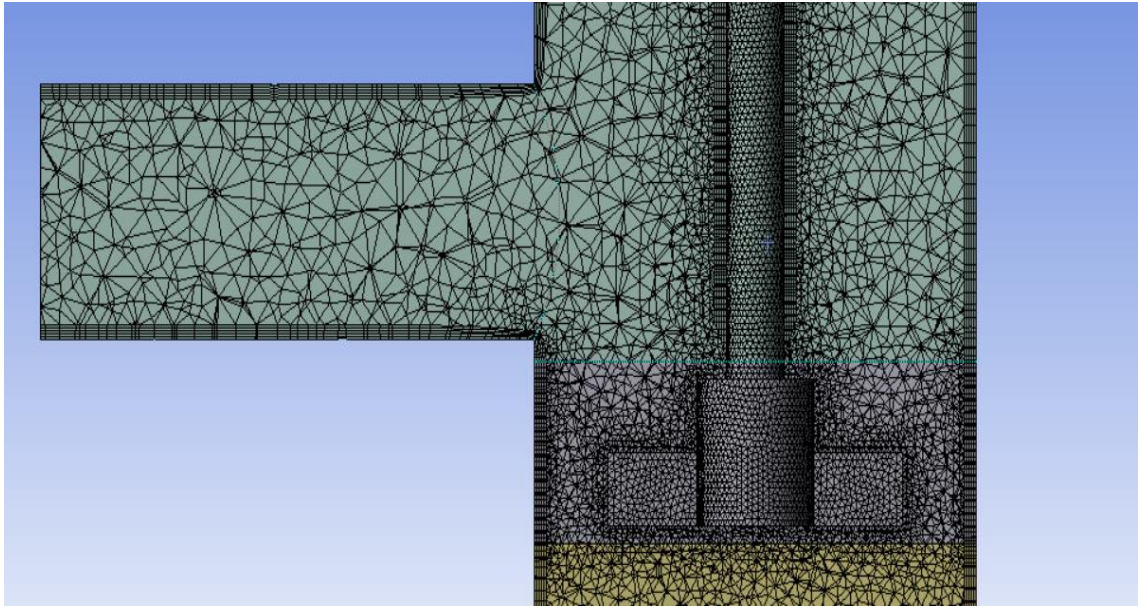
Para questão de refinamento do domínio rotativo, foi determinado tamanho de elemento de 1×10^{-3} m para as pás do impelidor e nas paredes externas do domínio rotativo, e o tamanho de 4×10^{-3} m no restante das paredes, evidenciados nas **Figuras 29 e 30**) com uma taxa de crescimento para os elementos de 1,2. No reator em batelada, a malha gerada totalizou 940425 elementos, com 268281 nós, enquanto a malha do reator contínuo apresentou 1162091 elementos e 342528 nós.

Figura 27 - Malha híbrida não estruturada com camada de prismas gerada para o reator em batelada.



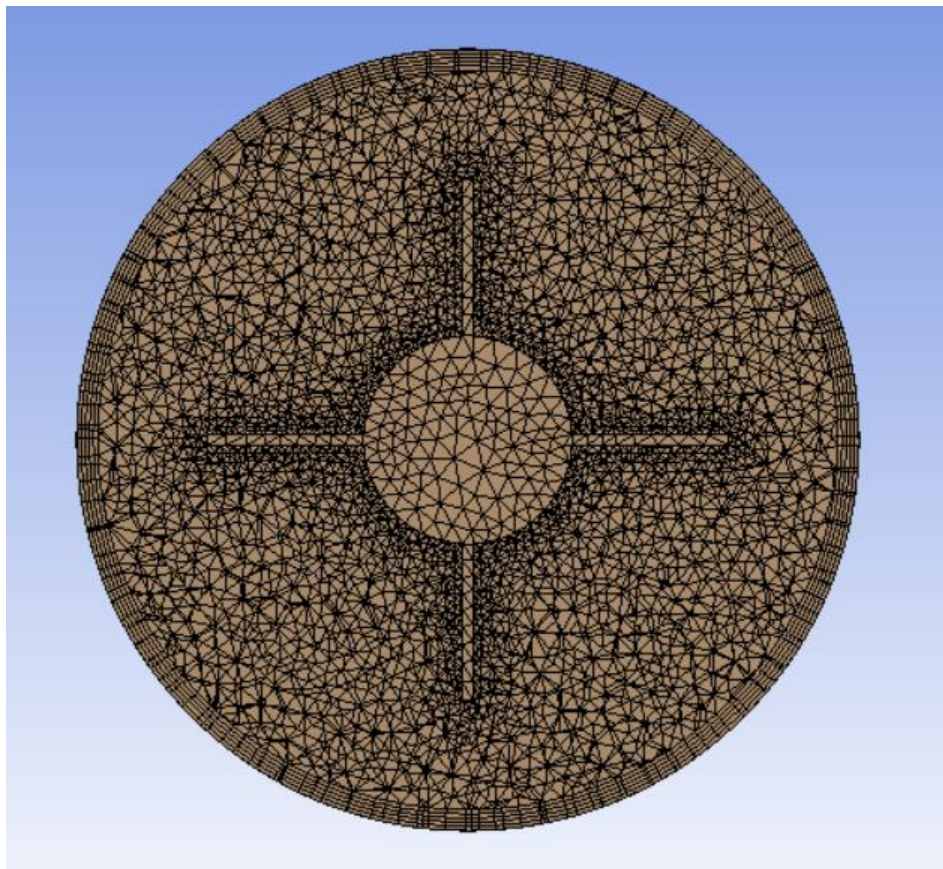
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 28 - Malha híbrida não estruturada com camada de prismas nas paredes para reator contínuo.



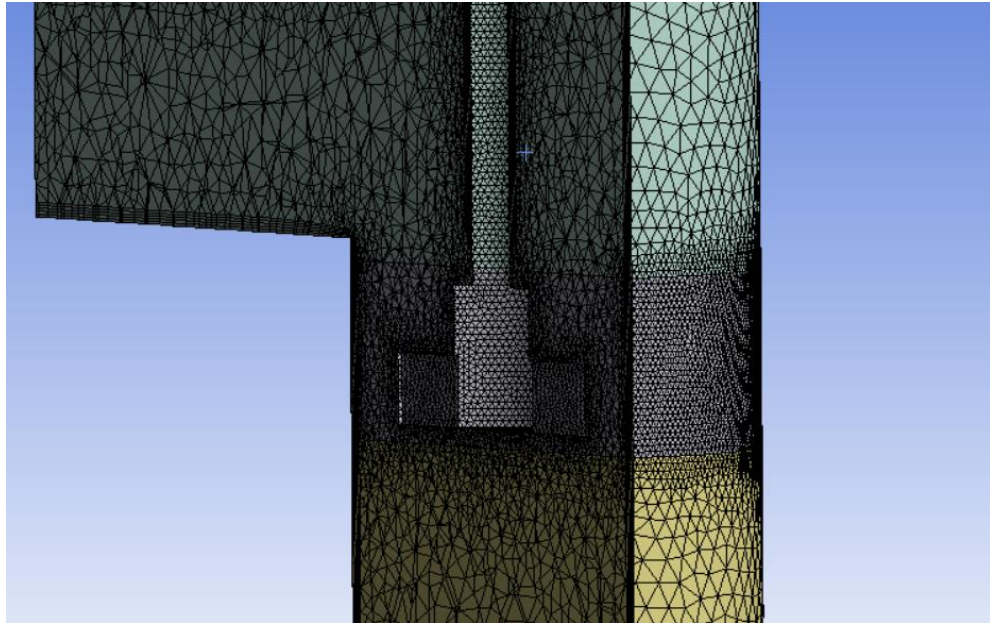
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 29 - Corte horizontal da malha na região do impelidor para o reator em batelada.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 30 - Corte vertical da malha gerada para o reator contínuo.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

4.2.3 Modelagem no CFX

Toda essa etapa foi realizada no programa CFX-Pré, disponível no pacote comercial ANSYS 13.0.

O biodiesel utilizado como referência foi o metílico proveniente da soja. As propriedades necessárias para as simulações foram retiradas de Peiter (2017), determinadas na referência de 30°C como sendo viscosidade 0,004568 Pa.s e densidade de 874,6 kg/m³. Ainda de Peiter (2017) foi usada como referência a massa molar do óleo de soja sendo 874 g/mol para os cálculos estequiométricos e quantidades finais de biodiesel, metanol em excesso e glicerol para uma reação com proporção molar de 1:7 óleo/álcool, condições essas que resultaram em seu trabalho rendimentos superiores a 98%. A partir de tais valores, considerando 100% de rendimento, determinou-se as frações mássicas aproximadas finais de biodiesel $X_b = 0,80$, metanol $X_m = 0,12$ e glicerol $X_g = 0,08$. Essas foram usadas como ponto de composição global para a determinação da composição das fases a partir dos dados de equilíbrio líquido-líquido no trabalho de Mazzutti, *et al* (2013). Foram então criadas no CFX dois novos componentes materiais representando as duas fases formadas na transesterificação, mostrados na **Tabela 9**, sendo a primeira (Fase C) definidas no CFX como fluido contínuo e a segunda (Fase D) como fluido disperso.

Tabela 9 - Frações mássicas dos componentes formados ao final da reação de transesterificação.

Material	Xb	Xm	Xg
Fase C	0.93	0.07	0
Fase D	0	0.5	0.5

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2019.

Foi considerado o sistema isotérmico a 30°C, e foi utilizada uma pressão de referência de 1 atm. Outras determinações para o modelo no CFX foram:

- (i) A adição dos efeitos de gravidade e flutuação na direção Y, importantes nas regiões de menos turbulência onde há separação das fases;
- (ii) A configuração de parede não deslizante nas paredes do reator e nas superfícies do agitador (impelidor e haste);
- (iii) A configuração da superfície superior do fluido no regime em batelada como uma parede de deslizamento livre (*Free Slip Wall*) com tensores e velocidades axiais nulas, já que não há fluxo de massa através dessa superfície, e a altura do líquido está longe o suficiente do impelidor para impedir a formação de um vórtex central.
- (iv) Para as simulações contínuas, foi determinado uma vazão de saída no topo do tanque como a fração de 0,86 da vazão de entrada e uma saída no fundo correspondendo a 0,14 da vazão de entrada;
- (v) Adicionado a força de arraste para a interação entre as fases do sistema através do modelo de *ishii-Zuber*.

O resumo dos modelos e métodos para a solução de diferentes aspectos estão resumidos na **Tabela 10**.

Tabela 10 - Escolhas de modelos e métodos de resolução.

Abordagem	Euleriana-Euleriana
Turbulência	K- ϵ
Camada Limite	Função de parede
Rotação do domínio	MFR
Esquema de Advecção	High Resolution

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2019.

As simulações foram determinadas em regime estacionário com um fator de escala de tempo automático de 1.0. Entretanto, para a classe de equações específicas de fração volumétrica foi determinado um passo de tempo físico de 10 s, devido à lenta convergência dessas em comparação com as demais.

Para a inicialização do programa foi determinada em todo o reator a Fase C (fase apolar) como tendo 0,86 de todo o volume, sendo o restante correspondente à Fase D. O critério de convergência utilizado foi o padrão RMS igual a 10^{-4} , sendo que para as frações volumétricas o critério é de uma ordem maior (RMS de 10^{-3}). Foi também utilizado um limite de 3000 iterações para comparação entre as diferentes situações.

As soluções numéricas foram calculadas utilizando o programa CFX, disponível no pacote comercial ANSYS 13.0 em um *notebook* Lenovo y50-70 com processador Intel Core i7-4710HQ, 8Gb de memória RAM e placa de vídeo NVIDIA GeForce GTX860, sistema operacional Windows 10 64 bits. O Pós-processamento foi realizado no CFD-Post, disponível no mesmo pacote.

O tempo de processamento variou bastante, tendo valores extremos de aproximadamente 8 horas para os casos contínuos de maior vazão até cerca de 62 horas para os casos em batelada com o menor diâmetro de gotícula para a fase dispersa

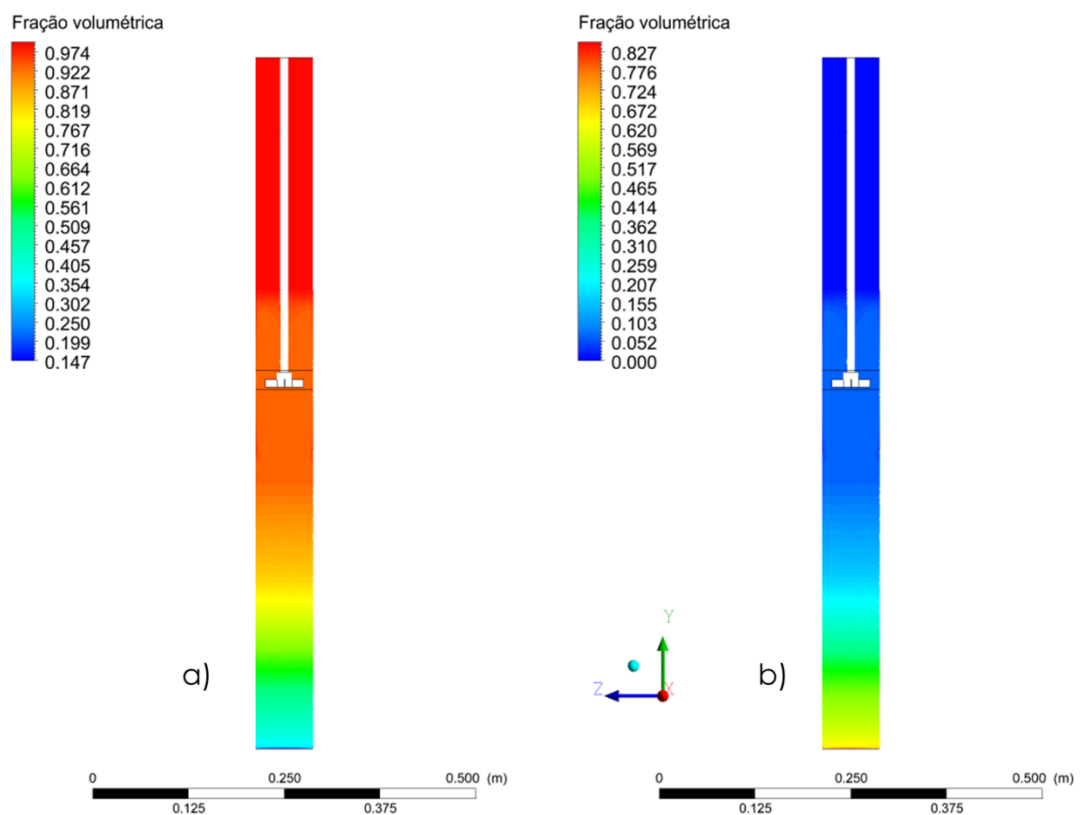
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através dos gráficos das frações volumétricas das fases ao longo do reator, as linhas de corrente, campos de velocidade das simulações em batelada foi possível traçar o perfil fluidodinâmico do sistema, avaliando a influência da entrada de massa na separação de gotículas dispersa de diferentes diâmetros nas simulações contínuas. As principais análises estão expostas a seguir.

