COPPE UFRJ
Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia

ANÁLISE TEÓRICO – EXPERIMENTAL DE MICRORREATORES PARA SÍNTESE DE BIODIESEL COM RECUPERAÇÃO DE CALOR REJEITADO

José Martim Costa Junior

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Orientadora: Carolina Palma Naveira Cotta

Rio de Janeiro
Junho de 2017

ANÁLISE TEÓRICO – EXPERIMENTAL DE MICRORREATORES PARA SÍNTESE DE BIODIESEL COM RECUPERAÇÃO DE CALOR REJEITADO

José Martim Costa Junior

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA MECÂNICA

Examinada por:

_____

Profa. Carolina Palma Naveira Cotta, D.Sc.

_____

Prof. Marcelo José Colaço, D.Sc.

.

_____

Prof. Helcio Rangel Barreto Orlande, Ph.D.

_____

Prof. Luiz Antonio d'Avila, D.Sc.

_____

Prof. Gherhardt Ribatski, D.Sc.

_____

Prof. Olivier Fudym, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JUNHO DE 2017

Costa Junior, José Martim

Análise Teórico – Experimental de Microrreatores para Síntese de Biodiesel com Recuperação de Calor Rejeitado/ José Martim Costa Junior. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

XXVI, 221 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadora: Carolina Palma Naveira Cotta

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Mecânica, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 196-204.

1. Microrreatores. 2. Biodiesel. 3. Manufatura Aditiva. 4. Técnica das Equações Integrais Acopladas. 5. Monte Carlo via Cadeia de Markov. I. Cotta, Carolina Palma Naveira. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Mecânica. III. Título.

“O uso de óleos vegetais como combustível pode parecer insignificante nos dias de hoje, mas com o tempo tornar-se-á importante, tanto quanto o petróleo e o carvão são atualmente”.

Rudolf Diesel

“Lembre-se que as pessoas podem tirar tudo de você, menos o seu conhecimento”.

Albert Einsten

A Deus e á minha família.

AGRADECIMENTOS

Certamente estes parágrafos não irão atender a todas as pessoas que fizeram parte dessa importante fase de minha vida. Portanto, desde já peço desculpas àquelas que não estão presentes entre essas palavras, mas elas podem estar certas que fazem parte do meu pensamento e de minha gratidão.

Primeiramente agradeço a Deus pelo dom da vida e por estar sempre ao meu lado, iluminando todos os meus passos.

A todos os familiares, em especial à minha mãe, Maria Dione, ao meu pai José Martim, aos meus avós Raimunda Benta (In Memorian), José Anastácio (In Memoriam) e Maria Francisca (In Memoriam), aos meus irmãos Wekeanne Martim e Hélio Martim, à minha tia Maria Divone e aos primos Raimundo Wakeman, Werque Moreira, Washington, e Maria Clara.

Agradeço as minhas tias Vanda Brasileiro e Valdenice Brasileiro pelos ensinamentos e incentivos nos estudos desde a alfabetização.

A minha tia Vilma por todo o carinho e por ter me acolhido tão bem quando cheguei ao Rio de Janeiro.

Agradeço à Profa. Carolina Cotta pela orientação deste trabalho, pelos momentos de aprendizado, pela confiança depositada em meu trabalho e, sobretudo pela amizade.

Aos Profs. Renato Machado Cotta, João Nazareno e Jeziel Nunes meu sincero agradecimento pela amizade e conselhos durante o desenvolvimento desta tese.

Ao Prof. Luiz Antônio d'Avila e a pesquisadora Cristiane pelas ajudas na caracterização experimental das amostras de biodiesel.

Agradeço ao Instituto Federal Sertão Pernambuco pelo incentivo e liberação das minhas atividades para me dedicar a este trabalho de doutorado.

Agradeço a minha namorada Mayara Bernardo pela atenção, carinho, paciência e incentivo.

Aos amigos Nilton Pereira e José Mir pela agradável convivência e conselhos sobre as diversas situações que a vida nos submete.

Aos meus amigos Diego Estumano e Ana Tsukui muito obrigada por terem abertas as portas de sua casa para me receber. Em tempo, agradeço ao amigo Diego Estumano pelas inúmeras ajudas e discussões sobre o problema inverso.

Ao meu amigo Marco Eugênio pelos conselhos e incentivos desde a graduação.

Aos Profs da UNIVASF José Bismark, José Pereira, Luiz Mariano, Edna Santiago, Marcos Antônio, Alan Christie, Erlon Rabelo, Angel Rojas e Nelson Cárdenas por terem me incentivado na graduação a seguir a carreira acadêmica.

Agradeço aos amigos (as) Ivana Fernandes, Ivana Cerqueira, Jordana Calman, Kleber Lisbôa, Péricles Pontes, Kelvin Chen, Christopher Tostado, José Roberto, Anderson Pereira, José Zotin, Daduí Guerrieri e Diego Busson pela grande amizade durante todo esse tempo de doutorado e, por meio deles me reporto a todos os amigos do LabMEMS.

Agradeço a todos os amigos do LTTC, em especial aos amigos Wellington Bittencourt, Lamien Bernard, Souleymane Zio, Breno Agra, Henrique Massard, Marco Curi, Leonardo Bermeo, Luiz Abreu, Rafael Mendonça e Bruno.

Aos técnicos Evanise Silva, Julio Cezar, Paulo Cezar e Paulo Veiga por ajudas diversas.

Aos amigos do IF-Sertão Thiago Figueiredo, Fernando Semente, Cícero Muniz, Oto Lima, Ana Maria, Vitor Nascimento, Emanuelle Trindade, Alex Magalhães, Gibran Medeiros, Ícaro Kleysson, Paulo Henrique e Elenilson Veras.

Aos amigos João Chapouto, Sérgio Lira, Alex de Andrade, Adão Souza, Denilson Rangel, Leonardo Rangel, Alonso Tavares, Fábio Galvão e Waldecy Silva pelos momentos de descontração no LTEP.

A ANP e a Capes pelo suporte financeiro.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

ANÁLISE TEÓRICO – EXPERIMENTAL DE MICRORREATORES PARA SÍNTESE DE BIODIESEL COM RECUPERAÇÃO DE CALOR REJEITADO

José Martim Costa Junior

Junho/2017

Orientadora: Carolina Palma Naveira Cotta

Programa: Engenharia Mecânica

O presente trabalho trata da análise da síntese contínua do biodiesel em microrreatores utilizando o calor rejeitado de uma fonte térmica e tem como objetivo obter a máxima eficiência da produção de biodiesel utilizando múltiplos microrreatores, visando o escalonamento da produção, acoplados a microtrocadores de calor que permitem o aproveitamento do calor rejeitado de um processo secundário para aumento da temperatura de reação, e consequente melhora nas taxas de conversão. A primeira análise experimental da síntese de biodiesel é realizada em um dispositivo contendo um único microrreator metálico construído empregando a técnica do microfresamento e uma produção de ésteres etílicos de 92,56% em um tempo de residência de 46,56s foi alcançada. A outra análise experimental é feita em um dispositivo composto por múltiplos microrreatores metálicos acoplados a microtrocadores de calor, fabricados pela técnica da manufatura aditiva que possibilita a construção desses componentes no mesmo substrato diminuindo a resistência térmica de contato. Neste dispositivo foi obtido uma produção de ésteres etílicos de 99,61% em um tempo de residência de 34,92s. Um modelo matemático trimensional difusivo-convectico-reativo que descreve o comportamento físico-quimico das espécies envolvidas na síntese de biodiesel é reformulado utilizando a Técnica das Equações Integrais Acopladas (CIEA) resultando em um modelo matemático não linear e acoplado composto de EDO's de 1ª ordem que possibilita simulações com custos computacionais reduzidos. O método Monte Carlo via Cadeia de Markov (MCMC) é empregado para estimar as constantes cinéticas usando dados experimentais reais com baixas taxas de conversão, que maximiza a presença das espécieis intermediarias, e aumenta a sensibilidade do problema aos parâmetros.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

THEORETICAL-EXPERIMENTAL ANALYSIS OF MICROREACTORS FOR BIODIESEL SYNTHESIS WITH REJECTED HEAT RECOVERY

José Martim Costa Junior

June/2017

Advisor: Carolina Palma Naveira Cotta

Department: Mechanical Engineering

The present work deals with the analysis of the continuous synthesis of biodiesel in microreactors using the rejected heat of a thermal source and has as objective to obtain the maximum efficiency of the biodiesel production using multiple microreactors, aiming at the scheduling of the production, coupled to micro heat exchangers that allow The utilization of the rejected heat of a secondary process to increase the reaction temperature, and consequent improvement in the conversion rates. The first experimental analysis of the biodiesel synthesis is carried out in a device containing a single metal microreactor built using the micromilling technique and a ethyl esters yield of 92.56% at a residence time of 46.56s was achieved. The other experimental analysis is done in a device composed of multiple metal microreactors coupled to micro heat exchanger, manufactured by the additive manufacturing technique that allows the construction of these components in the same substrate, reducing the thermal resistance of contact. In this device a ethyl ester yield of 99.61% was obtained in a residence time of 34.92 seconds. A diffusive-convective-reactive three-dimensional mathematical model that describes the physico-chemical behavior of the species involved in the biodiesel synthesis is reformulated using the CIEA technique, resulting in a mathematical model non-linear and coupled compound of first-order ODE's which enables for simulations with reduced computational costs. The Markov Chain Monte Carlo method (MCMC) is used to estimate the kinetic constants using real experimental data with low conversion rates, which maximizes the presence of intermediary species, and increases the sensitivity of the problem to the parameters.