5.1 SIMULAÇÕES EM BATELADA

A primeira simulação em batelada se deu com a rotação de 350 rpm e tamanho de gotícula $5.5 \cdot 10^{-5}$ m. As distribuições de frações volumétricas das fases contínua e dispersa são mostradas na **Figura 31**.

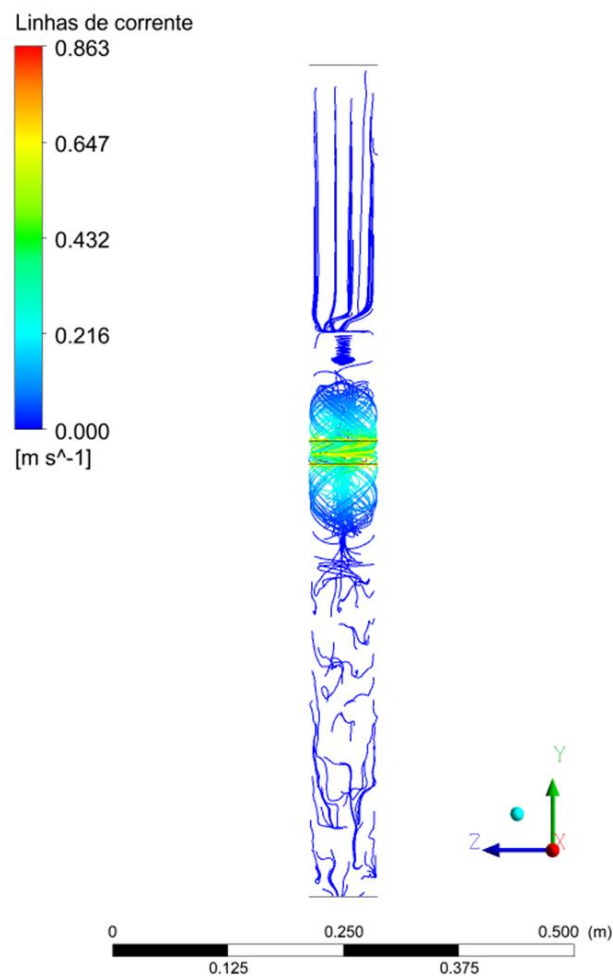
Figura 31 – Frações volumétricas das fases contínua(a) e dispersa(b) ao longo do reator para o sistema em batelada a 350 rpm com tamanho de gotícula $5.5 \cdot 10^{-5}$ m.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

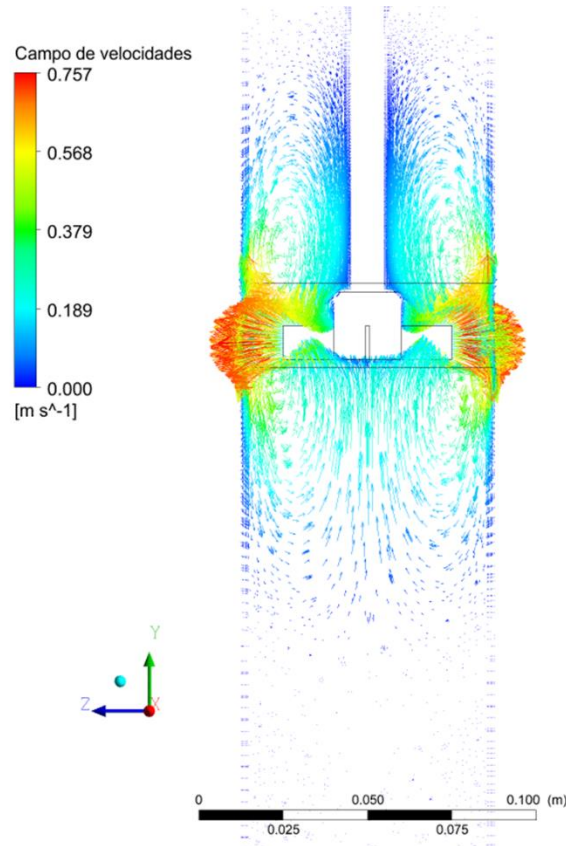
Pode-se observar a formação de uma região em torno do impelidor com uma fração volumétrica constante, representando o espaço com maior turbulência, que mantém as partículas da fase dispersa suspensas de forma homogênea. Entretanto a fração volumétrica da fase contínua nessa região está bem acima do valor inicial de 0,86, evidenciando a estratificação da fase dispersa, mais pesada. Observa-se também a separação desejada da fase contendo biodiesel na parte superior do tanque em quase sua totalidade. A **Figura 32** mostra as linhas de corrente para a fase dispersa no tanque e a **Figura 33** mostra o campo de velocidade da fase dispersa próxima ao impelidor para essas mesmas condições.

Figura 32 - Linhas de corrente para a velocidade da fase dispersa para o sistema em batelada a 350 rpm com tamanho de gotícula $5.5 \cdot 10^{-5}$ m.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 33 - Campo de velocidades da a fase dispersa para o sistema em batelada a 350 rpm com tamanho de gotícula $5.5 \cdot 10^{-5}$ m.

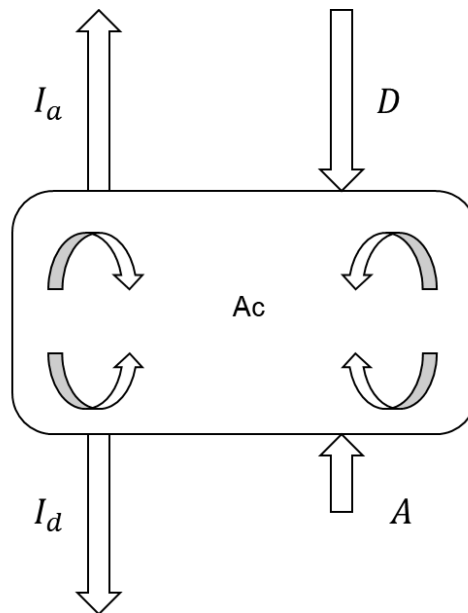


Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Pela análise das **Figura 32** e **33** fica aparente o comportamento dentro da região de agitação, com o escoamento radial esperado pelo impelidor do tipo pás retas e regiões de recirculação próximas. Observa-se também que a fase dispersa é direcionada da região de intensa turbulência para cima ou para baixo, a partir do qual decanta nas regiões de menor velocidade. Observa-se que a velocidade reduz abruptamente ao se afastar do centro, comportamento evidenciado pela coloração azul escuro das linhas de fluxo e diminuição do tamanho dos vetores, que logo desaparecem em comparação com a região mais intensa.

A **Figura 34** ilustra os fluxos de massa para a fase dispersa na região em torno do impelidor. I_a e I_d representam os fluxos de massa ascendente e descendente que escapam da região pela velocidade do fluxo, e são maiores quanto maior for a fração volumétrica da fase polar na região. D é a massa de fase dispersa que retorna da região superior, onde encontra-se menores velocidades. Apesar das partículas decantarem na região inferior do tanque, uma pequena parte é arrastada de volta pela fase contínua, quantidade essa representada por A , e Ac é o acúmulo.

Figura 34 – Ilustração do fluxo de massas da fase dispersa na região ao redor do impelidor do sistema em batelada.



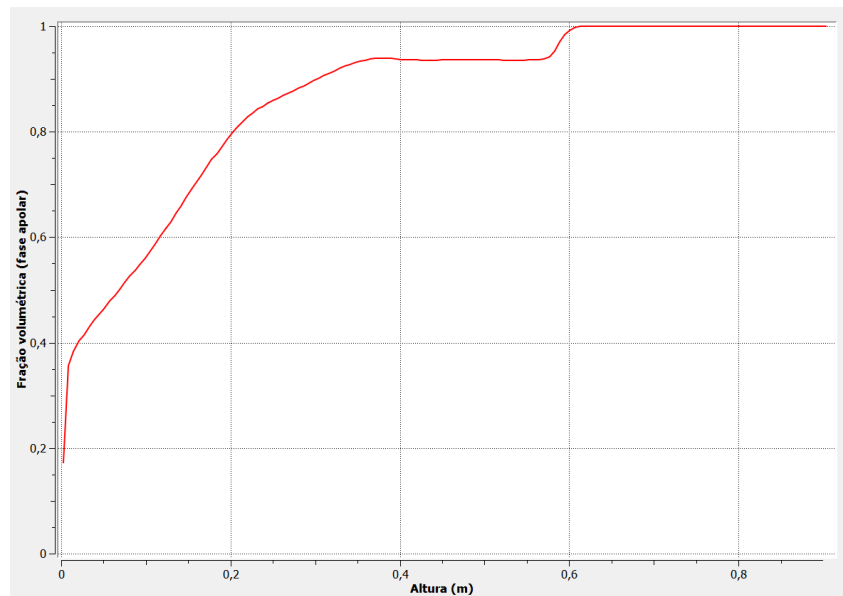
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Como há apenas uma pequena transição da região de agitação para a parte superior contendo a fase separada, pode-se concluir que D e I_a tem a mesma intensidade, e a fração volumétrica da fase dispersa ao redor do impelidor diminui pela diferença entre I_d e A . Eventualmente todas as partículas dispersas serão levadas para baixo e as fases se separam totalmente em um tempo infinito. Entretanto, aqui são mostrados os resultados ao atingir o critério de convergência para a simulação (ou bastante próximas à mesma ao atingir 3000 iterações), em que as propriedades mudam de forma lenta o bastante para serem consideradas, por razões práticas, como constantes.

A **Figura 35** mostra o gráfico das frações volumétricas da fase contínua em função da altura do tanque para o sistema em batelada a 350 rpm com tamanho de gotícula $5.5 \cdot 10^{-5}$ m. Observa-se mais claramente o tamanho da região de agitação, compreendida entre as alturas de 35 cm e 57 cm, estando o centro do impelidor na altura de 45 cm. Essa região corresponde a 24,4% do volume do tanque, o que equivale a aproximadamente 1,1 L dos 4,41 L totais. O perfil de separação nas partes superior e inferior do tanque diferem entre si. Na parte superior, tanto o efeito da gravidade quanto o arraste causado pela recirculação do fluxo da fase contínua levam as partículas da fase dispersa no mesmo sentido, portanto as mesmas retornam

rapidamente à zona de maior turbulência com apenas uma pequena região de transição.

Figura 35 - Fração volumétrica da fase contínua em função altura do tanque para o sistema em batelada a 350 rpm com tamanho de gotícula $5.5 \cdot 10^{-5}$ m.

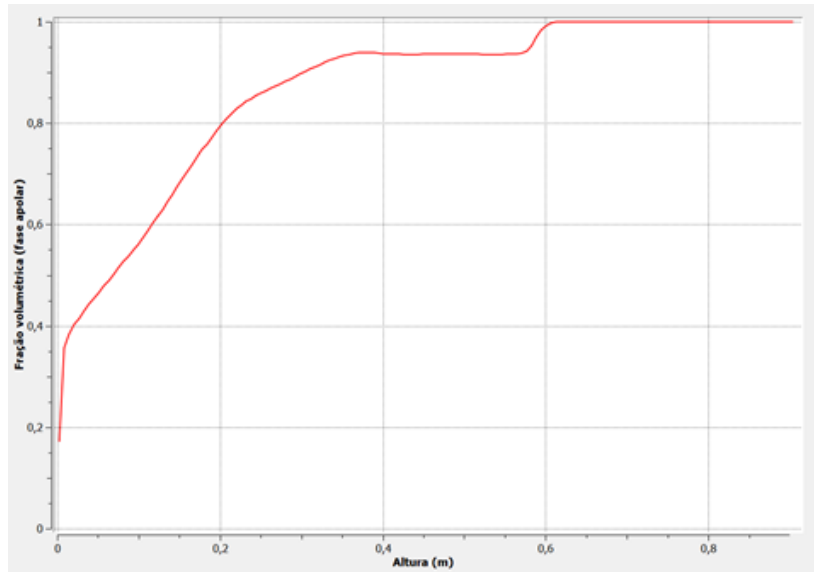


Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

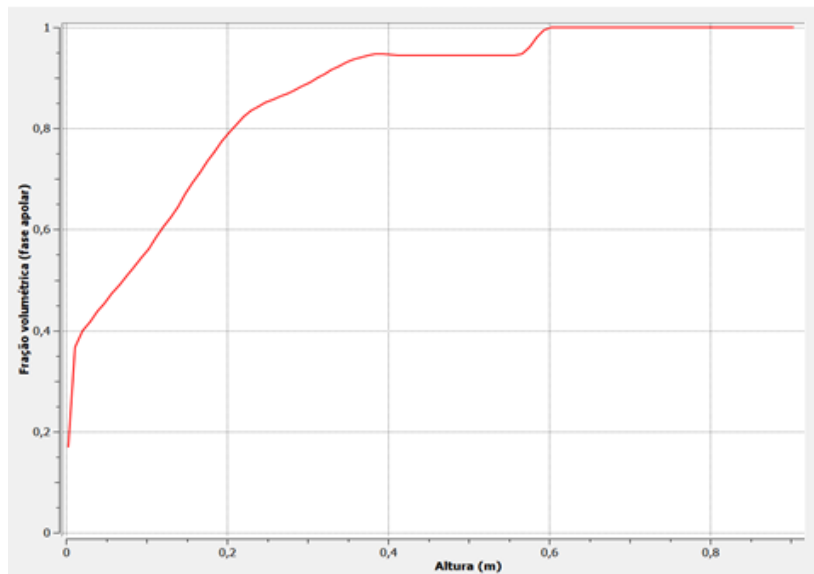
Na parte inferior, a recirculação da fase contínua arrasta as partículas dispersas contra a gravidade. Somando-se ao fato de que há uma dificuldade na flotação da fase contínua devido à turbulência do sistema na região central, a separação se dá de forma mais gradual e linear em dois estágios: inicialmente com perfil mais brando, até a altura próxima a 20 cm, e outro mais acentuado até o fundo do tanque, onde o fluxo do sistema é bem menos intenso e a decantação da fase dispersa se dá de forma livre.

A **Figura 36** mostra as frações volumétricas da fase contínua em função da altura do tanque para o tamanho de gotícula de $5,5 \cdot 10^{-5}$ m nas rotações do impelidor de 350 rpm e 250 rpm. A diminuição da rotação não altera significativamente tanto o grau de separação quanto o perfil de separação e a comparação das linhas de corrente (**Figura 37**) e campo de velocidade (**Figura 38**) para os mesmos casos mostram que, apesar da redução de até 30% nas velocidades máximas obtidas para a fase dispersa, as mesmas se dissipam a valores baixos em distâncias do centro do impelidor equivalentes à rotação mais alta, mantendo o comportamento no resto do tanque inalterado.

Figura 36 - Fração volumétrica da fase contínua em função da altura do tanque para os sistemas em batelada a 350 rpm (a) e 250 rpm (b) com tamanho de gotícula 5.5.10-5 m.



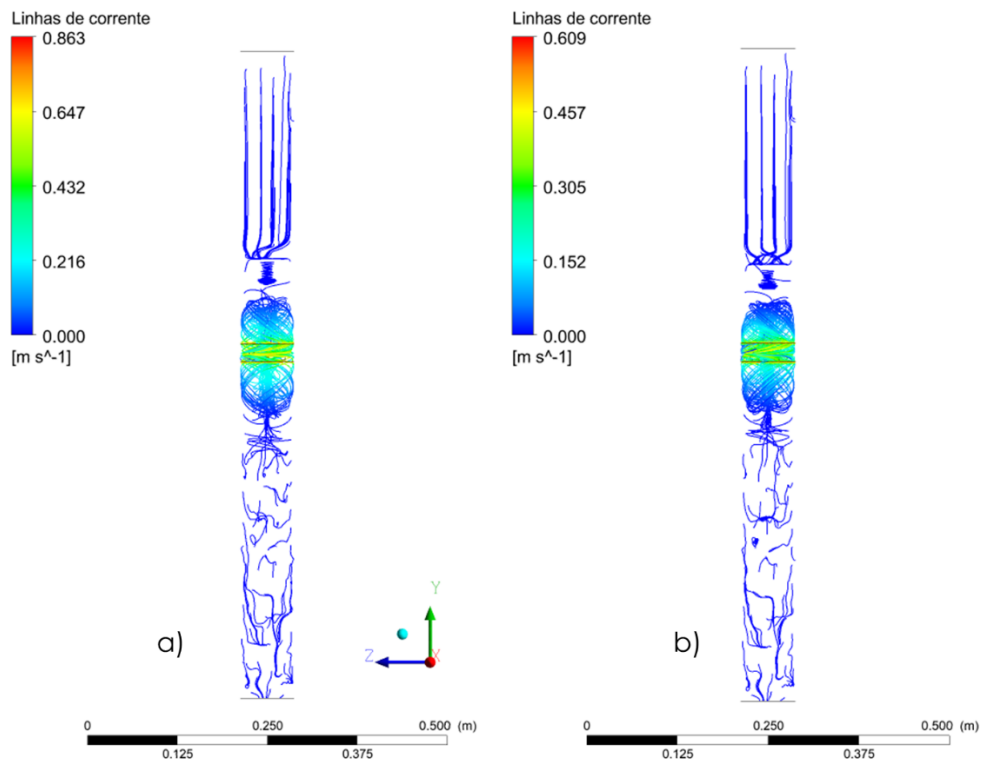
(a)



(b)

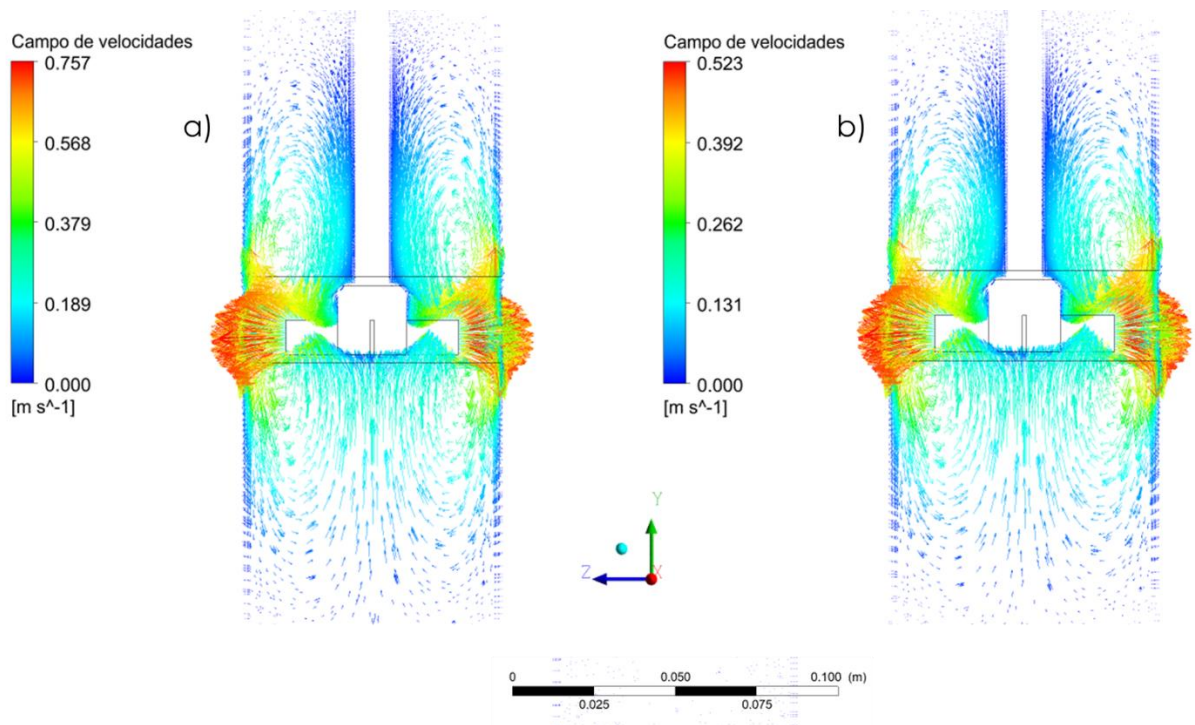
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 37 - Linhas de corrente da fase dispersa para os sistemas em batelada a 350 rpm (a) e 250 rpm (b) com tamanho de gotícula $5.5 \cdot 10^{-5}$ m.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 38 - Campo de velocidades para a fase dispersa para os sistemas em batelada a 350 rpm (a) e 250 rpm (b) com tamanho de gotícula $5.5 \cdot 10^{-5}$ m.

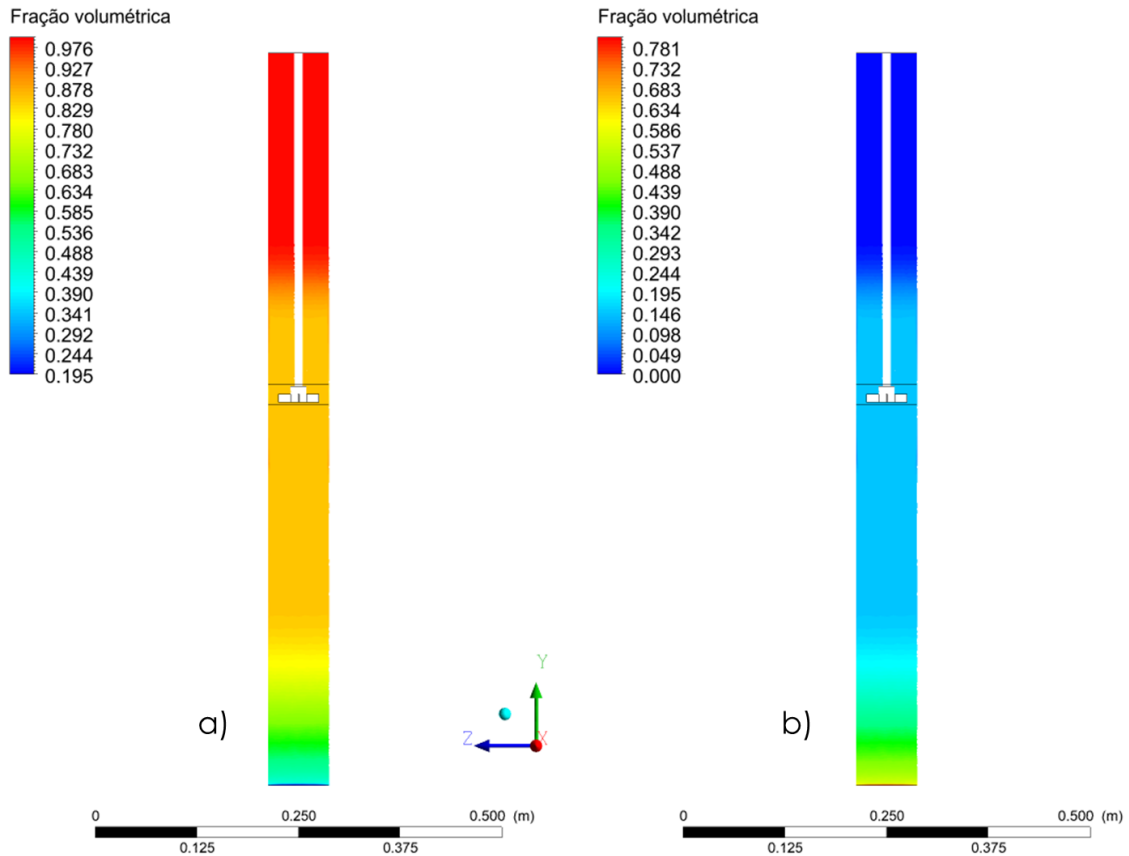


Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Embora a possibilidade de manter a mesma separação com a rotação de 250 rpm represente uma economia de energia, valores mais altos podem ser fundamentais para a transesterificação pois a tensão gerada pelos impelidores radiais afetam as forças de quebra e coalescência das gotículas dispersas, que não têm diâmetro homogêneo numa situação real, como discutido na seção 3.5.

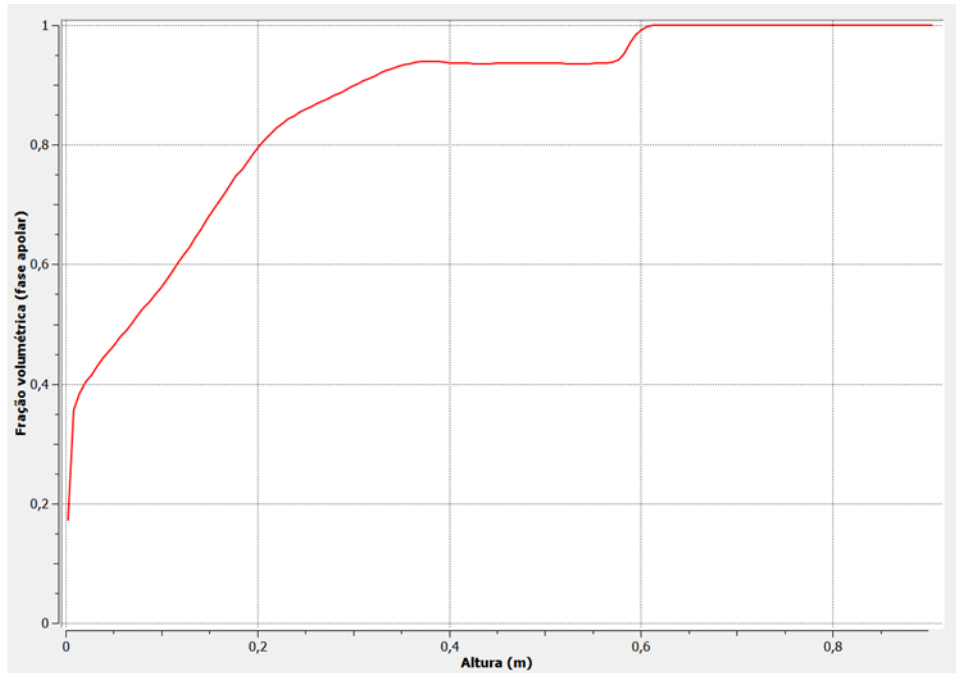
As frações volumétricas das duas fases para a simulação em batelada a 350 rpm e tamanho de gotícula $4 \cdot 10^{-5}$ m são expostas na **Figura 39**. Observa-se já diferenças na separação para esse sistema em relação ao caso com gotículas de maior diâmetro e que a fração volumétrica mantida na região de maior turbulência está próxima da condição inicial de 0,86, como observado na **Figura 40**. Também houve um aumento na zona de fração volumétrica constante de quase 15 cm na parte inferior, e a zona intermediária entre o centro e fase leve na parte superior foi suavizada.