SUMÁRIO

SUMÁRIO ix

LISTA DE FIGURAS xii

LISTA DE TABELAS xix

NOMENCLATURA xxiv

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO 1

1.1 MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS 1

1.2 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO 5

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 7

2.1 PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR MEIO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO VIA ROTA ETÍLICA 11

2.2 PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM MICRORREATORES 14

2.2.1 Rota Metílica 15

2.2.2 Rota Etílica 18

2.2.3 Produção de biodiesel em microrreatores de forma escalonada 25

2.3 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DA SÍNTESE DE BIODIESEL EM MICRORREATORES 28

2.4 ESTIMATIVA DE PARÂMETROS NA SÍNTESE DE BIODIESEL EM MICRORREATORES 36

2.5 FABRICAÇÃO DE MICRORREATORES METÁLICOS ATRAVÉS DA MANUFATURA ADITIVA 41

CAPÍTULO 3 - PROBLEMA DIRETO: MODELAGEM DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO EM MICRORREATORES 46

3.1 MODELAGEM MATEMÁTICA DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO 46

3.2 MODELAGEM MATEMÁTICA PARA O ESCOAMENTO 51

3.3 METODOLOGIA DE SOLUÇÃO DO PROBLEMA DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA 54

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 62

CAPÍTULO 4 - ESTIMATIVA DAS CONSTANTES CINÉTICAS 75

4.1 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE 77
4.2 PROBLEMA INVERSO: MÉTODO DE MONTE CARLO VIA CADEIA DE MARKOV 80
4.2.1 Inferencia Bayesiana : Método Monte Carlo via Cadeia de Markov (MCMC) 81
4.2.1.1 MCMC – Algoritmo Metropolis-Hastings 86
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES 88
4.3.1 Análise de sensibilidade 88
4.3.2 Estimativa dos parâmetros 94
4.3.2.1 Verificação do Código Computacional com Crime Inverso 95
4.3.2.2 Verificação do Código Computacional sem Crime Inverso 104
CAPÍTULO 5 - ANÁLISE EXPERIMENTAL EM UM ÚNICO MICRORREATOR ... 112
5.1 FABRICAÇÃO DO MICRORREATOR 112
5.1.1 Configuração do microrreator 113
5.1.2 Microfabricação do microrreator 114
5.2 APARATO EXPERIMENTAL 120
5.2.1 Bancada Experimental 120
5.2.2 Materiais 124
5.2.3 Procedimento Experimental da Produção de Biodiesel 125
5.2.4 Análise do Biodiesel 128
5.2.5 Casos Experimentais 132
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES DA PRODUÇÃO DO BIODIESEL EM UM ÚNICO MICRORREATOR 138
5.3.1 Microfabricação 138
5.3.2 Síntese do Biodiesel 141
CAPÍTULO 6 - ANÁLISE EXPERIMENTAL COM MÚLTIPLOS MICRORREATORES ACOPLADOS A MICROTROCADORES DE CALOR 149
6.1 FABRICAÇÃO DO DISPOSITIVO 149
6.1.1 Configuração do dispositivo microfluidico 150

6.1.2 Microfabricação do dispositivo 154
6.2 CARACTERIZAÇÃO DO DISPOSITIVO FABRICADO PELA TÉCNICA DA MANUFATURA ADITIVA 156
6.3 APARATO EXPERIMENTAL 159
6.3.1 Bancada Experimental 159
6.3.2 Materiais 164
6.3.3 Procedimento Experimental da Produção de Biodiesel 164
6.3.4 Análise do Biodiesel 165
6.3.5 Casos Experimentais 167
6.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 171
CAPÍTULO 7 - ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS UTILIZANDO DADOS EXPERIMENTAIS REAIS 177
7.1 EXPERIMENTOS COM BAIXA CONVERSÃO DE BIODIESEL 177
7.2 ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS UTILIZANDO DADOS EXPERIMENTAIS REAIS 181
CAPÍTULO 8 - CONCLUSÕES E PROPOSTA DE CONTINUAÇÃO 190
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 196
APÊNDICES 205
APÊNDICE A - Técnica das Equações Integrais Acopladas para o Triglicerídeo 205
APÊNDICE B - Técnica das Equações Integrais Acopladas para o Álcool 215
APÊNDICE C - Técnica das Equações Integrais Acopladas para as espécies DG, MG, GL e B 220

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Esquema da reação global de transesterificação. 8
Figura 2.2 - Esquema dos três passos consecutivos da reação de transesterificação. . 8
Figura 2.3 - Esquema da reação global de transesterificação apenas com sentido direto da reação. 9
Figura 2.4 - Esquema dos três passos consecutivos da reação de transesterificação apenas com sentido direto da reação. 9
Figura 2.5 – Configuração do reator com microcanais em zigzag (Wen *et al.*, 2009). . 16
Figura 2.6 – Misturadores e dimensões do canal (largura x altura): (a) Tipo T, (b) Tipo J, RIMM (Mikroglass, Alemanha) e (d) SIMM-V2 (IMM, Alemanha) (Sun *et al.*, 2010).16
Figura 2.7 – Dimensões do três misturadores com o formato T (Shaaban *et al.* 2015). 18
Figura 2.8 – Microrreatores produzidos em PDMS e suas respectivas dimensões: (a) Forma Ômega; (b) Forma Tesla; e, (c) Forma T (Martinez Arias *et al.*, 2012). 19
Figura 2.9 – Influência o efeito da temperatura de reação, da concentração de catalisador NaOH, da razão molar etanol/óleo e do tempo de reação no rendimento dos ésteres etílicos para os três microrreatores com as geometrias T, Ômega e Tesla (Martinez Arias *et al.*, 2012). 20
Figura 2.10 – Microrreatores produzidos em uretana-acrilato pela técnica da fotolitografia: (a) Forma Tesla; e, (b) Forma Ômega (Chen *et al.*, 2013). 21
Figura 2.11 – Microrreatores metálicos produzidos pela técnica do microfresamento (a) com tampa de metal (Costa Junior *et al.*, 2015; Naveira-Cotta *et al.*, 2015); e, (b) com tampa de vidro (Naveira-Cotta *et al.*, 2015). 22
Figura 2.12 – Microrreator em PDMS fabricado pela técnica da litografia macia com a junção no formato T (Santana *et al.*, 2016a) 23
Figura 2.13 – Microrreator com elementos estáticos: (a) Microdispositivo e (b) imagem microscópica do microrreator (Santana *et al.*, 2016b) 24
Figura 2.14 – Projeto do microrreator modular: (a) Lamina; (b) modulo; (c) manifold; (d) microrreator em grande escala; e, (e) Microrreator construído (Billo *et al.*, 2014). 26
Figura 2.15 – Montagem completa do dispositivo projetado para a síntese contínua de biodiesel (Farias, 2014). 27
Figura 2.16 – Projeto de microrreatores acoplados a microtrocadores de calor proposto por Moraes (2015): (a) módulo; (b) sistema completo; (c) montagem do sistema completo; (d) módulo feito de acrílico. 28

Figura 2.17 – Geometria dos microrreatores: (a) no formato T sem obstruções; (b) no formato T com obstruções; e, (c) no formato T com obstruções circulares alternadas (Santana *et al.*, 2015). 31
Figura 2.18 – Fração mássica e linhas de correntes em Re=17: (a) no formato T sem obstruções; (b) no formato T com obstruções; e, (c) no formato T com obstruções circulares alternadas (Santana *et al.*, 2015). 32
Figura 2.19 – Comparação da conversão de triglicerídeos para os escomentos estraficados e segmentado (Chen e Naveira-Cotta, 2015). 33
Figura 2.20 – Conversão de Triglicerídeo em função do tempo de residência: (a) efeito da temperatura para um microrreator de 100μm de altura; e, (b) para diferentes alturas de microrreatores (Pontes *et al.*, 2016). 34
Figura 2.21 – Conversão de triglicerídeo em um microcanal de secção qradrada para diferentes temperaturas e diferentes secções transversais: (a) 100x100μm; (b)200x200μm; (c) 300x300 μm; e, (d) 400x400 μm (Pontes *et al.*, 2017). 36
Figura 2.22 – Dados experimentais e conversão calculada usando as constantes cinéticas a partir do método de evolução diferencial (Dennis *et al.*, 2008). 38
Figura 2.23 – Evolução da concentração dos componentes envolvidos na etanolise do óleo de girassol ao longo do tempo de reação (Richard *et al.*, 2013). 39
Figura 2.24 – Dados experimentais, conversão calcula utilizando as constantes cinéticas obtidas por Desnis et al. (2008) e conversão calculada usando as constantes cinéticas a partir do método de exame de partículas (Ponte e Naveira-Cotta., 2016). 40
Figura 2.25 – (a) Estrutura de encaixe da placa dos microcanais; (b) a placa com os microcanais; (c) as medições das paredes dos microcanais (Bineli *et al.*, 2010). 43
Figura 3.1 - Esquema do mecanismo da reação de transesterificação. 47
Figura 3.2 - Desenho esquemático das fases álcool e triglicerídeo que escoa no interior do microrreactor em diferentes espessuras de camada. Adaptado de Al-Dhubabian (2005). 47
Figura 3.3 - Perfil de velocidade estratificado em microrretor de placas paralelas. Adaptado de Al – Dhubabian (2005) 52
Figura 3.4. Comparação entre a solução numérica para o modelo simplificado via CIEA (presente trabalho) e a solução disponível na literatura via GITT do problema tridimensional (Pontes *et.al.* 2015), para o perfil da conversão de triglicerídeo para diferentes tempos de residência em um microrreator de secção quadrada de 200x200μm para diferentes temperaturas. 65
Figura 3.5. Comparação entre a solução numérica para o modelo simplificado via CIEA (presente trabalho) e a solução disponível na literatura via GITT do problema tridimensional (Pontes *et.al.* 2015), para o perfil erfil da conversão de triglicerídeo ao

longo do tempo de residência em um microrreator de secção quadrada de 400x400μm para diferentes temperaturas. 70
Figura 4.1. Coeficientes de sensibilidade reduzidos ao longo do tempo residência para as espécies envolvidas na reação de transesterificação: (a) Triglicerídeo; (b) Álcool; (c) Diglicerídeo; (d) Monoglicerídeo; (e) Glicerol; e, (f) Biodiesel..... 92
Figura 4.2– Análise da magnitude do $|\mathbf{J}^T\mathbf{J}|$ para obtenção do conjunto de medidas das concentrações das espécies. 94
Figura 4.3 – Medidas experimentais simuladas das concentrações das espécies (x) e as concentrações das espécies exatas geradas pelo modelo de EDOs simplificado (linas continuas)..... 97
Figura 4.4 – Concentrações das espécies utilizando os valores iniciais dos parâmetros (linhas tracejadas) e as concentrações das espécies exatas geradas pelo modelo de EDOs simplificado (linas continuas) para a verificação dos códigos, via crime inverso. 99
Figura 4.5 – Estados das Cadeias de Markov para os seis parâmetros para a verificação dos códigos, via crime inverso: (a) $\overline{k}_1$; (b) $\overline{k}_2$; (c) $\overline{k}_3$; (d) $\overline{k}_4$; (e) $\overline{k}_5$ e (f) $\overline{k}_6$. 100
Figura 4.6 – Análise da convergência da função objetivo para a verificação do código de estimativa para o caso de crime inverso. 101
Figura 4.7 – Perfis de concentração das espécie estimadas ao longo do tempo de residência para a verificação dos códigos, via crime inverso. 103
Figura 4.8 – Resíduos para a concentração média das espécies estimadas para verificação dos códigos via crime inverso: (a)Triglicerídeo; (b) Diglicerídeo;(c) Monoglicerídeo; e (d) Biodiesel..... 104
Figura 4.9 – Medidas experimentais simuladas das concentrações das espécies (x) e as concentrações das espécies calculadas com os parâmetros exatos geradas pelo modelo 3D desenvolvido por Pontes *et al.* (2015) (curvas continuas). 106
Figura 4.10 – Estados das Cadeias de Markov para os seis parâmetros para o problema inverso sem crime inverso: (a) $\overline{k}_1$; (b) $\overline{k}_2$; (c) $\overline{k}_3$; (d) $\overline{k}_4$; (e) $\overline{k}_5$ e (f) $\overline{k}_6$. ... 107
Figura 4.11 – Convergência da função objetivo no problema inverso sem crime inverso. 108
Figura 4.12 – Perfis de concentração das espécie estimadas ao longo do tempo de residência utilizando o problema inverso sem crime inverso..... 110
Figura 4.13 – Resíduos para a concentração média das espécies estimadas para verificação dos códigos sem crime inverso: (a)Triglicerídeo; (b) Diglicerídeo;(c) Monoglicerídeo; e (d) Biodiesel..... 111