Figura 39 - Frações volumétricas das fases contínua (a) e dispersa (b) ao longo do reator para o sistema em batelada a 350 rpm e tamanho de gotícula $4 \cdot 10^{-5}$ m

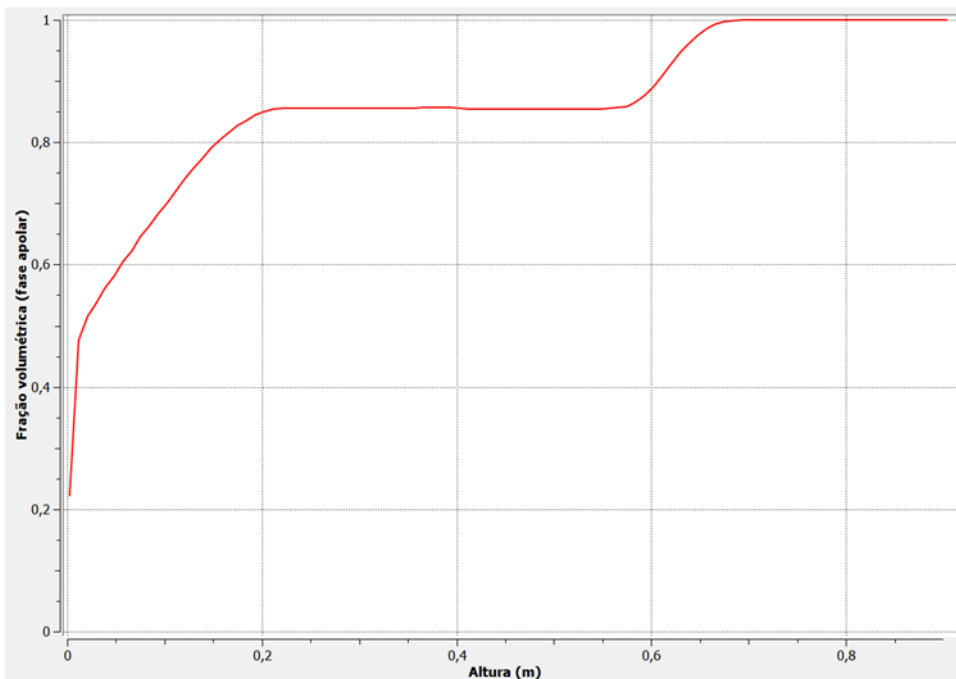


Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 40 - Fração volumétrica da fase contínua em função da altura do tanque para os sistemas em batelada com tamanho de gotícula $5.5 \cdot 10^{-5}$ m (a) e $4 \cdot 10^{-5}$ (b) a 350 rpm.



(a)

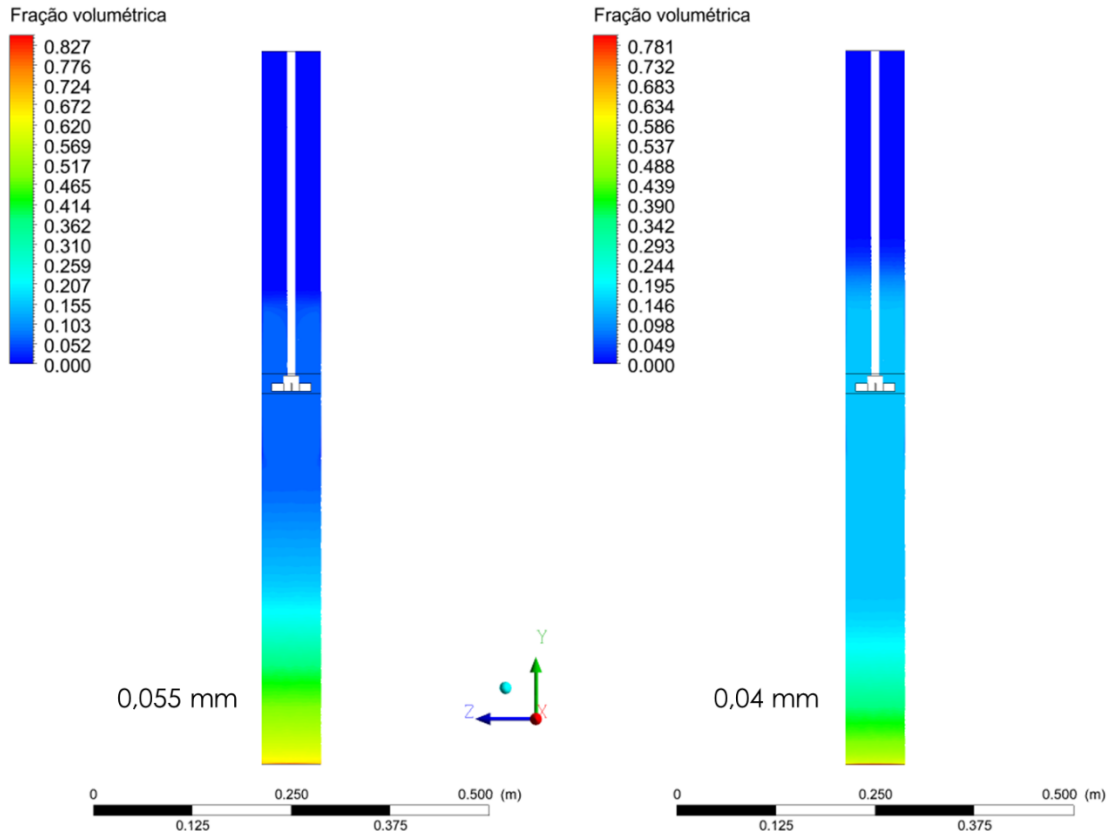


(b)

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

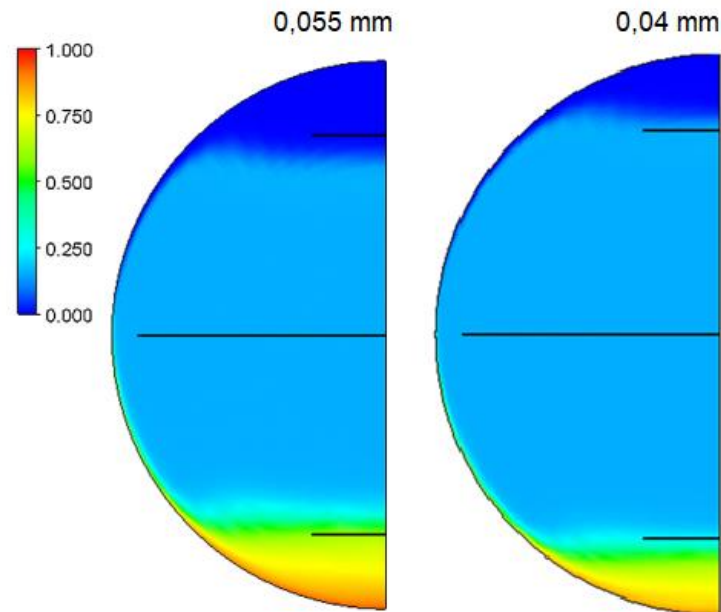
Vale reiterar que por se tratar de um sistema sem entrada de massa, numa condição de tempo infinito as fases se separam totalmente. O que está evidenciado neste caso é que a separação se dá mais lentamente com a diminuição do tamanho de gotícula (**Figura 41**). Isto corrobora com o trabalho de Boer e Bahri (2015), que estudaram a separação de fases para a produção de biodiesel ao longo de um reator tubular de 4m de comprimento, e um dos parâmetros estudados foi o diâmetro das gotículas da fase dispersa (**Figura 42**). Ainda segundo os autores, isso se dá pela influência da área superficial para as transferências de massa, momento e energia, como a força de arraste, que é a principal força de transferência entre as fases contínua e dispersa. O aumento da área superficial aumenta esse arraste, fazendo com que o efeito da gravidade seja mitigado e as gotículas mantenham-se suspensas mais facilmente. Outro ponto de comparação entre os resultados é o perfil de separação, mais imediato na parte superior e gradual na região inferior.

Figura 41 - Diferença na separação devido aos diferentes tamanhos de gotícula da fase dispersa à uma mesma rotação (350 rpm)



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 42 - Separação da fase dispersa ao longo de um reator tubular em diferentes diâmetros de gotícula.



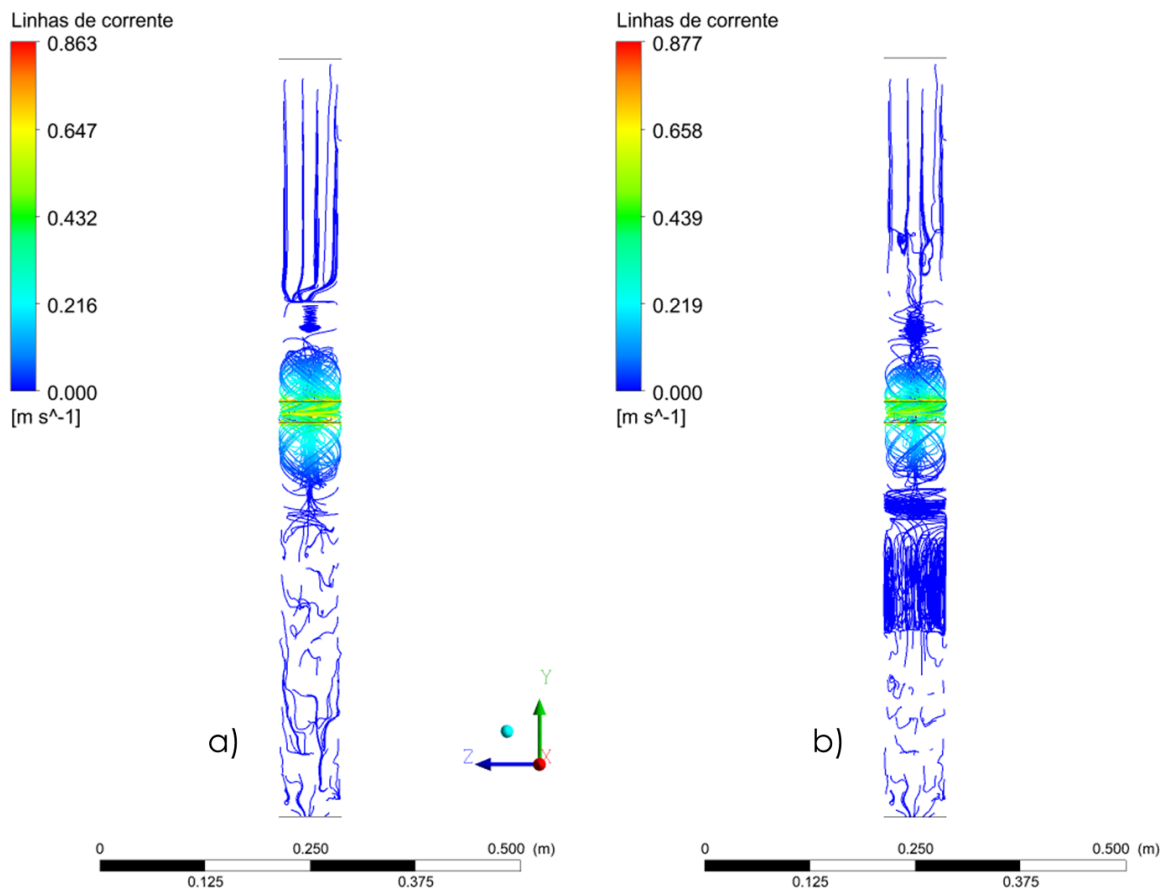
Fonte: Boer e Bahri, 2015.

A **Figura 43** mostra a comparação das linhas de corrente para a velocidade da fase dispersa nas simulações em batelada a 350 rpm e diferentes diâmetros de gotículas para a fase dispersa. Com a maior quantidade da fase dispersa presente na simulação de menor diâmetro é possível observar uma recirculação abaixo da região de maior turbulência. Entretanto, a presença de um perfil de separação menos inclinado na mesma região no caso do maior diâmetro, observada anteriormente, evidencia uma resistência que sugere que essa recirculação ocorre em ambos os casos. O comportamento da fase dispersa na região próxima ao impelidor se mantém praticamente inalterado em relação à simulação com o diâmetro de gotícula maior, atingindo velocidades bastante próximas, mostrando que o tamanho da gotícula tem pouca importância frente a velocidade de agitação. No que diz respeito à separação, a diferença entre os tamanhos de gotícula pode impactar na produção de biodiesel, pois à medida em que a reação se desenvolve, como discutido na seção 3.5, as gotículas da fase dispersa aumentam de tamanho, diminuindo o arraste e facilitando sua separação.

Entretanto, como esse aumento representa a redução na área superficial, a taxa de reação é afetada negativamente. Isto sugere que a região de maior turbulência e a recirculação possam ter papéis diferentes na transesterificação. Enquanto a

turbulência da primeira quebraria as gotículas e manteria a reação a uma alta taxa, a segunda funcionaria como uma região de coalescência para a separação da fase formada, e contribuindo com uma conversão de forma mais lenta.