Figura 5.1 – (a) Desenho esquemático do microrreator (base e tampa);..... 114
Figura 5.2 – Microfresadora CNC Minitech Machinery 114
Figura 5.3 – Representação esquemática do processo de microfabricação para o microrreator feito todo em metal (1 – preparação da superfície; 2 – construção da cavidade para controle da camada de estanho; 3 - deposição do estanho sobre a superfície; 4 – gravação dos microcanais na placa da base; 5 – selagem do microdispositivo). 116
Figura 5.4 – Operações de usinagem usadas na fabricação dos microrreatores: (a) Faceamento; (b) desbaste da cavidade para contole da camada de estanho; (c) deposição e espalhamento do estanho; (e) fresamento dos microcanais; (f) selagem do microdispositivo. 119
Figura 5.5 – Etapas da fabricação do dispositivo todo em metal: (a) placa de metal depois do procedimento de faceamento; (b) placa de metal com a cavidade para controle da camada de estanho; (c) a superfície da placa com a camada de estanho; (d) a placa da base com o microcanal usinado sobre a superfície que contem a camada de estanho; e (e) a face externa com os três furos e pinos de comunicação. 120
Figura 5.6 – Desenho esquemático do conjunto experimental utilizada na síntese do biodiesel. 121
Figura 5.7 – Bancada experimental utilizada na síntese do biodiesel. 121
Figura 5.8 – Sistema de aquecimento utilizado no fornecimento de calor à síntese de biodiesel. (a) desenho esquematico das várias camadas que compõem o sistema de aquecimento; (b) foto do sistema de aquecimento - vista superior do lado que contem a resistencia elétrica. 122
Figura 5.9 – (a) Desenho esquemático da montagem do conjunto (microrreator – resistência elétrica –isolante – placa de teflon); (b) Imagem do conjunto fixado a quatro pinças de fixação. 123
Figura 5.10 – Imagem detalhada da localização do microrreator, da resistência elétrica e do recipiente para coletar o produto final da reação de transesterificação imerso em banho água + gelo. 124
Figura 5.11 – Produto final da reação de transesterificação..... 126
Figura 5.12 – Processo de separação do produto final da reação de transesterificação. 126
Figura 5.13 – Lavagens do ésteres etílicos: (a) 1ª Lavagem; (b) 2ª lavagem; (c) 3ª lavagem e (d) 4ª lavagem; 128
Figura 5.14 – CLAE da Thermo Scientific, modelo Ultimate™ 3000..... 129

Figura 5.15 – Cromatograma de uma amostra de biodiesel com os componentes identificados e os grupos correspondentes. 130
Figura 5.16 – Imagens microscópicas de microcanais depois da usinagem; (a) Região do microssistema onde as dimensões foram obtidas; (b) Imagens microscópica da região quadrada indicada em (a); (c) Perfil da profundidade do microcanal dentro da região circular indicada em (b) 139
Figura 5.17 – (a) Imagem externa do dispositivo selado indicando a região onde o dispositivo foi seccionado e as imagens microscópicas foram obtidas; (b) Imagem microscópica da secção transversal. 140
Figura 5.18 – Imagem ampliada do segundo microcanal da Figura 5.17 (b) mostrando o excesso de estanho dentro do microcanal. 141
Figura 5.19 – Imagem detalhada da camada de estanho. 141
Figura 5.20 – Influência da temperatura na produção dos ésteres etílicos para um único microrreator utilizando uma razão molar etanol/óleo de 12/1, concentração de NaOH de 1%wt e tempo de residência de 8,15 minutos 143
Figura 5.21 – Influência da razão molar etanol/óleo na produçãodos ésteres etílicos para um único microrreator utilizando uma temperatura de reação de 54,0ºC, concentração de NaOH de 1%wt e tempo de residência de 7,85 minutos. 144
Figura 5.22 – Influência do tempo de residência na produção de ésteres etílicos para um único microrreator a temperatura ambiente, razão molar etanol/óleo de 12/1 e concentração de NaOH 1,0%wt. 145
Figura 5.23 – Influência do tempo de residência na produção de ésteres etílicos para um único microrreator utilizando uma temperatura 51,9ºC, razão molar etanol/óleo de 20/1 e concentração de NaOH 1,5%wt. 147
Figura 5.24 – Influência da concentração de NaOH na produção de ésteres etílicos em para um único microrreator utilizando a temperatura de 54,9±0,9ºC, uma razão molar etanol/óleo de 12/1, e no tempo de residência de 8,15 minutos..... 148
Figura 6.1 – Desenho esquemático da estrutura do dispositivo mostrando: (a) a estrutura externa do dispositivo e (b) as configurações internas dos microrreatores, dos microtrocadores de calor e as conexões do dispositivo. 151
Figura 6.2 – Desenho esquemático e as dimensões dos microrreatores. 152
Figura 6.3 – Desenho esquemático e as dimensões dos microtrocadores de calor. . 153
Figura 6.4 – Equipamento de fusão seletiva a laser Mlab Cusing R – Adaptado de https://www.concept-laser.de/en/products/machines.html 154
Figura 6.5 – Tela deste software de pré-processamento mostrando que os dispositivos foram fabricados alinhados verticalmente. 155

Figura 6.6 – Processo de impressão dos dispositivos mostrando o pó metálico (mais claro), o ponto de incidência do laser e o material metálico ja fundido (cor mais escura) após a passagem do laser por aquelas partículas metalicas. 155
Figura 6.7 – Dispositivo microfluidico destinado a síntese de biodiesel, contendo os 10 microrreatores e 11 microtrocadores de calor, fabricado em Cromo-Cobalto pela técnica de Fusão Seletiva a Laser em colaboração com o CTI-Campinas/SP. 156
Figura 6.8 – Imagens tomográficas do dispositivo composto por múltiplos microrreatores acoplados a trocadores de calor: (a) Região do dispositivo onde as imagens foram obtidas; (b) Imagem tomográfica da conexões de entradas (região 1 indicada em (a)); (c) Imagem tomográfica dos plenuns de entradas (região 2 indicada em (a)); (d) Imagem tomográfica dos canais de acesso aos microrreatores e microtrocadores de calor (região 3 indicada em (a)); e, (e) Imagem tomográfica dos microcanais que compões todo o sistema (região 4 indicada em (a)) 158
Figura 6.9 – Desenho esquemático do conjunto experimental utilizada na síntese do biodiesel com o dispositivo composto por múltiplos microrreatores e microtrocadores de calor. 159
Figura 6.10 – Bancada experimental na produção do biodiesel com o dispositivo com múltiplos microrreatores e microtrocadores de calor, com detalhe das vistas superior e laterais do dispositivo fixado no isolante, para melhor ilustrar a comunicação dos microcanais com o mundo exterior. 160
Figura 6.11 – Detalhes do dispositivo fixado no isolante, das entradas e saídas dos fluidos e da coleta do produto final da reação em um recipiente imerso no banho água-gelo. 161
Figura 6.12 – (a)Trocador de calor utilizado no sistema de aquecimento da água que fornecerá calor a reação; (b) Parte interna do trocadoe de calor. 162
Figura 6.13 – (a) Desenho esquemático da montagem do conjunto (trocador de calor – resistência elétrica –isolante); (b) Imagem do conjunto fixado por meio de parafusos em uma estrutura de acrílico (trocar pela foto do conjunto atual 162
Figura 6.14 – Conjunto formado pela bomba, inversor e reservatório 163
Figura 6.15 – Perfil da produção de ésteres etílicos ao longo da temperatura de reação para o dispositivo com múltiplos microrreatores utilizando a uma razão molar etanol/óleo de 20/1, concentração de catalisador 1,5wt% e no tempo de residência de 3,88 minutos. 172
Figura 6.16 – Perfil da produção dos ésteres etílicos ao longo tempo de residência residência para o dispositivo com múltiplos microrreatores utilizando a uma razão molar etanol/óleo de 20/1, concentração de catalisador 1,5wt% e uma temperatura de 45,5°C. 173

Figura 6.17 – Desenho esquemático de um sistema de produção de biodiesel contendo 50 microdispositivos composto de múltiplos microrreatores acoplados a microtrocadores de calor. 175
Figura 6.18 – Comparação da produção dos ésteres etílicos ao longo tempo de residência residência dos dispositivos contendo um único microrreator e contendo múltiplos microrreatores usando uma razão molar etanol/óleo de 20/1 e concentração de catalisador 1,5wt%. 176
Figura 7.1 – Perfil do teor dos triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos e ésteres etílicos (biodiesel) ao longo tempo de residência utilizando a temperatura ambiente, razão molar etanol/óleo de 12/1 e concentração de NaOH 0,5%wt para o dispositivo com múltiplos microrreatores acoplados a microtrocadores de calor. 180
Figura 7.2 – Medidas reais das concentrações das espécies e o perfil de concentração das espécies referentes ao estado inicial da cadeia de Markov. 183
Figura 7.3 – Medidas reais das concentrações das espécies e o perfil de concentração das espécies referentes ao estado inicial da cadeia de Markov: (a) Triglicerídeo; (b) Diglicerídeo; (c) Monoglicerídeo; e, (d) Biodiesel 184
Figura 7.4 – Estados das Cadeias de Markov para os seis parâmetros utilizando medidas reais (a) $\overline{k}_1$; (b) $\overline{k}_2$; (c) $\overline{k}_3$; (d) $\overline{k}_4$; (e) $\overline{k}_5$ e (f) $\overline{k}_6$ 185
Figura 7.5 – Convergência da função objetivo no problema inversa com medidas reais. 186
Figura 7.6 – Perfis de concentração das espécie estimadas ao longo do tempo de residência utilizando medidas reais. 187
Figura 7.7 – Perfis de concentração estimado para cada espécie ao longo do tempo de residência utilizando medidas reais: (a) Triglicerídeo; (b) Diglicerídeo; (c) Monoglicerídeo; (d) Biodiesel. 188

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Comparação das plantas de reator batelada e microrreator para a produção de biodiesel. Adaptado de Xie et al. (2012). 3
Tabela 2.1 – Constantes cinéticas para o óleo de soja a 25ºC obtidas pelo método de evolução diferenciada (m^3 mol s^{-1}) (Dennis *et al.*, 2008). 38
Tabela 2.2 – Constantes obtidas pelo método de exame de partículas (m^3 mol s^{-1}) (Pontes e Naveira-Cotta, 2016). 41
Tabela 3.1 – Equações cinéticas para as espécies envolvidas na reação de transesterificação (Noureddini e Zhu, 1997) 50
Tabela 3.2 – Relações cinéticas adimensionais para as espécies na reação de transesterificação (Pontes *et al.*, 2015). 51
Tabela 3.3 – Relações cinéticas adimensionais reformuladas para as espécies na reação de transesterificação 59
Tabela 3.4 – Dados utilizados para simulação concentração das espécies envolvidas na reação de transesterificação obtidos da literatura (Al-Dhubabian 2005; Noureddini e Zhu, 1997). 63
Tabela 3.5 – Comparação dos valores da conversão de triglicerídeo para diferentes tempos de residência e o erro percentual comparado com os valores obtidos por Pontes *et al.* (2015) em um microrreator de secção quadrada de 200x200μm na temperatura de 25ºC. 66
Tabela 3.6 – Comparação dos valores da conversão de triglicerídeo para diferentes tempos de residência e o erro percentual comparado com os valores obtidos por Pontes *et al.* (2015) em um microrreator de secção quadrada de 200x200μm na temperatura de 35ºC. 67
Tabela 3.7 – Comparação dos valores da conversão de triglicerídeo para diferentes tempos de residência e o erro percentual comparado com os valores obtidos por Pontes *et al.* (2015) em um microrreator de secção quadrada de 200x200μm na temperatura de 45ºC. 68
Tabela 3.8 – Comparação dos valores da conversão de triglicerídeo para diferentes tempos de residência e o erro percentual comparado com os valores obtidos por Pontes *et al.* (2015) em um microrreator de secção quadrada de 200x200μm na temperatura de 60ºC. 69
Tabela 3.9 – Comparação dos valores da conversão de triglicerídeo para diferentes tempos de residência e o erro percentual comparado com os valores obtidos por Pontes *et al.* (2015) em um microrreator de secção quadrada de 400x400μm na temperatura de 25ºC. 71

Tabela 3.10 – Comparação dos valores da conversão de triglicerídeo para diferentes tempos de residência e o erro percentual comparado com os valores obtidos por Pontes *et al*. (2015) em um microrreator de secção quadrada de 400x400μm na temperatura de 35ºC. 72
Tabela 3.11 – Comparação dos valores da conversão de triglicerídeo para diferentes tempos de residência e o erro percentual comparado com os valores obtidos por Pontes *et al*. (2015) em um microrreator de secção quadrada de 400x400μm na temperatura de 45ºC. 73
Tabela 3.12 – Comparação dos valores da conversão de triglicerídeo para diferentes tempos de residência e o erro percentual comparado com os valores obtidos por Pontes *et al*. (2015) em um microrreator de secção quadrada de 400x400μm na temperatura de 60ºC. 74
Tabela 4.1 – Comparação das constantes cinéticas na macroescala e na microescala utilizando as rotas etílicas e metílicas a partir de dados da literatura. 76
Tabela 4.2 – Valores dos parâmetros físicos utilizados no problema direto (Al-Dhubabian 2005; Noureddini e Zhu, 1997; Santana et al., 2016a). 89
Tabela 4.3 – Valores exatos das constantes cinéticas e dos seus respectivos expoentes. (Al-Dhubabian 2005) 90
Tabela 4.4 – Casos para cada conjunto de medidas das espécies utilizadas na análise do $|\mathbf{J}^T\mathbf{J}|$ e a magnitude do $|\mathbf{J}^T\mathbf{J}|$ 93
Tabela 4.5 – Re-apresentação da Tabela 4.2 mostrando os valores dos parâmetros físicos utilizados no problema direto (Al-Dhubabian 2005; Noureddini e Zhu, 1997; Santana et al., 2016a) 95
Tabela 4.6 – Desvio padrão das medidas das concentrações das espécies utilizadas nas estimativas dos parâmetros para a verificação dos códigos, via crime inverso. 96
Tabela 4.7 – Medidas simuladas das concentrações de cada espécie, neste caso de verificação do problema inverso com crime inverso na estimativa dos parâmetros. 97
Tabela 4.8 – Valores exatos e valores iniciais dos parâmetros a serem estimados e os respectivos valores das constantes cinéticas para o para a verificação dos códigos, via crime inverso 98
Tabela 4.9 – Médias dos parâmetros estimados, o valor exato dos parâmetros e o erro percentual para a verificação dos códigos, via crime inverso. 102
Tabela 4.10 – Médias das constantes cinéticas obtidas através dos parâmetros estimados, o valor exato das constantes cinéticas e o erro percentual para a verificação dos códigos, via crime inverso 102
Tabela 4.11 – Devio padrão das medidas de concentrações das espécies utilizadas nas estimativas dos parâmetros para a verificação dos códigos sem crime inverso. 105

Tabela 4.12 – Medidas simuladas das concentrações de cada espécie, neste caso de verificação do problema inverso sem crime inverso na estimativa dos parâmetros... 106
Tabela 4.13 – Médias dos parâmetros estimados, o valor exato dos parâmetros e o erro percentual para o problema inverso sem o crime inverso. 109
Tabela 4.14 – Médias das constantes cinéticas obtidas através dos parâmetros estimados, o valor exato das constantes cinéticas e o erro percentual para a verificação dos códigos, sem crime inverso 109
Tabela 5.1 – Momenclatura, notação e número de ligações duplas (N.L.D.) dos componentes do cromatograma mostrado na Figura 5.15. 131
Tabela 5.2 – Casos Experimentais para a análise do efeito da temperatura na síntese do biodiesel para um único microrreator utilizando uma razão molar etanol/óleo de 12/1, concentração de NaOH de 1%wt e tempo de residência de 8,15 minutos 134
Tabela 5.3 – Casos Experimentais para a análise da razão molar etanol/óleo para um único microrreator utilizando uma temperatura de reação de 54,0ºC, concentração de NaOH de 1%wt e tempo de residência de 7,85 minutos 135
Tabela 5.4 – Casos Experimentais para análise do tempo de residência para um único microrreator utilizando a primeira configuração: Temperatura ambiente, razão molar etanol/óleo de 12/1 e concentração de NaOH 1,0%wt. 136
Tabela 5.5 – Casos Experimentais para análise do tempo de residência para um único microrreator utilizando a segunda configuração: Temperatura 51,9ºC, razão molar etanol/óleo de 20/1 e concentração de NaOH 1,5%wt; 136
Tabela 5.6 – Casos Experimentais para análise da concentração de NaOH para um único microrreator utilizando a temperatura de 54,9ºC, uma razão molar etanol/óleo de 12/1, e no tempo de residência de 8,15 minutos. 137
Tabela 5.7 – Número de Reynolds baseados nas vazões volumétricas do óleo de soja e do etanol para os experimentos realizados a temperatura ambiente e a uma razão molar etanol/óleo de 12/1. 138
Tabela 5.8 – Produção de Ésteres Etílicos em relação a variação da temperatura de reação para um único microrreator utilizando uma razão molar etanol/óleo de 12/1, concentração de NaOH de 1%wt e tempo de residência de 8,15 minutos. 142
Tabela 5.9 – Produção de Ésteres etílicos e conversão de triglicerídeos em relação a razão molar etanol/óleo óleo para um único microrreator utilizando uma temperatura de reação de 54,0ºC, concentração de NaOH de 1%wt e tempo de residência de 7,85 minutos 143
Tabela 5.10 – Rendimentos de Ésteres Etílicos e conversão de triglicerídeos na análise do tempo de residência para um único microrreator a temperatura ambiente, razão molar etanol/óleo de 12/1 e concentração de NaOH 1,0%wt. 145

Tabela 5.11 – Valores da produção de ésteres etílicos e da conversão de triglicerídeos para análise do tempo de residência para um único microrreator utilizando uma temperatura 51,9ºC, razão molar etanol/óleo de 20/1 e concentração de NaOH 1,5%wt. 146
Tabela 5.12 – Produção de Ésteres etílicos e conversão de triglicerídeos em relação a concentração de NaOH para um único microrreator utilizando a temperatura de 54,9±0,9ºC, uma razão molar etanol/óleo de 12/1, e no tempo de residência de 8,15 minutos 148
Tabela 6.1 – Massa molar e massa específica das espécies. 167
Tabela 6.2 – Casos Experimentais para a análise do efeito da temperatura na produção de biodiesel no dispositivo com múltiplos microrreatores utilizando a uma razão molar etanol/óleo de 20/1, concentração de catalisador 1,5wt% e no tempo de residência de 3,88 minutos. 169
Tabela 6.3 – Casos Experimentais para análise do tempo de residência na produção de biodiesel no dispositivo com múltiplos microrreatores utilizando a uma razão molar etanol/óleo de 20/1, concentração de catalisador 1,5wt% e uma temperatura de 45,5℃. 170
Tabela 6.4 – Casos experimentais para obtenção da produção de biodiesel em tempos de residência menores que 1 minuto no dispositivo com múltiplos microrreatores utilizando a uma razão molar etanol/óleo de 20/1ve concentração de catalisador 1,5wt%. 170
Tabela 6.5 – Produção de Ésteres Etílicos em relação a temperatura para o dispositivo com múltiplos microrreatores utilizando a uma razão molar etanol/óleo de 20/1, concentração de catalisador 1,5wt% e no tempo de residência de 3,88 minutos. 171
Tabela 6.6 – Produção de ésteres etílicos em relação ao tempo de residência para o dispositivo com múltiplos microrreatores utilizando a uma razão molar etanol/óleo de 20/1, concentração de catalisador 1,5wt% e uma temperatura de 45,5℃. 173
Tabela 6.7 – Produção de ésteres etílicos para tempos de residência menores que 1 minuto no dispositivo com múltiplos microrreatores utilizando a uma razão molar etanol/óleo de 20/1 e concentração de catalisador 1,5wt%. 174
Tabela 7.1 – Casos Experimentais para baixas taxas de conversões de biodiesel a temperatura ambiente, razão molar etanol/óleo de 12/1 e concentração de NaOH 0,5%wt. 178
Tabela 7.2 – Teores em %m/m do triglicerídeo, do diglicerídeo, do monoglicerído e dos esteres etílicos (biodiesel) em relação ao tempo de residência utilizando a temperatura ambiente, razão molar etanol/óleo de 20/1 e concentração de NaOH 1,5%wt para o dispositivo com múltiplos microrreatores acoplados a microtrocadores de calor. 179