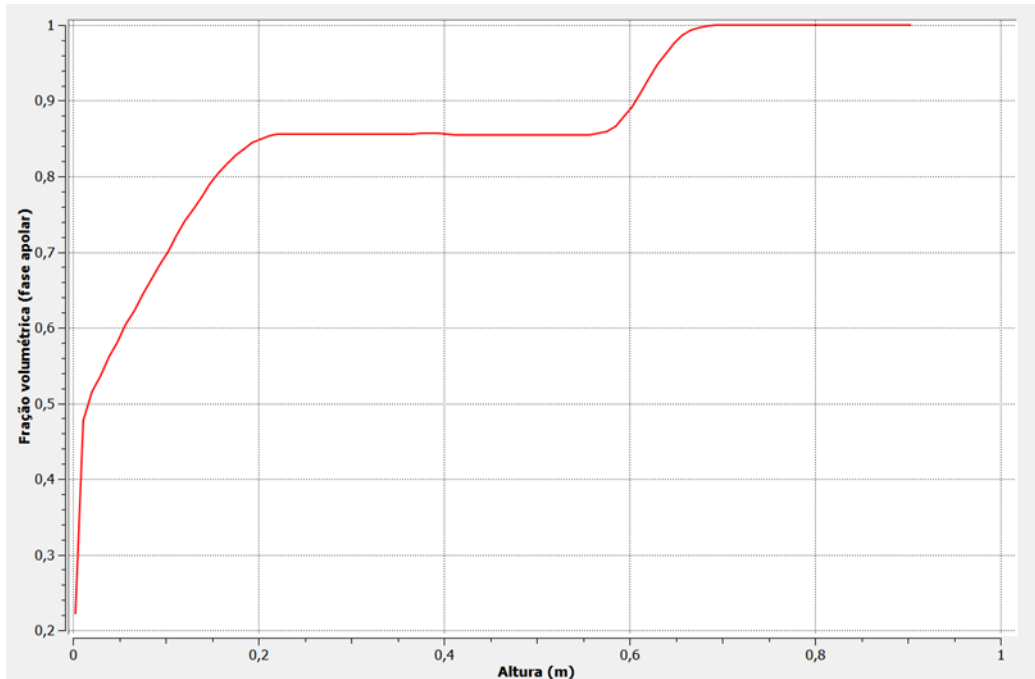
Figura 43 - Linhas de corrente da fase dispersa para os sistemas em batelada com tamanho de gotícula $5.5 \cdot 10^{-5}$ m (a) e $4 \cdot 10^{-5}$ (b) a 350 rpm.



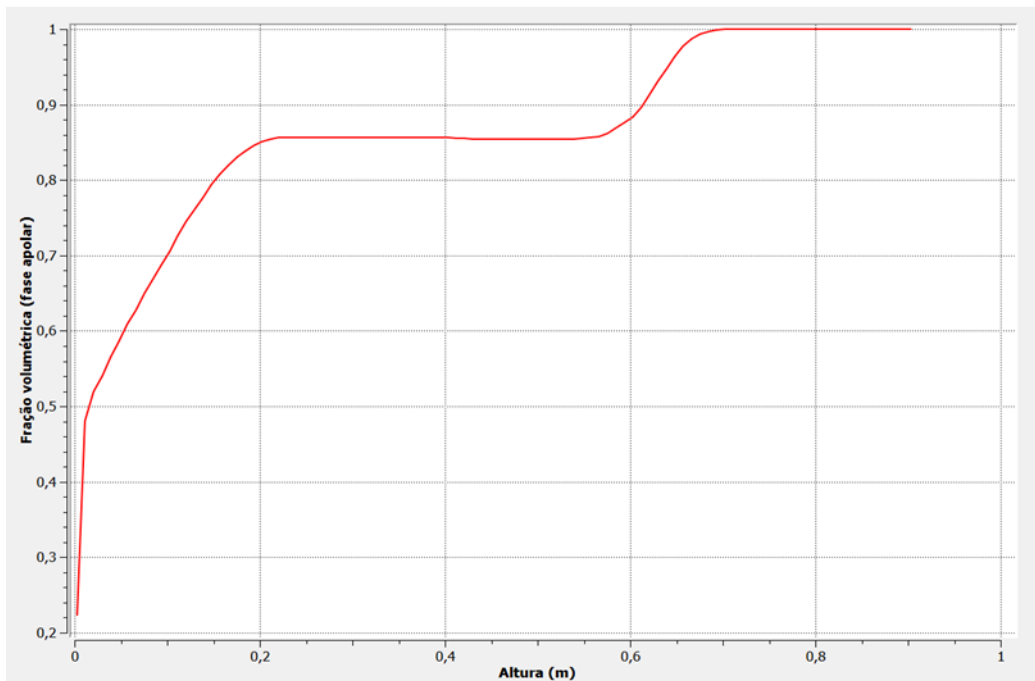
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

As frações volumétricas das fases contínua em função da altura do tanque para diâmetro de gotícula de $4 \cdot 10^{-5}$ m para a fase dispersa nas rotações de 350 rpm e 50 rpm são mostradas na **Figura 44**. Assim como no caso das partículas de maior diâmetro, a rotação do impelidor pouco efeito teve na separação de fases. A região com fração volumétrica constante continua compreendida entre as alturas de 22,5 cm e 57 cm, sendo essas frações mantidas iguais as concentrações de entrada, e nenhuma mudança significativa foi alcançada na separação.

Figura 44 - Fração volumétrica da fase contínua em função da altura do tanque para os sistemas em batelada a 350 rpm (a) e 250 rpm (b) com tamanho de gotícula $4 \cdot 10^{-5}$ m.



(a)



(b)

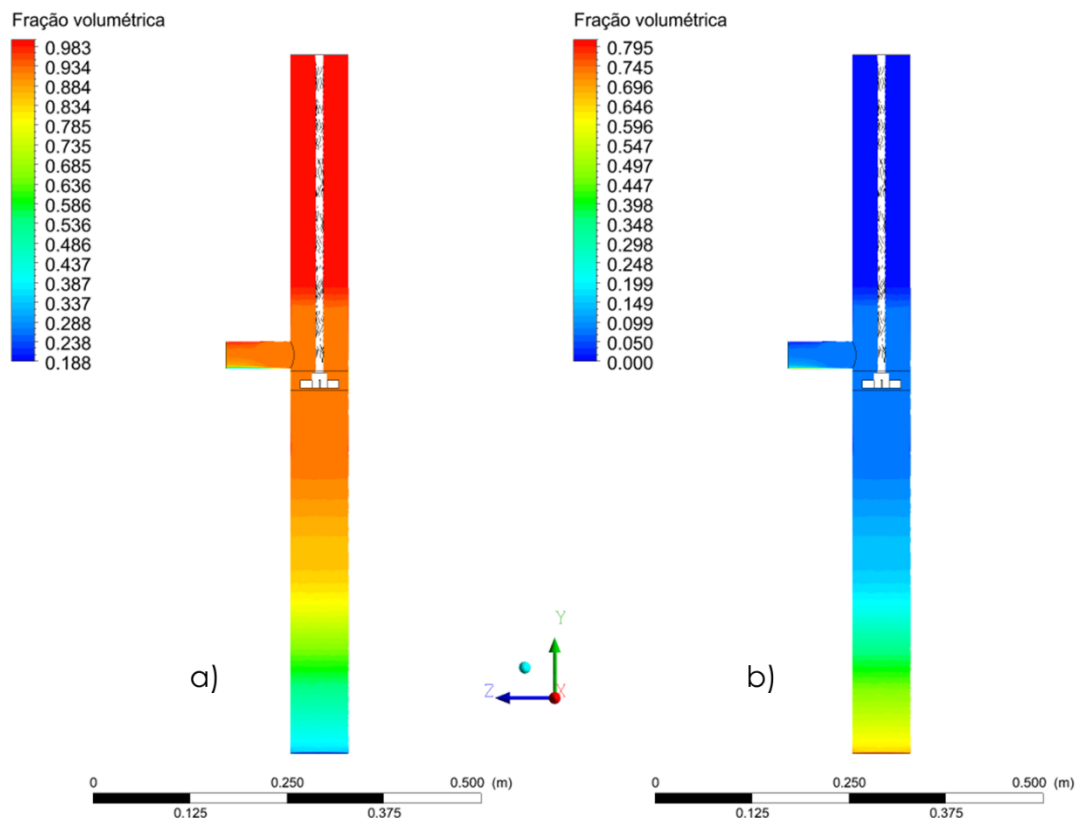
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

5.2 SIMULAÇÕES CONTÍNUAS

As simulações em batelada mostram que é possível a separação de fases nesse tipo de tanque, e que a velocidade do impelidor pouco efeito tem nessa separação. Investiga-se agora se o impacto de crescentes entradas de massa no sistema com os dois diâmetros de partícula.

As frações volumétricas das fases contínua e dispersa na simulação em regime contínuo a 350 rpm, com tamanho de partícula $5,5 \cdot 10^{-5}$ m e vazão de entrada de 10^{-5} kg/s são mostrados na **Figura 45**.

Figura 45 - Frações volumétricas das fases contínua(a) e dispersa(b) ao longo do reator na simulação em regime contínuo a 350 rpm, com tamanho de partícula $5,5 \cdot 10^{-5}$ m e vazão de entrada de 10^{-5} kg/s.

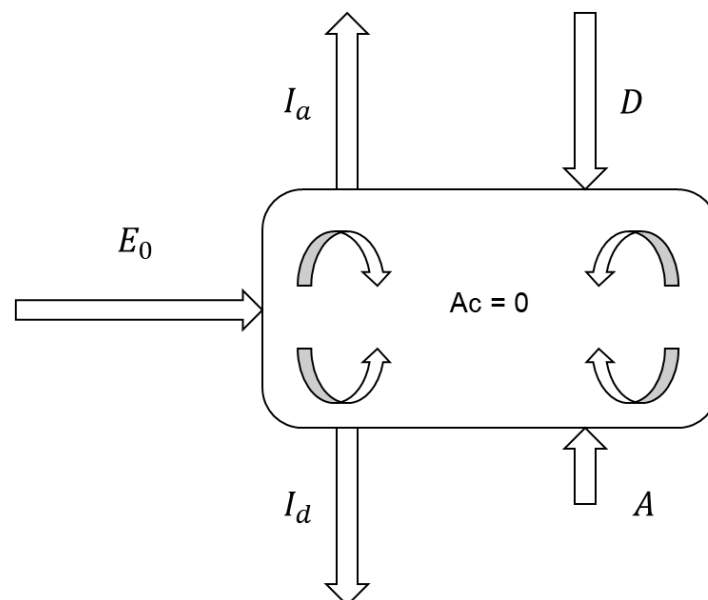


Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

A vazão de entrada foi determinada com 0,86 de fração volumétrica para a fase apolar e 0,14 para a fase polar, aproximadamente o que resulta após a reação de transesterificação completa. A vazão de entrada para esse caso, 10^{-5} kg/s, com as densidades calculadas pelo programa como 868 kg/m³ para a fase leve e 972 kg/m³

para a fase pesada, equivale a $1,13 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$. A região de fração volumétrica constante, que compreende a maior turbulência gerada pelo impelidor está localizada entre as alturas de 35 cm e 57 cm, confirmando os resultados obtidos anteriormente nas simulações em batelada. Diferente da caso em batelada, no caso contínuo ocorre um equilíbrio da fração volumétrica das fases nessa região devido aos fluxos de massa ilustrados na **Figura 46**. Entretanto, a baixa vazão de 10^{-5} kg/s não é suficiente para manter o equilíbrio igual à condição inicial, o que ocorre apenas após uma diminuição da fase dispersa na região, atingindo um estado estacionário em uma fração volumétrica de 0,93 da fase contínua.

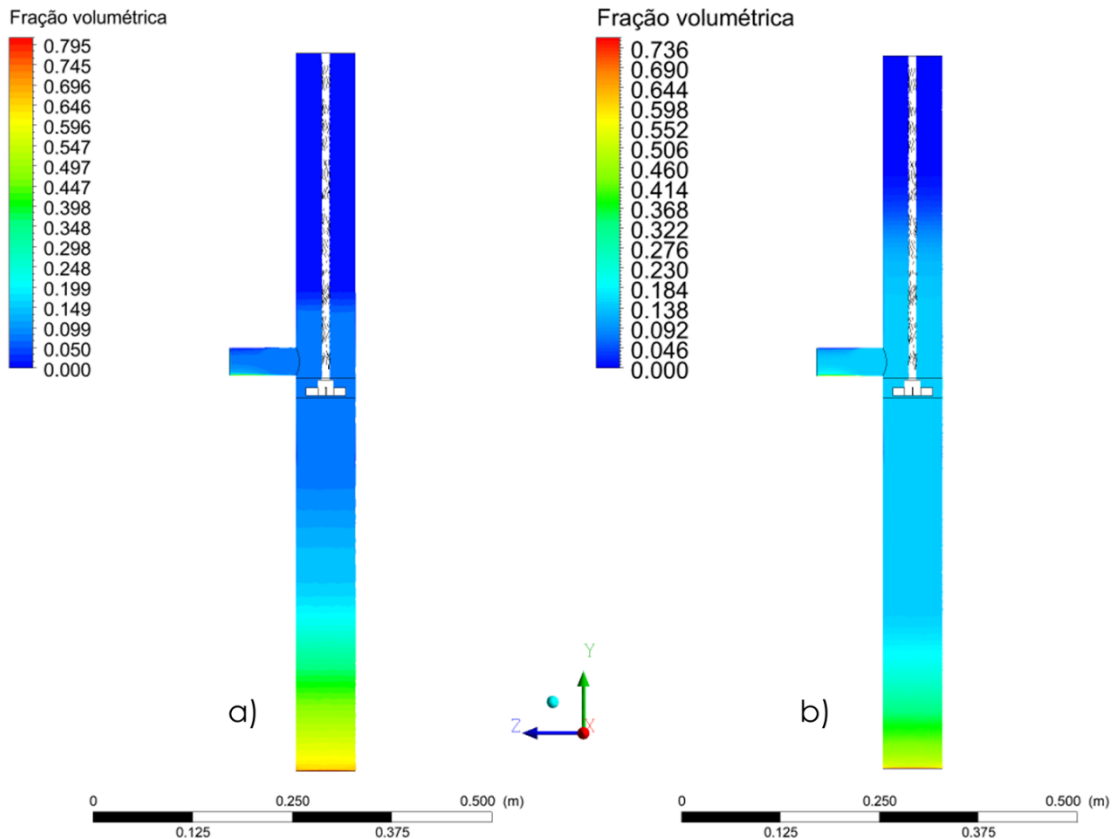
Figura 46 – Ilustração do fluxo de massa da fase dispersa na região ao redor do impelidor no sistema contínuo.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Com a mesma rotação (350 rpm), a redução do tamanho de gotícula tem um impacto diferente dos casos em batelada, como observada na **Figura 47**, que compara as frações da fase dispersa ao longo da altura do tanque com a mesma vazão e diferentes diâmetros de gotícula. O tamanho reduzido faz com que a velocidade em que as gotículas decantam, que afeta a quantidade D , seja menor, necessitando de um grande volume da fase dispersa na parte superior do tanque até que a quantidade decantada seja suficiente para compensar I_a .