Tabela 7.3 – Valores para as concentrações molares nas suas formas dimensional *C* (mol/m³) e adimensional *F*, obtidas utilizando, razão molar etanol/óleo de 12/1 e concentração de NaOH 0,5%wt para o dispositivo com múltiplos microrreatores acoplados a microtrocadores de calor. 181
Tabela 7.4 – Valores dos parâmetros físicos utilizados no problema direto (Al-Dhubabian, 2005; Santana *et al.*, 2016a)..... 182
Tabela 7.5 – Devio padrão das medidas reais de concentrações das espécies utilizadas nas estimativas dos parâmetros..... 182
Tabela 7.6 – Médias dos parâmetros estimados com medidas reais. 186
Tabela 7.7 – Médias das constantes cinéticas obtidas a partir dos parâmetros estimados, apresentados na Tabela 7.7 com medidas reais..... 187
Tabela 7.8 – Medidas experimentais reais da concentração adimensional do biodiesel, a concentração adimensional do biodiesel obtida com as médias dos parâmetros estimados e o erro percentual para a validação das estimativas 189

NOMENCLATURA

Abreviaturas

AISI	American Iron and Steel Institute
B	Biodiesel
CAD	Desenho auxiliado por computador
CIEA	Técnica das Equações Integrais Acopladas
CITT	Técnica da Transformação Integral Clássica
CNC	Comando Numérico Computadorizado
DE	Evolução Diferencial
DG	Diglicerídeos
DMLS	Direct metal laser sintering
EDO	Equações Diferenciais Ordinárias
GITT	Técnica da Transformação Integral Generalizada
GL	Glicerol
KOH	Hidróxido de Potássio
LABCOM	Laboratório de Combustíveis e Derivados de Petróleo
MCMC	Monte Carlo via Cadeia de Markov
MG	Monoglicerídeos
NaOH	Hidróxido de Sódio
NDL	Número de Ligações Duplas
OGR	Óleos e Gorduras Residuais
PDMS	Polidimetilsiloxano
pH	Potencial de Hidrogênio
PTFE	Politetrafluoretileno
SLM	Selective Laser Melting
SPQ	Programação quadrática sequencial
TG	Triglicerídeos

Símbolos

A	Área de cada componente presente na amostra de biodiesel [m^2]
Ac	Área corrigida de cada componente presente na amostra de biodiesel [m^2]
C	Concentração dimensional das espécies [mol/m^3]
d	Densidade [kg/ m^3]
D	Coeficiente de difusão [m^2/s]
E	Energia de ativação [cal/mol]
EE	Éster Etílico
F	Concentração Adimensional
g	Equação cinética para as espécies
G	Equação cinética adimensionalizada para as espécies
H	Altura do microrreator [m] ou aproximação de Hermite
I	Número total de medidas
J	Coeficientes de Sensibilidade
L	Comprimento do Microcanal [m]
k	Constante cinética [$mol/(m^3.s)$]
$\bar{k}$	Expoente da constante cinética
M	Massa [kg]
MM	Massa molar [g/mol]
N_p	Número de parâmetro
P	Pressão [Pa]
P	Vetor de parâmetro
Q	Vazão volumétrica [m^3/s]
r	Variável Randômica
R	Constante dos gases ideiais na equação de Arrhenius [cal/(mol.K)]
tr	Tempo de residência [min]
T	Temperatura [ºC ou K]
u	Velocidade [m/s]

U	Velocidade Adimensional
V	Volume [m^3]
Y	Vetor de Medidas
w	Largura do microrreator [m] ou passo de procura
W	Matriz de covariância das medidas
x,y,z	Variáveis espaciais
X, Y, Z	Variáveis espaciais adimensionais

Letras gregas

α	Coeficiente pré-exponencial
σ	Desvio Padrão
ρ	Massa específica [kg/m^3]
μ	viscosidade dinâmica [Pa.s]
ε	perturbação dos parâmetros

Subscritos e superescritos

A	Álcool
B	Biodiesel
DG	Diglicerídeo
GL	Glicerol
med	Medidas
MG	Monoglicerídeo
p	Parâmetro
s	espécie
T	Transposta
TG	Triglicerídeo

— Media decorrente da aplicação de Lumped

CAPÍTULO 1 - **INTRODUÇÃO**

Neste capítulo introdutório serão apresentadas as razões que motivaram o estudo da produção de biodiesel utilizando a tecnologia dos microrreatores com aproveitamento de calor rejeitado. Neste capítulo também serão mostrados os objetivos e as contribuição desta tese, além de sua estrutura textual.

1.1 MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

O aumento do custo do petróleo, a redução das reservas de petróleo e o aumento das preocupações ambientais gerados principalmente pela poluição provocada pela combustão de combustíveis fósseis, motivam o desenvolvimento de fontes alternativas de combustíveis, como o biodiesel (Dennis *et al.*, 2008; Sun *et al.*, 2010; Leung *et al.*, 2010). O biodiesel, que é produzido a partir de óleos vegetais e gordura animal, é biodegradável, atóxico e possui baixos perfis de emissão de carbono, enxofre, material particulado e hidrocarbonetos não queimados, o que o torna ambientalmente mais amigável que o diesel produzido a partir do petróleo (Meher *et al.*, 2006; Dennis *et al.*, 2008; Xie *et al.*, 2012).

O biodiesel é comumente produzido por meio da reação de transesterificação de óleos vegetais, óleos de fritura, ou gordura animal com álcools de cadeia curta, tais como metanol ou etanol, na presença de um catalisador (Sun *et al.*, 2008).

Normalmente, o biodiesel é produzido em reatores convencionais à batelada e o processo de transesterificação nesses reatores utiliza tempos de residência elevados (de uma hora a várias horas) e altas temperaturas (Demirbas, 2008; Wen *et al*, 2009; Charoenwat e Dennis, 2009). Devido aos altos tempos de residência, muitos pesquisadores vêm estudando maneiras de reduzir esse tempo de reação para

promover a eficiência da produção de biodiesel (Pengmei *et al.,*2010; Falahati e Tremblay*,* 2012; Rahimi *et al.,* 2014).

Diversos tipos de reatores estão sendo desenvolvidos com o objetivo de melhorar a eficiência da produção de biodiesel. Dentre esses reatores podemos destacar os reatores baseados em microcanais, também chamados de microrreatores. Esses microrreatores podem alcançar rápidas taxas de reação por apresentarem uma razão área superficial/volume elevada, que melhora a transferência de calor e massa, e uma curta distância de difusão (Kobayashi *et al.,* 2006; Hessel *et al.,* 2005; Lee *et al.,* 2011; Xie *et al.,* 2012). Esses microdispositivos tem apresentado um elevado rendimento da produção de biodiesel em baixos tempos de residência (Salic e Zelic, 2011; Xie *et al.,* 2012). Vale ressaltar que embora a quantidade de biodiesel produzido por um único microrreator não seja substancial, uma vantagem destes microdispositivos é a fácil possibilidade de escalonamento da produção, com o uso em paralelo de um número maior de microrreatores. Enquanto que o escalonamento através do aumento do tamanho dos reatores convencionais requereria um aumento do tamanho de cada unidade de reator, por vezes difícil, caro e demorado. Além disso, o escalonamento da produção utilizando microrreatores permite a construção de uma unidade de produção de biocombustível portátil, e dessa forma, torna possível a geração de energia em locais remotos e de difícil acesso. A Tabela 1.1 apresenta algumas das principais vantagens da produção de biodiesel em microrreatores, como a grande redução de volume do reator combinda com aumento da produtividade e ainda permitindo uma redução da energia demandada quando comparada com a produção de biodiesel em batelada tradicional, reportada e adaptada do trabalho de Xie et al. (2012).

Tabela 1.1 – Comparação das plantas de reator batelada e microrreator para a produção de biodiesel. Adaptado de Xie et al. (2012).

Produção de biodiesel	**Planta batelada**	**Planta microrreatores**	**Comentários**
Capacidade da planta (tons/ano)	20000	20000	
Volume do reator (m^3)	10	$2,4x10^{-3}$	4167 x menor
Relação área superficial/volume (m^2/m^3)	14,9	$2,5x10^4$	1678 x maior
Produtividade ($kg/h/m^3$)	250	$10,4x10^5$	4167 x maior
Energia demandada (kJ/kg)	7,1	0,4	18 x menor
Coeficiente de transferência de massa K_1 a (s^{-1})	10^{-2} – 10	$2,86 \times 10^6$	4554 x maior
Coeficiente de transferência de calor (kJ/m^3)	628	$2,86 \times 10^6$	4554 x maior
Eficiência da mistura (Re)	$7x10^5$	10	$7x10^4$ x maior

Neste contexto, vários estudos vêm sendo desenvolvidos para analisar os principais parâmetros envolvidos na reação do biodiesel em microrreatores como as dimensões do microcanal, o tempo de residência, a temperatura de reação, a concentração de catalisador, razão molar álcool/óleo e o mecanismo de mistura (Sun *et al.*, 2008; Charoenwt e Dennis, 2009; Sun *et al.*, 2010; Martinez Arias *et al.*, 2012; Rahimi *et al.*, 2014; Shaaban *et al.*, 2015).

O estudo teórico dos mecanismos de reação envolvidos na síntese de biodiesel em microrreatores, por meio de modelos matemáticos é fundamental para uma melhor compreensão e consequente determinação de parâmetros adequados para projeto, além de possibilitar a obtenção prévia das condições adequadas para otimizar a produção de biodiesel e consequentemente maximizar a eficiência de produção. Neste sentido vários estudos estão sendo desenvolvidos para analisar os mecanismos de reação e os principais parâmetros envolvidos na reação do biodiesel em

microrreatores através da modelagem e simulação das equações de transferência de massa (Al-Dhubabian, 2005; Dennis *et al.*, 2008; Chen e Naveira-Cotta, 2015; Pontes *et al.*, 2015; Pontes *et al.*, 2016; Pontes *et al.*, 2017).

Dentro dos modelos matemáticos, a determinação das constantes cinéticas são bastante importante e normalmente essas constantes cinéticas são determinados inversamente ajustando os parâmetros para que o modelo matemático corresponda aos dados de referência, que podem vir de medidas experimentais (Dennis et al., 2008; Noureddini e Zhu, 1997).

Diante do que foi exposto, o presente trabalho pretende contribuir em cinco diferentes frentes: i) na reformulação do modelo matemático da transferência de massa não linear de modo a permitir uma analise teórica com custos computacionais reduzidos, ii) na proposição de microrreatores acoplados a microtrocadores de calor de modo a permitir a utilização de calor rejeitado em um processo secundário para o aumento da temperatura de reação e consequementemente aumento nas taxas de conversão do triglicerideo em biodiesel, iii) na fabricação de múltiplos microrreatores e microtrocadores de calor em um único substrato de modo a diminuir a resistência térmica de contato e usando para isso a técnica de manufatura aditiva em materiais metálicos, iv) na apresentação de resultados experimentais de altas taxas de conversão do triglicerideo em biodiesel, para baixíssimos tempos de residência, 34,9s, em microrreatores baseada na rota etílica e em modo continuo, bem como v) na proposição do uso de dados experimentais reais com baixas taxas de conversão, de modo a maximizar a presença das espécieis intermediárias, aumentando assim a sensibilidade do problema aos parâmetros e permitindo assim a estimativa simultânea das constantes cinéticas da presente reação de transesterificação, usando para isso a inferência baysiana através do Método de Monte Carlos via Cadeia de Markov.