Figura 47 - Frações volumétricas da fase dispersa ao longo do reator nas simulações em regime contínuo a 350 rpm, vazão de entrada de 10^{-5} kg/s e diâmetro de gotícula $5,5 \cdot 10^{-5}$ m (a) e $4 \cdot 10^{-5}$ m (b).

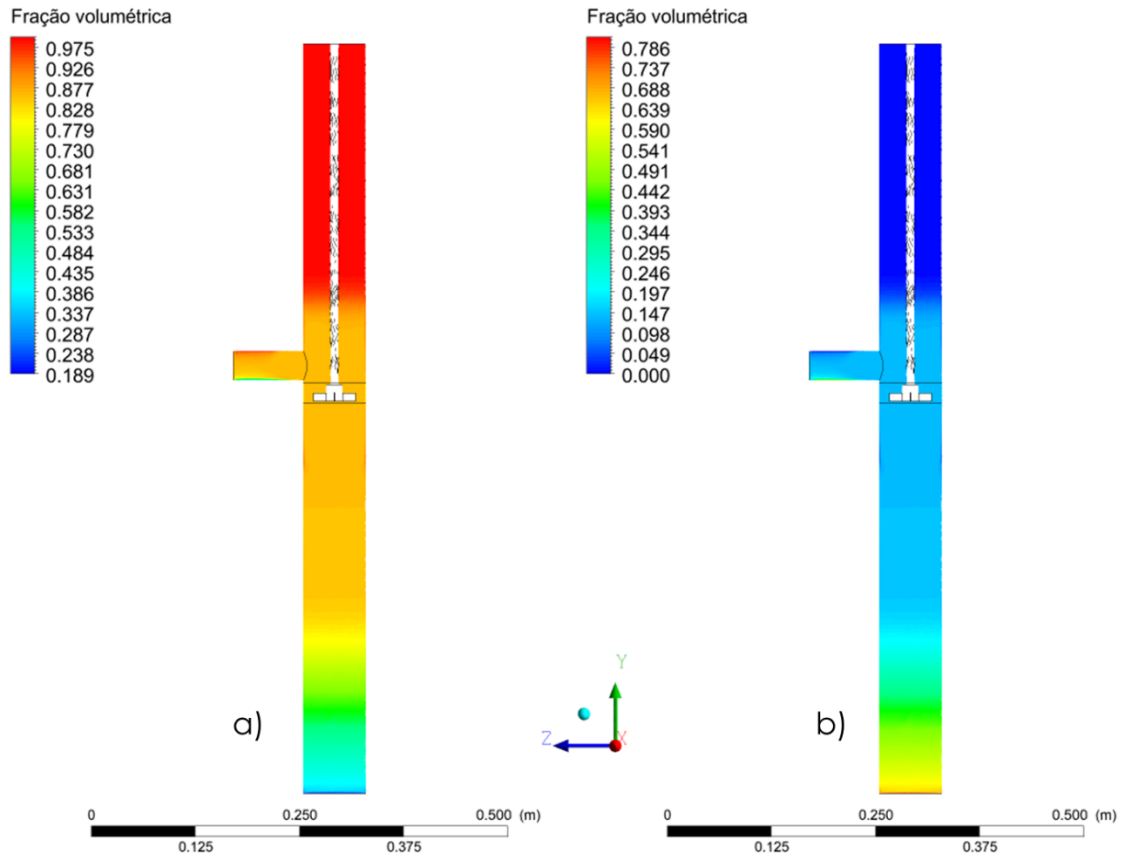


Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Observa-se claramente o aumento da quantidade da fase dispersa na parte superior do tanque entre as alturas de 57 cm e em torno de 70 cm, bem como a região transição para parte já separada de 10 cm com o tamanho de partícula de 4×10^{-5} m, contra apenas 5 cm de transição para o tamanho de partícula de $5,5 \times 10^{-5}$ m. No caso das gotículas de menor diâmetro, as frações volumétricas em equilíbrio na região de maior turbulência são iguais às frações de entrada, de forma que essa vazão é suficiente para manter suspensas as gotículas menores tanto na região de maior turbulência quanto nas regiões de recirculação acima e abaixo da mesma.

A **Figuras 48** mostra as frações volumétricas das fases contínua e dispersa para regime contínuo a 350 rpm, com tamanho de partícula $5,5 \cdot 10^{-5}$ m e vazão de entrada de 10^{-4} kg/s.

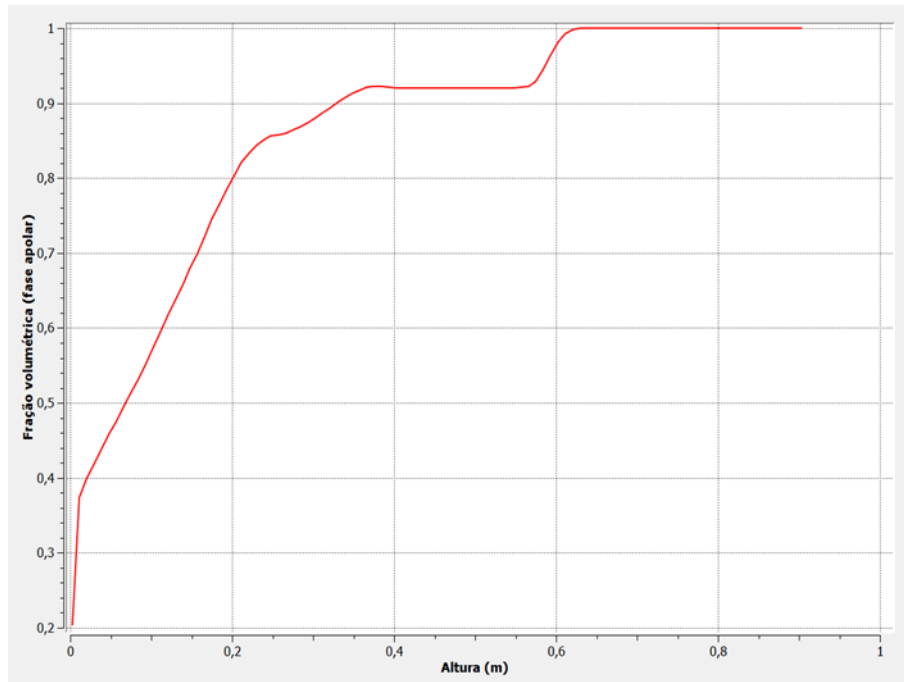
Figura 48 - Frações volumétricas das fases contínua(a) e dispersa(b) ao longo do reator na simulação em regime contínuo a 350 rpm, com tamanho de partícula $5,5 \cdot 10^{-5}$ m e vazão de entrada de 10^{-4} kg/s.



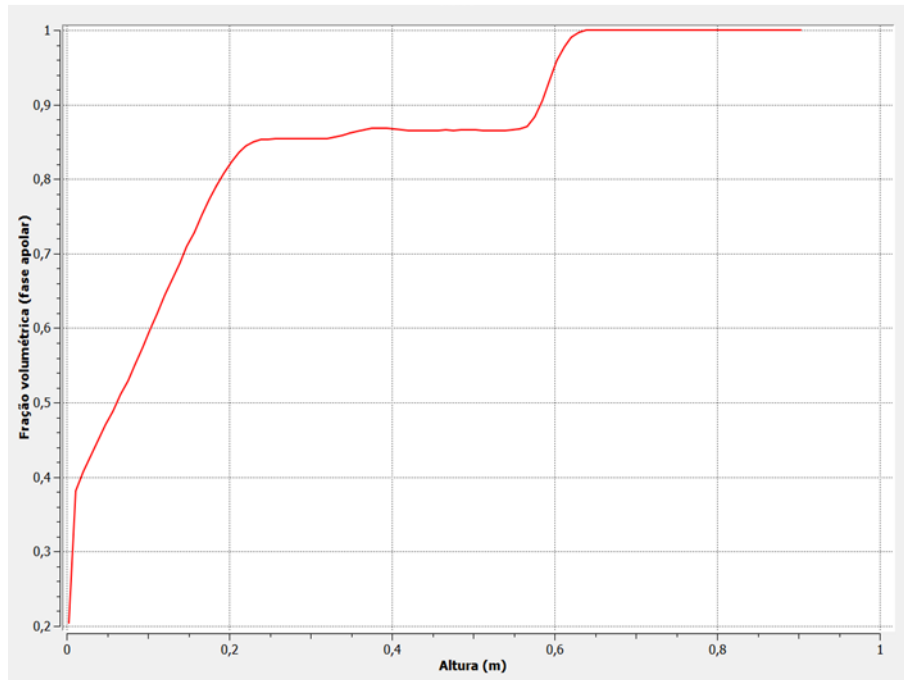
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

A **Figura 49** ilustra o impacto do aumento da vazão de massa no equilíbrio na região de maior turbulência para as gotículas de $5,5 \cdot 10^{-5}$ m e vazões de entrada iguais a $1 \cdot 10^{-5}$ kg/s e $1 \cdot 10^{-4}$ kg/s. Aumentando-se a vazão de entrada em uma ordem, o equilíbrio para as gotículas de maior diâmetro é atingido muito mais próximo à concentração inicial de entrada. Apenas um pequeno aumento deste valor seria suficiente para evitar a diminuição da fração volumétrica da fase dispersa na região de maior turbulência, e é de se esperar que vazões maiores de entrada superem a velocidade de decantação da fase dispersa evitando a separação no tanque.

Figura 49 - Fração volumétrica da fase contínua em função da altura do tanque para os sistemas contínuos com tamanho de gotícula $5,5 \cdot 10^{-5}$ m e vazões de entrada $1 \cdot 10^{-5}$ kg/s (a) e $1 \cdot 10^{-4}$ (b) kg/s.



(a)

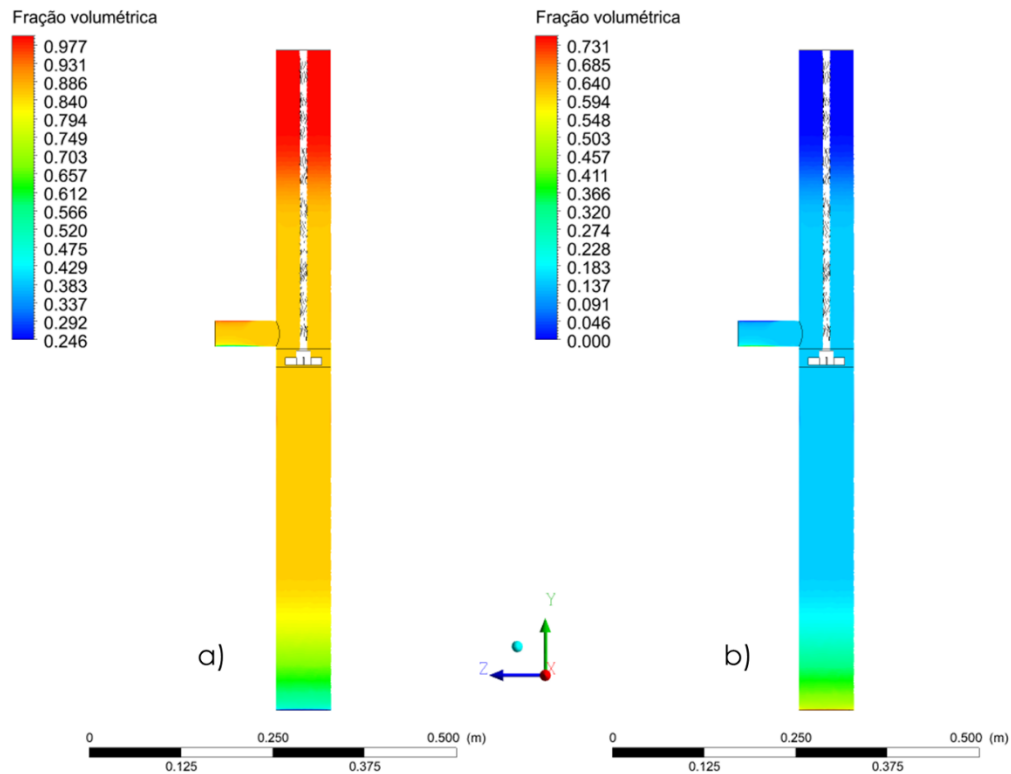


(b)

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

A **Figura 50** mostra as frações volumétricas das duas fases no tanque para a simulação regime contínuo a 350 rpm, com tamanho de partícula $4 \cdot 10^{-5}$ m e vazão de entrada de 10^{-4} kg/s.

Figura 50 - Frações volumétricas das fases contínua(a) e dispersa(b) ao longo do reator na simulação em regime contínuo a 350 rpm, com tamanho de partícula $4 \cdot 10^{-5}$ m e vazão de entrada de 10^{-4} kg/s.

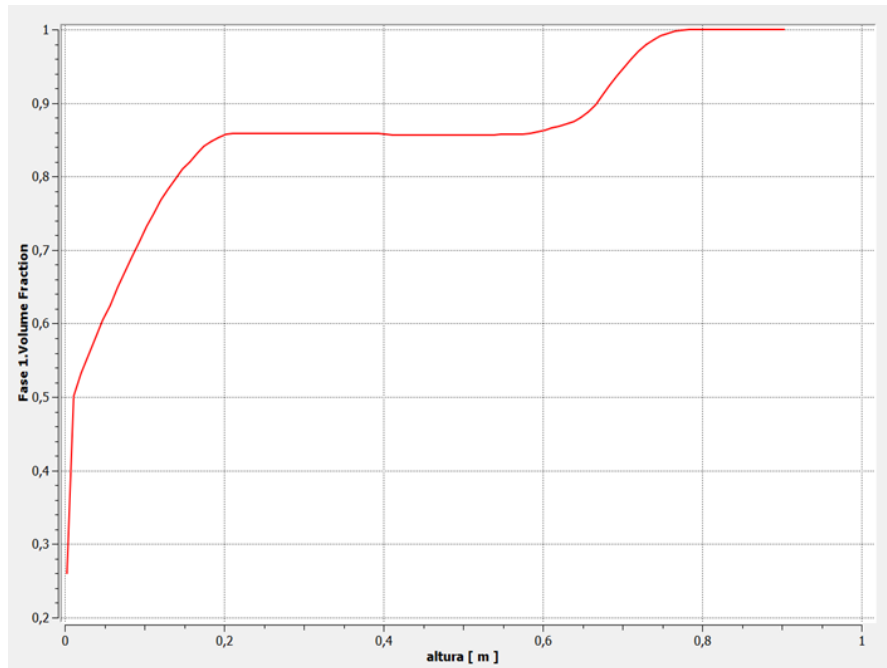


Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

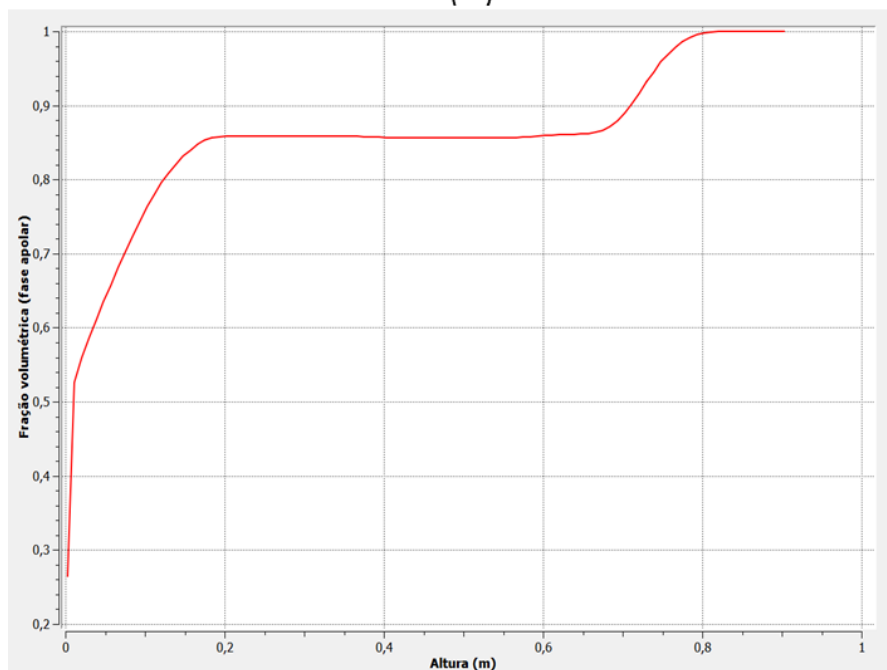
Comparando os resultados das simulações de diferentes vazões com o tamanho de partícula menor, vemos que o aumento da vazão de entrada em uma ordem teve pouca influência na separação, e os gráficos gerados são bastante semelhantes em ambos os casos. A região onde as gotículas continuam suspensas a uma fração volumétrica constante observada para a vazão de 10^{-5} kg/s vai de uma altura Y no tanque de 22 cm a 60 cm, com uma grande quantidade da fase dispersas até a altura de 65 cm. Já no caso da vazão maior, $1 \cdot 10^{-4}$ kg/s as frações volumétricas são praticamente constantes da altura de 18,5 cm a 67,5 cm, como mostrado na **Figura 51**. Essa diferença representa pouco frente à mudança de uma ordem na vazão de entrada, que causou alteração mais significativa para o caso do diâmetro de $5,5 \cdot 10^{-5}$ m. Então, quando menores os tamanhos das partículas, a turbulência e

velocidade do fluxo tem mais importância para a separação de fases que a vazão de entrada, o que permite uma maior produção em regime contínuo enquanto o aumento da vazão não for suficiente para evitar a separação dos dispersos com maior diâmetro.

Figura 51 - Fração volumétrica da fase contínua em função da altura do tanque para os sistemas contínuos com tamanho de gotícula $4 \cdot 10^{-5}$ m e vazões de entrada $1 \cdot 10^{-5}$ kg/s (a) e $1 \cdot 10^{-4}$ (b) kg/s.



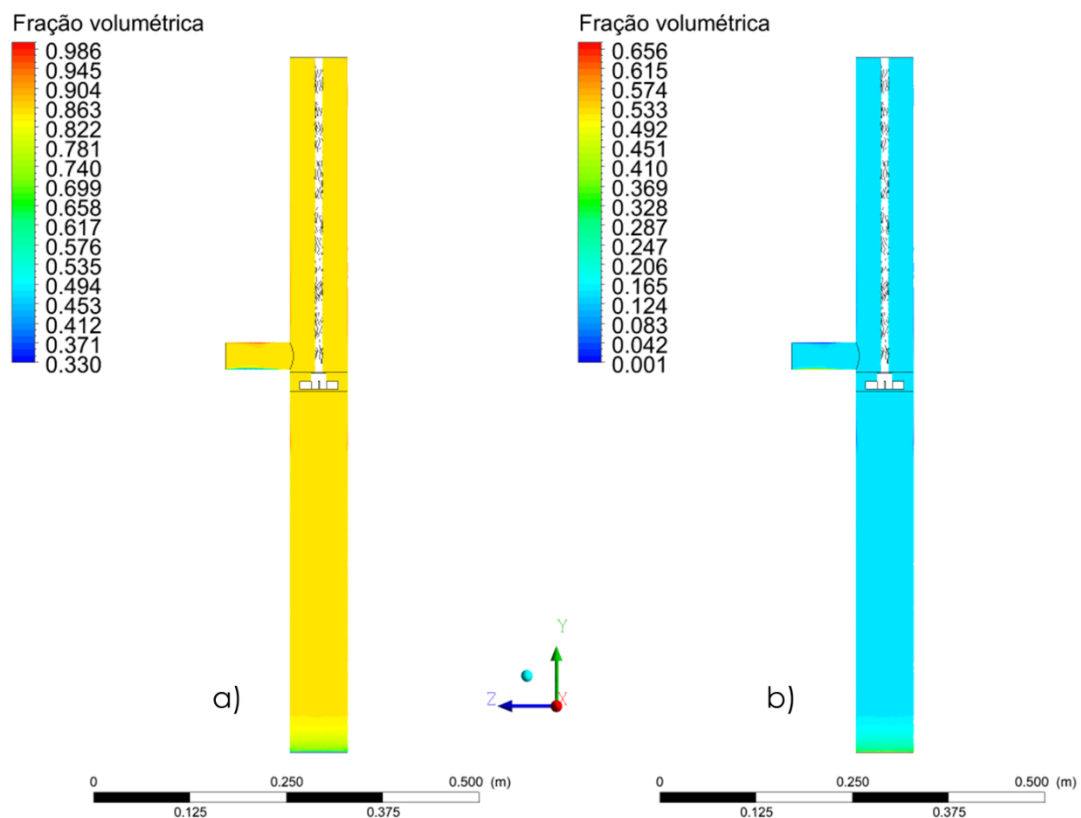
(a)



(b)

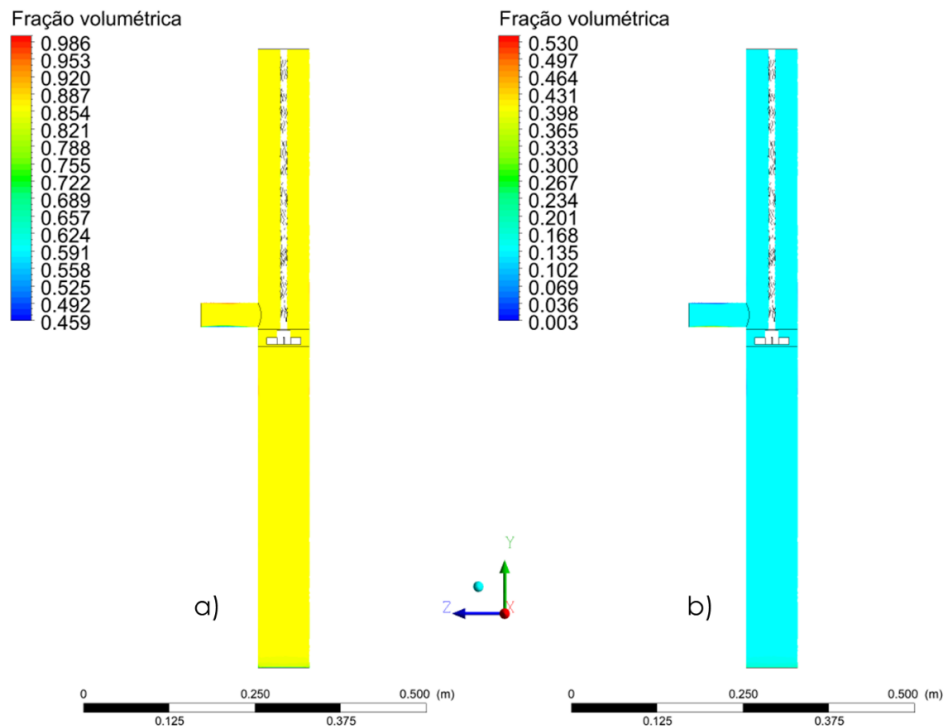
Para o caso do diâmetro de gotícula da fase dispersa $5,5 \cdot 10^{-5}$ m e o aumento da vazão de entrada em mais uma ordem, para 10^{-3} kg/s são mostradas na **Figura 52**. A essa vazão nenhuma separação é obtida nas extremidades do tanque, de forma que essas condições já estão fora de interesse prático. O mesmo se aplica para o diâmetro de gotícula $4 \cdot 10^{-5}$ m na mesma vazão de entrada, onde não houve também separação alguma (**Figura 53**). Esse resultado era esperado para altas vazões, porém a estabilidade do sistema mostrado na **Figura 51** (em que não houve diferenças significativas na separação com a mudança de mesma ordem) sugere que há um ponto crítico em que a entrada de massa é grande o suficiente pra suprimir os efeitos de gravidade para separação das fases mudando drasticamente o comportamento do sistema, e a produção contínua pode ser explorada até esse ponto limite. A vazão de entrada que permitiria a separação de fases com a máxima produção, nas condições estudadas, estaria então próxima a $1 \cdot 10^{-4}$ kg/s.

Figura 52 - Frações volumétricas das fases contínua(a) e dispersa(b) ao longo do reator na simulação em regime contínuo a 350 rpm, com tamanho de partícula $5,5 \cdot 10^{-5}$ m e vazão de entrada de 10^{-3} kg/s.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 53 - Frações volumétricas das fases contínua(a) e dispersa(b) ao longo do reator na simulação em regime contínuo a 350 rpm, com tamanho de partícula $4 \cdot 10^{-5}$ m e vazão de entrada de 10^{-3} kg/s.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

A **Tabela 11** mostra os tempos de residência na região de maior turbulência com as devidas vazões simuladas, já que esta é a região de principal interesse para a reação de transesterificação. Como as vazões mais altas não permitem a separação do sistema, o tempo de residência ideal para uma operação prática seria próximo a 2h 40 min, com um tempo complementar das partículas nas regiões de recirculação adjacentes, principalmente as de menor diâmetro.

Tabela 11 – Tempo de residencia na região de maior turbulência para cada um dos casos das simulações contínuas.

Simulações	Vazão mássica (kg/s)	Vazão volumétrica (m ³ /s)	Tempo de residência (h)
C1 e C2	10^{-5}	$1,13 \cdot 10^{-8}$	27
C3 e C4	10^{-4}	$1,13 \cdot 10^{-7}$	2,7
C5 e C6	10^{-3}	$1,13 \cdot 10^{-6}$	0,27

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2019.

Entretanto, a vazão de entrada ideal será determinada de forma precisa apenas após a reação química e tamanho de partícula heterogêneo serem implementadas no modelo, já que é possível que partículas dispersas de tamanhos diferentes alterem seu fluxo mutuamente e é necessário observar o andamento da reação química nas regiões de menor turbulência. Observa-se também que em todas as simulações, a separação não se deu completamente, principalmente na parte inferior do tanque, o que abre espaço para investigações de otimização para a geometria do mesmo, com adições como reciclo, mudanças de forma no fundo, presenças de elementos internos como chicanas para homogeneização da turbulência ao redor do impelidor e espirais para direcionamento do fluxo que podem interferir a separação de fases nas zonas intermediárias.

Há, entretanto, a necessidade de validação experimental do modelo antes de passos posteriores. Confirmados os comportamentos obtidos nessas simulações, a utilização de modelos mais completos e precisos como o modelo *LES* para turbulência e método de deslizamento de malha para os cálculos permitirão a quantificação exata dos parâmetros de velocidade e turbulência e interações entre as fases, para a viabilização da produção de biodiesel a partir deste tipo de reator.

6 CONCLUSÃO

As simulações mostram o perfil de escoamento no taque, com uma região de altas velocidades e turbulência em torno do impelidor que compreende um volume de 24,4% do total do tanque. Nessa região a alta turbulência mantém a fase dispersa suspensa a uma fração volumétrica constante.

Abaixo e acima dessa região citada, a separação entre as fases se dá de forma diferente. Mais imediata na parte superior devido aos efeitos de gravidade atuantes na fase dispersa e mais gradual na parte inferior devido à resistência imposta pela gravidade e turbulência para a flotação da fase contínua.