Neste sentido, um sistema de Equações Diferenciais Ordinárias (EDO's) de primeira ordem e não linear para resolver o problema direto de transferência de massa foi reformulado por meio da aplicação da Técnica das Equações Integrais Acopladas

(CIEA) a partir um modelo matemático trimensional, não-linear e difusivo-convectivo-reativo que descreve o comportamento físico-quimico das espécies envolvidas na síntese de biodiesel descrito por Pontes *et al*. (2015).

Dois dispositivos foram construídos, sendo um composto por apenas um único microrreator e o outro composto por 10 microrreatores, ambos baseados em microcanais e feitos em metal por meio das técnicas de microfreasamento e da manufatura aditiva (impressão 3D), respectivamente. Em ambos dispositivos foram avaliados os principais parâmetros envolvidos na reação do biodiesel com o objetivo de obter a máxima eficiência da produção de biodiesel em tempos de residência curtos.

A síntese de biodiesel foi realizada utilizando o etanol como álcool, uma vez que, o Brasil possui uma posição de destaque no cenário mundial devido ao grande potencial de produção de etanol e utilizando um fluxo de calor para aquecimento da reação a partir de calor rejeitado de uma algum processo secundário onde a rejeição de calor é elevada, como por exemplo, do resfriamento de células fotovoitáicas de alta concentração.

As constantes cinéticas foram estimadas com o método de Monte Carlo via Cadeia de Markov (MCMC) utilizando dados experimentais reais com baixas taxas de conversão, onde a presença das espécieis intermediárias é mais significativa, e consequentemente aumenta a sensibilidade dos parâmetros e permite assim a estimativa simultânea das constantes cinéticas.

1.2 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

No Capítulo 2 é apresentada uma revisão da literatura que reportam os principais conceitos que envolvem o processo de produção de biodiesel a partir do etanol e os principais trabalhos que reportam a produção de biodiesel a partir do etanol em

batelada, a produção de biodiesel em microrreatores, a modelagem e a simulação das equações de transferência de massa envolvidas na síntese do biodiesel, a estimativa dos parâmetros envolvidos nos modelos matemáticos da síntese de biodiesel e, por fim, os dipositivos microfluidos fabricados pela técnica da impressão 3D.

No Capítulo 3 é apresentado o modelo matemático proposto para o problema aqui estudado bem como a metodologia de solução do problema. Neste capítulo também serão apresentados os resultados referentes ao modelo matemático obtidos pela técnica CIEA comparado com o modelo tridimensional proposto por Pontes *et al.*, (2015).

No Capítulo 4 será mostrada a técnica de problemas inversos utilizada neste trabalho que é o método de Monte Carlo via Cadeia de Markov, bem como as estimativas das constantes cinéticas utilizando dados experimentais simulados.

No Capítulo 5 é apresentada a configuração experimental referente à produção do biodiesel em apenas um único microrreator, bem como os resultados que mostram a qualidade da fabricação do microrreator e a eficiência da produção de biodiesel.

No Capítulo 6 é apresentada a configuração experimental referente à produção do biodiesel utilizando múltiplos microrreatores e calor rejeitado para o aquecimento da reação e os resultados que mostram a eficiência da produção de biodiesel neste reator.

No capítulo 7 são apresentados os resultados das estimativas das constantes cinéticas utilizando dados experimentais reais.

No capítulo 8 são apresentadas conclusões e propostas para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2 - **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

O biodiesel é definido quimicamente como sendo um mono-alquil éster de ácidos graxos de cadeia longa derivado de fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais (Xie *et al.*, 2012; Meher *et al.*, 2006). Dentre as principais matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel, destacam-se o sebo bovino e as oleaginosas: soja, algodão, amendoim, dendê, girassol, mamona, pinhão manso e canola (Galante, 2012).

O biodiesel pode ser produzido através de diversos processos, tais como: microemulsões, craqueamento térmico ou pirólise e reações de esterificação e transesterificação. A reação de transesterificação é o processo mais comumente usado na produção de biodiesel (Martinez Arias *et al.* 2012; Meher *et al.*, 2006; Kumar *et al.*, 2010). Nesta reação, os triglicerídeos, principais componentes dos óleos vegetais, reagem com o álcool para produzir mono-alquil éster e glicerol (Kumar *et al.*, 2010). A reação de transesterificação é uma reação endotérmica e reversível que ocorre em três passos consecutivos. No primeiro passo diglicerídeo (DG) são obtidos a partir da reação do álcool (A) com os triglicerídeos (TG), no segundo passo, monoglicerídeos (MG) são produzidos a partir da reação do álcool com os diglicerídeos e, no último passo, glicerol (GL) é obtido a partir da reação do álcool com os monoglicerídeos. Em todos os passos da reação ésteres etílicos de ácidos graxos são obtidos se o álcool utilizado for o etanol ou ésteres metílicos de ácidos graxos são obtidos se o álcool utilizado for o metanol (Richard *et al.*, 2013; Schwarz *et al.*, 2013). Os ésteres de ácidos graxos representam o biodiesel (B) e no Brasil, a quantidade mínima de biodiesel aceita pela ANP é de 96.5%, ou seja, o produto final da reação precisa ter no mínimo 96.5% de ésteres. A Figura 2.1 mostra a reação global de transesterificação, onde o triglicerídeo reage com o álcool para produzir éster e glicerol e a Figura 2.2 mostra a mesma reação global apresentada na Fig. 2.1 mas detalhando o desdobramento desta reação global nos três passos intermediarios da reação de

transesterificação, o que permite a visualização do aparecemento dos glicerídeos intermediários, onde k_i são as constantes cinéticas.

$$\text{Triglicerídeo} + 3\ \text{Álcool} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \text{Glicerol} + 3\ \text{Éster}$$

Figura 2.1 - Esquema da reação global de transesterificação.

$$\text{Triglicerídeo} + \text{Álcool} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \text{Diglicerídeo} + \text{Éster}$$

$$\text{Diglicerídeo} + \text{Álcool} \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} \text{Monoglicerídeo} + \text{Éster}$$

$$\text{Monoglicerídeo} + \text{Álcool} \underset{k_6}{\overset{k_5}{\rightleftharpoons}} \text{Glicerol} + \text{Éster}$$

Figura 2.2 - Esquema dos três passos consecutivos da reação de transesterificação.

A cinética da reação de transesterificação pode ser descrita por meio de modelos matemáticos que são ferramentas úteis na otimização do processo de síntese de biodiesel (Santana e Taranto, 2014). Baseado na reação global de transesterificação (Figura 2.1), onde as etapas intermediárias não são levadas em consideração, e considerando que próximo ao equilíbrio, a cinética da reação pode ser representada por reações de segunda ordem, a taxa de reação do triglicerídeo é descrita de acordo com a equação (2.1) Marjanovic *et al.*, (2010).

$$\frac{dC_{TG}}{dt} = -k_1 C_{TG} C_A + k_2 C_{GL} C_B \tag{2.1}$$

onde C é a concentração das espécies, k_1 e k_2 são as constantes cinéticas para as reações direta e reversa, respectivamente.

Considerando os três passos da reação de transesterificação (Figura 2.2) e reações de segunda ordem é possível obter a taxa de reação para cada espécie presente na síntese do biodiosel, que são descritas através das equações (2.2 a-f) (Al-Dhubabian, 2005).

$$\frac{dC_{TG}}{dt} = -k_1 C_{TG} C_A + k_2 C_{DG} C_B \tag{2.2a}$$

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_{TG} C_A + k_2 C_{DG} C_B - k_3 C_A C_{DG} + k_4 C_{MG} C_B - k_5 C_A C_{MG} + k_6 C_{GL} C_B \tag{2.2b}$$

$$\frac{dC_{DG}}{dt} = +k_1 C_{TG} C_A - k_2 C_{DG} C_B - k_3 C_A C_{DG} + k_4 C_{MG} C_B \tag{2.2c}$$

$$\frac{dC_{MG}}{dt} = +k_3 C_A C_{DG} - k_4 C_{MG} C_B - k_5 C_A C_{MG} + k_6 C_{GL} C_B \tag{2.2d}$$

$$\frac{dC_B}{dt} = +k_1 C_{TG} C_A - k_2 C_{DG} C_B + k_3 C_A C_{DG} - k_4 C_{MG} C_B + k_5 C_A C_{MG} - k_6 C_{GL} C_B \tag{2.2e}$$

$$\frac{dC_{GL}}{dt} = +k_5 C_A C_{MG} - k_6 C_{GL} C_B \tag{2.2f}$$

Outra hipótese que poderia ser levada em consideração é considerar que a reação de transesterificação é uma reação irreversível de segunda ordem no início do processo e com o excesso de álcool e a baixa concentração de produtos, ou seja pode-se considerar que as reações reversas são insignificantes (Santana *et al.*, 2016a). Dessa forma, a reação de transesterificação na forma global e com os três passos consecutivos no sentido direto da reação pode ser representada por meio das Figuras 2.3 e 2.4, respectivamente.

$$\text{Triglicerídeo} + 3\ \text{Álcool} \xrightarrow{k} \text{Glicerol} + 3\ \text{Éster}$$

Figura 2.3 - Esquema da reação global de transesterificação apenas com sentido direto da reação.

$$\text{Triglicerídeo} + \text{Álcool} \xrightarrow{k_1} \text{Diglicerídeo} + \text{Éster}$$
$$\text{Diglicerídeo} + \text{Álcool} \xrightarrow{k_2} \text{Monoglicerídeo} + \text{Éster}$$
$$\text{Monoglicerídeo} + \text{Álcool} \xrightarrow{k_3} \text{Glicerol} + \text{Éster}$$

Figura 2.4 - Esquema dos três passos consecutivos da reação de transesterificação apenas com sentido direto da reação.

Os modelos cinéticos considerando a reação global de transesterificação e com os três passos consecutivos considerando apenas o sentido direto da reação pode ser representada por meio das equações (2.3) e (2.4a-f), respectivamente.

$$\frac{dC_{TG}}{dt} = -k_1 C_{TG} C_A \tag{2.3}$$

$$\frac{dC_{TG}}{dt} = -k_1 C_{TG} C_A \tag{2.4a}$$

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_{TG} C_A - k_2 C_A C_{DG} - k_3 C_A C_{MG} \tag{2.4b}$$

$$\frac{dC_{DG}}{dt} = +k_1 C_{TG} C_A - k_2 C_A C_{DG} \tag{2.4c}$$

$$\frac{dC_{MG}}{dt} = k_2 C_A C_{DG} - k_3 C_A C_{MG} \tag{2.4d}$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_{TG} C_A + k_2 C_A C_{DG} + k_3 C_A C_{MG} \tag{2.4e}$$

$$\frac{dC_{GL}}{dt} = k_3 C_A C_{MG} \tag{2.4f}$$

Os álcoois que são usados com mais frequência no processo de transesterificação são o metanol e o etanol devido ao seu baixo custo e suas propriedades físicas e químicas (Ma e Hanna, 1999). O metanol é usualmente produzido a partir de materiais petroquímicos, enquanto que o etanol é produzido a partir da biomassa (Schwarz *et al.*, 2013). Dessa forma, o biodiesel produzido a partir do etanol é completamente proveniente de fontes renováveis (Moser, 2009; Martinez Arias *et al.*, 2012; Schwarz *et al.*, 2013). Além disso, o Brasil é um dos maiores produtores de etanol no mundo (Stamenković *et al.*, 2011). Devido a essas características mencionadas o álcool utilizado no presente trabalho foi o etanol.

Geralmente, o biodiesel pode ser produzido por três tipos de catalisadores: básicos, ácidos e enzimáticos (Leung *et. al*, 2010). Os catalisadores básicos

homogêneos, tais como o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH), são mais usados na produção do biodiesel porque a reação de transesterificação é geralmente mais rápida, menos cara, e mais completa com esses materiais que com os catalisadores ácidos como o ácido sulfúrico, o ácido fosfórico e o ácido hidroclorídrico (Boocock *et al.*, 1996; Moser, 2009). Os catalisadores enzimáticos podem evitar a formação de sabão e o processo de purificação é simples de realizar, entretanto, esses tipos de catalisadores são menos utilizados comercialmente devido aos tempos de reação mais longos e ao custo mais alto (Leung *et. al*, 2010).

Um dos fatores que influencia a síntese de biodiesel é o tempo de residência que é uma relação do volume do reator pela vazão volumétrica de alimentação do fluido e pode ser entendido como o tempo em que os elementos de fluido permanecem no reator em condições reacionais. Assim, espera-se que quanto maior o tempo de residência, maior seja a taxa de conversão de triglicerídeo até que se atinja o equilíbrio da reação (Meher *et al.*, 2006).

2.1 PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR MEIO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO VIA ROTA ETÍLICA

O biodiesel produzido a partir do etanol produzido em reatores em batelada foi estudado por alguns autores (Tippayawong *et al.*, 2005; Encinar *et al.*, 2007; Lopes, 2008; Marjanović *et al.*, 2010; Pighinelli, 2010; Silva Filho, 2010).

Tippayawong *et al.* (2005) estudou a produção de ésteres etílicos usado como biodiesel a partir da transesterificação do óleo de soja com o etanol utilizando o NaOH como catalisador. O biodiesel foi produzido em um reator de escala laboratorial composto por um frasco de vidro de 1000 cm^3, que foi aquecido e agitado por uma combinação de placa quente e agitador magnético. A razão molar álcool/óleo, a temperatura de reação e a quantidade de catalisador foram analisadas. Os

experimentos foram conduzidos em um reator com agitação constante em um tempo de reação de 2 horas. A condição ótima da produção dos ésteres etílicos foi para um razão molar álcool/óleo 10,5/1, temperatura de 70ºC e a concentração de catalisador de 1,0%wt, que correspondeu a uma produção de biodiesel de 93 %.

Encinar *et al*. (2007) estudou a transesterificação de óleo de fritura com o etanol com o objetivo de caracterizar os ésteres etílicos para o uso como biodiesel em motores de ignição por compressão. Neste trabalho a reação de transesterificação foi feita em um reator esférico de 1000 mL composto por um termostato, agitação mecânica, saída de amostragem e sistemas de condensação. Foram analisados neste trabalho a razão molar etanol/óleo, concentração de catalisador, temperatura de reação e o tipo de catalisador. O biodiesel com as melhores propriedades obtidos neste trabalho usou uma razão molar etanol/óleo de 12/1, hidróxido de potássio como catalisador (1%wt), a temperatura de 78ºC e obteve uma produção de ésteres etílicos de 74,2%.

Lopes (2008) avaliou o processo de produção do biodiesel etílico do óleo de soja, utilizando o hidróxido de sódio como catalisador, em uma planta piloto composta por um reator de vidro de 3 litros que possui agitação mecânica e o controle de temperatura é feito por meio de um banho termostatizado. A autora avaliou a temperatura de reação (30 - 70ºC); a concentração de catalisador (0,5 - 1,5%); o tempo de reação (0,5 – 2 horas); velocidade de agitação (150 – 350 rpm); a razão molar etanol/óleo de seja (4:1-10:1) e, a temperatura (30 - 70ºC) e o pH da água lavagem (2-5). Com a temperatura de 30ºC, razão molar de 1/10, concentração de catalisador de 0,5%, velocidade de rotação 350 rpm e com tempo de reação de 2 horas obteve uma conversão de 100% de ésteres etílicos.

Marjanović *et al*. (2010) estudou diferentes condições de reação no processo cinético da etanólise, que é a reação de transesterificação utilizando o álcool etílico, do óleo de girassol usando NaOH como catalisador nas temperaturas entre 25 ºC e 75ºC. Os autores propuseram um modelo cinético simples, baseado na reação global de

transesterificação (Figura 2.2), consistindo de uma reação de segunda ordem irreversível seguido por uma reação de segunda ordem reversível perto do equilíbrio da reação de etanólise (equação (2.1)), para a simulação da conversão de triglicérideos e a formação dos ésteres etílicos de ácido graxo e obtiveram uma boa concordância com os dados experimentais. Os experimentos deste trabalho foram conduzidos em reator equipado com agitador de pá de duas lâminas.

Pighinelli (2010) avaliou o biodiesel em rota etílica a partir de quatro matérias-primas (óleo de amendoin, algodão, girassol e soja). Primeiramente avaliou-se o processo de prensagem para extração de oléo de amendoin em casca, algodão com línter e girassol. Depois avaliou a influência da razão molar etanol/óleo e da concentração de catalisador metilato de sódio na produção do biodiesel bruto obtido a partir da reação de transesterificação. O biodiesel bruto de amendoim obteve a maior produção (96,82%) para razão de molar de 9/1 e 3%wt de catalisador, o biodiesel de girassol obteve a produção máxima de 98,39% em biodiesel bruto para razão molar de 9/1 e 3%wt de catalisador, o óleo de soja alcançou uma produção máxima em biodiesel bruto de 97,08% para a razão molar de 15/1 e 3%wt de catalisador e a produção de biodiesel de algodão foi prejuducada pela alta acidez do óleo que inviabilizou a reação química.

Silva Filho (2010) realizou a produção de biodiesel etílico de óleos e gorduras residuais (OGR) em uma bancada laboratorial com a finalidade otimizar as condições reacionais como a porcentagem de catalisador, a temperatura e o tempo de reação, que depois foram empregadas na produção de biodiesel etílico em um reator simplificado com capacidade de 56 litros construído neste trabalho. O melhor desempenho reacional em escala de bancada utilizou-se uma porcentagem de catalisador KOH de 0,8%wt, uma temperatura de 50ºC e um tempo de 60min, onde obteve-se uma conversão de 89%. No reator simplificado, mesmo com as condições otimizadas em laboratório, não se conseguiu obter a separação das fases (ésteres e glicerol).

2.2 PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM MICRORREATORES

O biodiesel é comumente produzido em reatores de batelada em tempos de residência que podem demorar de 1 hora a várias horas (Charoenwt e Dennis, 2009; Wen *et al.*, 2009; Yu *et al.*, 2010; Rahimi *et al.*, 2014).

Os microrreatores podem alcançar altas taxas de reação por possuírem alta razão superfície/volume, curta distância de difusão, rápida e eficiente dissipação de calor e transferência de massa (Wen *et al.*, 2009; Yu *et al.*, 2010; Xie *et al.*, 2012;), o que leva a um aumento na eficiência da reação e consequentemente diminui os tempos de reação.

As principais vantagens da produção de biodiesel em microrreatores em relação aos reatores em batelada são:

- Produção de biodiesel em fluxo contínuo;
- Aumento da eficiência da síntese de biodiesel em baixos tempos de residência, uma vez que, os microrreatores apresentam alta razão superfície/volume, curta distância de difusão, rápida e eficiente dissipação de calor e transferência de massa;
- Ocupam menos espaços, usam menos materiais e consomem menos energia na síntese de biodiesel;
- Fácil possibilidade de escalonamento da produção, com o uso em paralelo de um número maior de microrreatores;
- Possibilidade de construção de uma planta de produção de biocombustível de menor tamanho, o que permite a portabilidade da produção de biodiesel, e dessa forma, torna possível a geração de energia em locais remotos e de difícil acesso.

2.2.1 Rota Metílica

Sun *et al*. (2008) realizaram a síntese de biodiesel utilizando os óleos de canola não refinado e de semente de algodão, o metanol e o KOH em microrreatores capilares de aço inoxidável com diâmetros internos de 0,25 e 0,53 mm imersos em um banho de água para controlar a temperatura de reação. Nos experimentos, o óleo, o metanol e o catalisador foram inicialmente misturados em um recipiente sob forte agitação e depois bombeados para o microrreator capilar. Em um tempo de residência de 5,89 min, os autores obtiveram uma produção de ésteres metílicos de 99,4% em uma concentração de 1% wt de KOH, usando uma razão molar de metanol/óleo de 6/1 e em uma temperatura de 60ºC.

Wen *et al*. (2009) desenvolveram nove reatores de microcanais em zigzag para melhorar a eficiência da síntese de biodiesel com catálise alcalina. Esses reatores foram feitos em aço inoxidável (316L), sendo que os microcanais foram gravados por meio de um processo de descarga elétrica e selados pela técnica de soldagem conhecida como “diffusion bonding”. Os microcanais dos nove reatores possuem secção quadrada com diâmetro hidráulico entre 240μm e 900μm e comprimento de 1,07m. A Figura 2.5 mostra a configuração do reator de microcanais em zigzag. O reator foi imerso em um banho de água para garantir a temperatura de reação. Este tipo de reator foi apresentado com o objetivo de intensificar o processo de produção de biodiesel através da formação de bolhas, no escoamento bifásico líquido-líquido, de tamanho menor do que as bolhas formadas no escoamento bifásico dos reatores com estruturas em T ou Y. Em um tempo de residência de 28s e temperatura de 56ºC, e a produção de ésteres metílicos alcançou 99,5% em um microcanal em zigzag otimizado usando uma razão molar metanol/óleo de 9/1 e uma concentração de 1,2%wt de hidróxido de sódio. Neste trabalho também foi mostrado uma comparação do consumo de energia por grama entre o reator de microcanais em zigzag otimizado e um reator

agitado por batelada. O reator de microcanais otimizado exibiu um menor consumo de energia para a mesma quantidade de biodiesel.