Variando-se a velocidade de rotação do impelidor, observa-se que, apesar da diferença na magnitude das velocidades máximas obtidas, as mesmas se dissipam a valores muito baixos em distâncias do centro do tanque semelhantes para os dois casos estudados, e o comportamento geral da separação de fases e regiões de interesse é o mesmo.

A zona de recirculação abaixo da região de maior turbulência é suficiente para manter suspensas as partículas da fase dispersa de menor diâmetro simuladas, enquanto causa apenas uma resistência à separação para as partículas de maior diâmetro.

A entrada de massa no sistema regula e equilibra a fração volumétrica da fase dispersa na região de alta turbulência para os diâmetros de partícula maiores. Para as partículas de tamanhos menores, entretanto, a energia fornecida pelo impelidor é mais importante e a entrada pouco efeito tem na separação das mesmas. Entretanto, vazões de 10^{-3} kg/s evitam totalmente a separação de fases para ambos os casos e sugere-se que há um ponto crítico onde a entrada de massa passa a ter grande importância na separação de fases para partículas de menor diâmetro.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A separação de fases na configuração de tanque vertical agitado abre um leque para novas investigações. O primeiro passo é confirmar experimentalmente o comportamento obtido nas simulações e a inclusão da reação química no modelo, com a devida validação experimental.

Outros efeitos a serem estudados incluem efeitos de temperatura, densidade, viscosidade e outras fontes de transferência de momento entre as fases não consideradas neste trabalho.

A disponibilidade de dados experimentais permitirá aprimoramentos como a determinação dos modelos de turbulência mais precisos para esse tipo de sistema, ainda desconhecido na literatura. Essa determinação de modelos precisos, bem como a inclusão de considerações importantes como a heterogeneidade das partículas dispersas podem confirmar a viabilidade técnica do sistema proposto e tornarão possível a extrapolação da geometria utilizada para otimização do processo, combinando vários fatores como: utilização de múltiplos impelidores com diferentes papéis no escoamento interno do tanque; elementos internos como chicanas ou espirais, diâmetros variáveis no tanque, reciclo de correntes e por fim análises de viabilidade econômica para a efetiva produção de biodiesel.

REFERÊNCIAS

ALEXOPOULOS, A. H.; MAGGIORIS, D.; KIPARISSIDES, C. CFD Analysis of Turbulence Non-Homogeneity in Mixing Vessels: A Two-Compartment Model. **Chemical Engineering Sciences**, v. 57, p. 1735-1752, 2002.

ALMEIDA, H. S. **Produção de Biocombustíveis Via Craqueamento Térmico-Catalítico de Resíduos Sólidos de Caixas de Gordura com Carbonato de Sódio e Lama Vermelha Ativada Termicamente**. Tese (Doutorado em Engenharia de recursos naturais) - UFPA. Belém, Pará, p. 163. 2015.

ALVES, R. S. et al. **Estudo do Equilíbrio Líquido-Líquido Para o Sistema Contendo Biodiesel Metílico de Coco babaçu, Metanol e Glicerol**. XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Campinas, São Paulo: [s.n.]. 2015.

AMBAT, I.; SRIVASTA, V.; SILLANPAA, M. Recent Advancement in Biodiesel Production Methodologies Using Various Feedstock: A Review. **Renawable and Sustainable Energy Reviews**, v. 90, p. 356-369, 2018.

ANJOS, R. P. **Avaliação e Desempenho de Modelos de Turbulência em Hidrociclones Utilizando OPENFOAM**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - UFRJ. Rio de Janeiro, p. 98. 2016.

ANP. Biocombustíveis, 2018a. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis>>. Acesso em: 10 Junho 2018.

ANP. Biodiesel, 2018b. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel> 2018>. Acesso em: 10 junho 2018.

ANP. Petróleo, 2018c. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/petroleo-e-derivados2/petroleo>>. Acesso em: 10 junho 2018.

ANP. Dados Estatísticos, 2019. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/dados-estatisticos>>. Acesso em: 15 Março 2019.

ANSYS. CFX documentation, 2017.

BASHIRI, H.; POURBEIRAM, N. Biodiesel Production Through Transesterification of Soybean Oil: A kinetic Monte Carlo Study. **Journal of Molecular Liquids**, v. 223, p. 10-15, 2016.

BOER, K.; BAHRI, P. A. Development and Validation of a Two Phase CFD Model for Tubular Biodiesel Reactors. **Computers and Chemical Engineering**, v. 82, p. 129-143, 2015.

BRASIL. Lei N° 11.097, de 13 de Janeiro de 2005. [planalto.gov.br](http://www.planalto.gov.br), 2005. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/lei/l11097.htm>. Acesso em: 15 junho 2018.

BRECHA, R. J. Logistic Curves, Extraction Costs and Effective Peak Oil. **Energy Policy**, v. 51, p. 586-597, 2012.

CASTRO, H. C. A. **Estudo do Tempo de Mistura em Tanques de Diesel com o Uso da Fluidodinâmica Computacional**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - UNICAMP. Campinas, São Paulo, p. 102. 2011.

CHAVANNE, G. BE 422,877 (CA 1938, 32, 4313), 1937.

CHUAN, J. L. Y. **Experimental and Numerical Investigation of a Static Mixer for the Production of Biodiesel**. Tese (PhD) - Monash University. Selangor, Malásia, p. 175. 2012.

CLIFT, R.; GRACE, J. R.; WEBER, M. E. **Bubbles, Drops and Particles**. New York, USA: Academic Press, 1978.

CNPE. Resolução N° 23, de 09 de Novembro de 2017. **JusBrasil**, 2017. Disponível em: <<https://www.jusbrasil.com.br/diarios/170450067/dou-secao-1-30-11-2017-pg-54>>. Acesso em: 01 agosto 2018.

DIASAKOU, M.; LOULOU, A.; PAPAYNNAKOS, N. Kinetics of the Non-Catalytic Transesterification of Soybean Oil. **Fuel**, v. 77, No. 12, p. 1297-1302, 1998.

FRANÇA, B. B. **Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Contendo Biodiesel de Mamona + Glicerina + Álcool**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - UFRJ. Rio de Janeiro, RJ., p. 74. 2008.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Key World Energy Statistics 2017, 2017. Disponível em: <<https://webstore.iea.org/key-world-energy-statistics-2017>>. Acesso em: 09 Junho 2018.

JOAQUIM JUNIOR, C. F. et al. **Agitação e Mistura na Indústria**. [S.l.]: Ed. LTC, 2007.

KLEIN, T. S. **The Development and Application of Two-Time-Scale Turbulence Models for Non-Equilibrium Flows**. Tese (PhD) - University of Manchester. Manchester, p. 446. 2012.

LAUNDER, B. E.; SPALDING, D. B. The Numerical Computation of Turbulence Flows. **Computer Method in Applied Mechanics and Engineering**, v. 3, p. 269-289, 1974.

LEE, J. et al. Evaluating the Effectiveness of Various Biochars as Porous Media for Biodiesel Synthesis Via Pseudo-Catalytic Transesterification. **Bioresource Technology**, v. 231, p. 59-64, 2017.

LHAMAS, D. E. L. **Estudo do Processo de Craqueamento Termocatalítico do Óleo de Palma (*Elaeis guineensis*) e do Óleo de Buriti (*Mauritia flexuosa* L.) para Produção de Biocombustível**. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais) - UFPA. Belém, PA, p. 198. 2013.

LI, H. et al. Numerical Study of the Effects of Biodiesel Unsaturation on Combustion and Emission Characteristics in Diesel Engine. **Applied Thermal Engineering**, v. 137, p. 310-318, 2018.

LIRA, A. B. **Equilíbrio de Fases Líquido-Líquido Para o Sistema Ternário Glicerina – Biodiesel Etílico E Metílico do Pinhão Manso e Álcool**. Trabalho de conclusão de curso (Baharelado em Engenharia Química) - UFAL. Maceió, AL. 2014.

LOPES, F. A. et al. Estudo do Equilíbrio Líquido-Líquido Para o Biodiesel Metílico. **IV Congresso Brasileiro de Mamona e I Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas**, João Pessoa, PB, 2010. 103-106.

MANGAS, M. B. P. **Desenvolvimento de Processos para a Produção de Biocombustíveis pela Alcoólise e Craqueamento Térmico do Óleo de Sterculia striata**. Tese (Doutorado em Química) - UnB. Brasília, DF, p. 145. 2015.

MANN, R. et al. Computational Fluid Mixing for Stirred Vessels: Progress from Seeing to Believing. **The Chemical Engineering Journal**, v. 59, p. 39-50, 1995.

MAZUTTI, M. A. et al. Thermophysical Properties of Biodiesel and Related Systems: (Liquid + Liquid) Equilibrium Data for Soybean Biodiesel. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 58, p. 83-94, 2013.

MCCORMACK, R. W.; PAULLAY, A. J. Computational Efficiency Achieved by Time Splitting of Finite Difference Operators. **AIAA 10th Aerospace Sciences Meeting**, San Diego, January 17-19 1972.

MCDONALD, P. W. The Computation of Transonic Flow Through Two-Dimensional Gas Turbine cascades. **ASME**, p. 71,89, 1971.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção do Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 5(1), p. 63-73, 2013.

OLIVEIRA, F. C. C.; SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, W. L. P. Biodiesel: Possibilidades e Desafios. **Química Nova na Escola**, v. 28, p. 3-8, Maio 2008.

PEITER, A. S. **Avaliação do Efeito de Diferentes Impelidores, da Presença de Chicana e da Velocidade de Agitação na Produção de Biodiesel de Soja, Via Transesterificação Etilica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) UFAL. Maceió, AL, p. 60. 2013.

PEITER, A. S. **Otimização, Simulação e Modelagem do Efeito de Agitação e Mistura no Processo da Produção de Biodiesel de Soja**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - UFCG. Campina Grande, PB, p. 119. 2017.

PEREIRA, F. A. **Processo de Produção e Purificação do Biodiesel de Amendoim**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - UFAL. Maceió, AL, p. 81. 2015.

PERNG, C. Y.; MURTHY, J. Y. A Moving-Deforming-Mesh Technique for Simulation of Flow in Mixing Tanks. **AICHE SYMPOSIUM SERIES**, New York, v. 293, p. 37-41, 1992.

PFLEGER, D. et al. Hydrodynamics Simulation of Laboratory Scale Bubble Columns: Fundamental Studies of the eulerian-Eulerian Modelling Approach. **Chemical Engineering Science**, v. 54, p. 5091-5099, 1999.

RAHIMI, M. et al. Transesterification of Soybean Oil in Four-Way Micromixers for Biodiesel Production Using a Co-Solvent. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 64, p. 203-210, 2016.

REITZ, R. D.; RUTLAND, C. J. Development and Testing of Diesel Engine CFD Models. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 21, p. 1730196, 1995.

REYNOLDS, O. An Experimental Investigation of the Circumstances which Determine Whether the Motion of Water in Parallel Channels Shall be Direct or

Sinuuous and of the Law of Resistance in Parallel Channels. **Philos. Trans. R. Soc**, 1883.

SAJJADI, B. et al. Investigation of Convection and Diffusion During Biodiesel Production in Packed Membrane Reactor Using 3D Simulation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 1493-1504, 2014.

SAKA, S.; KUSDIANA, D. Biodiesel Fuel from Rapessed Oil as Prepared in Supercritical Methanol. **Fuel**, v. 80, p. 225-231, 2001.

SELEMANI, A. Thermal Chemical Enhancement and Influence of Fluid Flow in Transesterification of Palm Oil. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, 2017.

SHAY, E. G. Diesel Fuel from Vegetable Oils: Status and Opportunities. **Biomass and Energy**, v. 4, p. 227-242, 1993.

SILVA, A. C. **Biodiesel de Gergelim (Sesamum Indicum L.): Um Estudo de Equilíbrio Ternário**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - UFAL. Maceió, AL, p. 78. 2016.

SILVA, J. R. F. et al. Thermophysical Properties of Biodiesel and Related Systems: (Liquid+Liquid) Equilibrium Data for Jatropha Curcas Biodiesel. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 58, p. 467-475, 2013.

SLINN, M.; KENDALL, K. Developing the Reaction Kinetics for a biodiesel reactor. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 2324-2327, 2009.

SOSSA, J. A. **Experimental and Computational Study of Mixing Behavior in Stirred Tanks Equipped with Side-Entry Impellers**. Dissertação (Master of Applied Science) The University of British Columbia. Vancouver, p. 68. 2012.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; FERREIRA, V. F. O Biodiesel e a Política de C&T Brasileira. **Química Nova**, v. 29, No 6, p. 1157, 2006.

TAHERKHANI, M.; SADRAMELI, S. M. An Improvement and Optimization Study of Biodiesel Production from Linseed via In-situ Transesterification using Co-Solvent. **Renewable Energy**, v. 119, p. 787-794, 2018.

TOBAR, M.; NÚÑEZ, G. A. Supercritical Transesterification of Microalgae Triglycerides for Biodiesel Production: Effect of Alcohol Type and Co-Solvent. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 137, p. 50-56, 2018.

TRENTIN, C. M. **Estudo da Cinética de Transesterificação Não-Catalítica de Óleo de Soja com Co-Solvente em Reator Micro Tubo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) -URI. Erechim, RS, p. 137. 2010.

VAKILI, M. H.; ESFAHANY, M. N. CFD Analysis of Turbulence in a Baffled Stirred Tank, a three-Compartment Model. **Chemical Engineering Science**, v. 64, p. 251-362, 2009.

VERGEL, J. L. G. **Estudo da Influência da Malha Computacional, Modelos de Turbulência e Aspectos Numéricos da Modelagem CFD em Impelidores PBT usando Malhas Não-Estruturadas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - UNICAMP. Campinas, SP, p. 121. 2013.