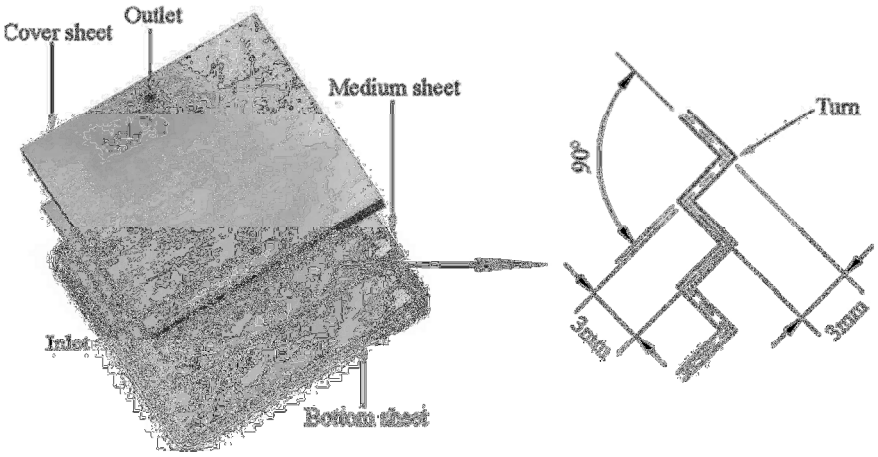


Figura 2.5 – Configuração do reator com microcanais em zigzag (Wen *et al.*, 2009).

Sun *et al.* (2010) empregaram um sistema composto por um micromisturador conectado a tubo capilar de aço inoxidável e um tudo de PTFE para investigar a reação de transesterificação do óleo de algodão e metanol com KOH como catalisador. Foram testados quatro tipos de micromisturadores, nomeados micromisturador T, micromisturador J, micromisturador interdigital retangular (RIMM) e micromisturador interdigital por fenda (SIMM-V2). Os quatros misturadores e suas dimensões são mostrados na Figura 2.6. Os micromisturadores RIMM e SIMM-V2 exibiram uma maior intensificação de mistura do que os micromisturadores J e T. A produção de biodiesel alcançou 99,5% utilizando uma razão molar metanol/óleo de 8/1, temperatura de reação de 70ºC, uma vazão de 10 mL/min, e um tempo residência de 17s.

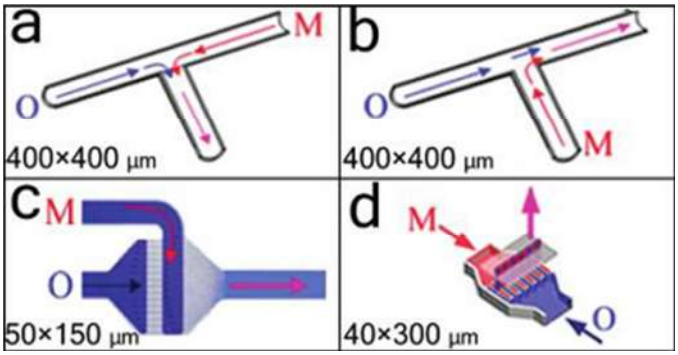
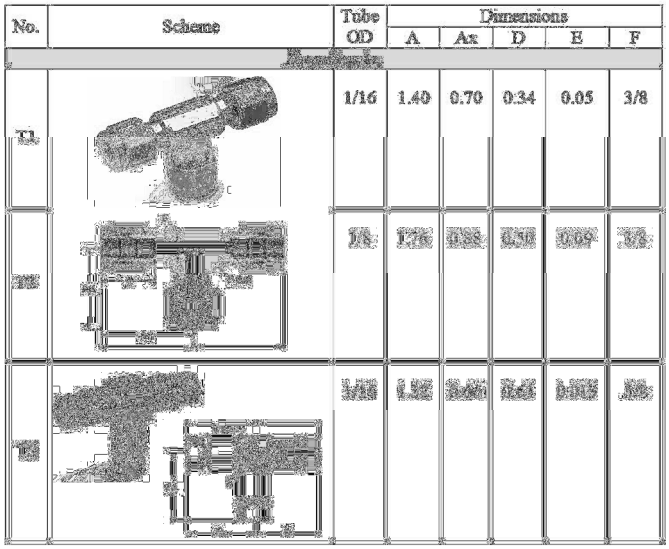


Figura 2.6 – Misturadores e dimensões do canal (largura x altura): (a) Tipo T, (b) Tipo J, RIMM (Mikroglass, Alemanha) e (d) SIMM-V2 (IMM, Alemanha) (Sun *et al.*, 2010).

Santacesaria *et al*. (2012) desenvolveram um microrreator composto de um tubo cilíndrico de aço inoxidável (AISI 316) de 20 cm de comprimento e 12,7 mm de diâmetro preenchido com pequenas esferas de aço inoxidável, que possibilita a obtenção de microcanais na faixa de 300 a 1000 μm, para o estudar a reação de transesterificação do óleo de soja com o metanol utilizando o KOH como catalisador. Sob condições otimizadas, a conversão de óleo mais elevada foi otida em um tempo de residência menor que 1 min a 60ºC com uma razão molar metanol/óleo de 6/1. O desempenho obtido por este tipo de microrreator e o mecanismo de reação são discutidos visando o desenvolvimento de um modelo matemático bifásico cinético.

Shaaban *et al*. (2015) investigaram a reação de transesterificação do óleo de girassol com o metanol usando o hidróxido de sódio como catalisador em um sistema composto por um micromisturador no formato T conectado a microtubo de aço inoxidável com diâmetro interno de 1,0mm e comprimento de 1 metro. Um banho de água é utilizado para controlar a temperatura de reação. Neste trabalho foi estudado experimentalmente o efeito da temperatura de reação, da concentração de catalisador NaOH, da razão molar metanol/óleo e do tempo de reação na produção dos ésteres metílicos utilizando três micromisturadores com três diâmetros diferentes e consequentemente, analisando também a influência do diâmetro do micromisturador na produção do biodiesel. As especificações dos três misturadores são mostradas na Figura 2.7. O misturador T1 registrou a maior taxa de conversão de 87% em um tempo de residência de 80 s usando uma razão molar de metanol/óleo de 9/1 e em uma temperatura de 60ºC.



No.	Scheme	Tube OD	Dimensions				
			A	Ax	D	E	F
T1		1/16	1.40	0.70	0.34	0.05	3/8
T2		1/8	1.76	0.88	0.50	0.09	3/8
T3		1/16	1.32	0.66	0.43	0.015	3/8

Figura 2.7 – Dimensões do três misturadores com o formato T (Shaaban *et al*. 2015).

2.2.2 Rota Etílica

Martinez Arias *et al*. (2012) desenvolveram microrreatores com diferentes geometrias com a finalidade de melhorar a síntese do biodiesel. Os microrreatores, com as geometrias nas formas T, Ômega e Tesla, foram fabricados em PDMS por meio do processo de litografia macia e foram usados na produção de biodiesel a partir do óleo de mamona e etanol. Os microrreatores nas formas T, Ômega e Tesla e suas respectivas dimensões são apresentados na Figura 2.8. Para controlar a temperatura de reação, os microrreatores foram colocados em um forno. Neste trabalho foi estudado experimentalmente o efeito da temperatura de reação, da concentração de catalisador NaOH, da razão molar etanol/óleo e do tempo de reação na produção dos ésteres etílicos para os três microrreatores com as geometrias T, Ômega e Tesla. A Figura 2.9a mostra o efeito da temperatura para os três microrreatores, onde observou um aumento da produção dos ésteres etílicos com o aumento da temperatura de 30 a 70ºC, para todos os três tipos de microrreatores. Na Figura 2.9b observa-se que com o aumento na concentração de catalisador tem-se o aumento na produção dos ésteres etílicos, para todos os três tipos de microrreatores. Na Figura 2.9c nota-se um

aumento da produção dos ésteres etílicos com o aumento da razão molar etanol/óleo e na Figura 2.9d observa-se um aumento na produção dos ésteres etílicos até os primeiros 4 minutos e depois deste tempo essa produção é praticamente constante. Em suma, as maiores produções de biodiesel foram alcançados para os microrreatores com o formato Tesla e Ômega. Usando uma concentração de 1% wt de NaOH e a temperatura de 50ºC, foram alcançadas conversões de 96,7, 95,3, e 93,5% usando os microrreatores no formato Tesla, Ômega e T.

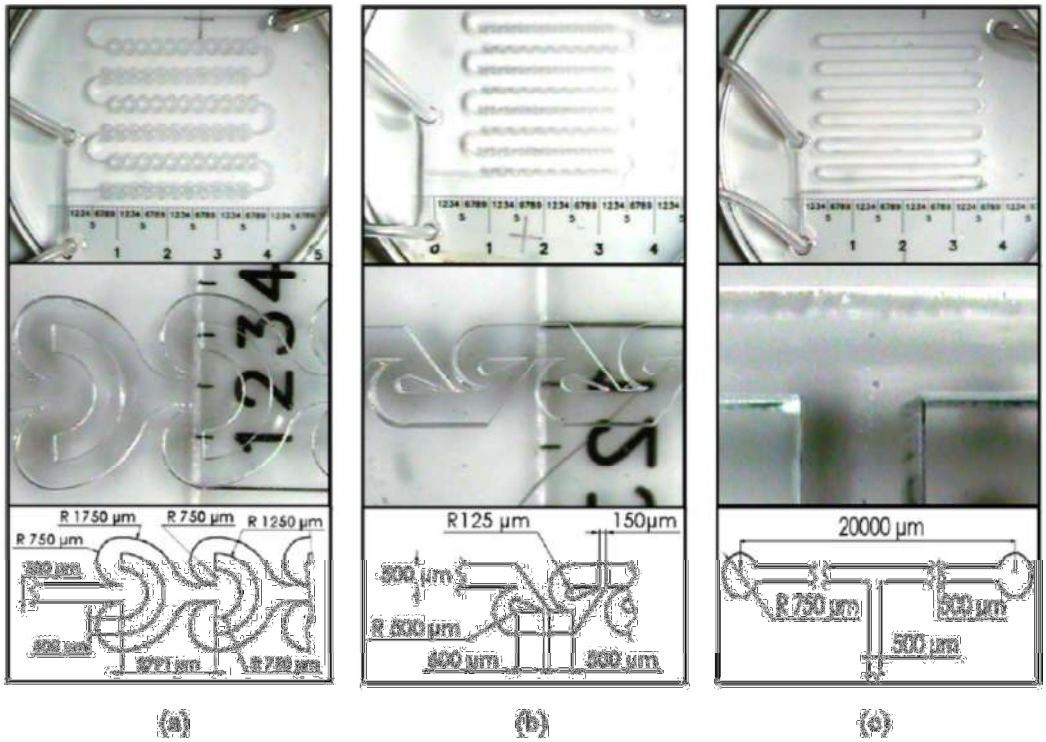
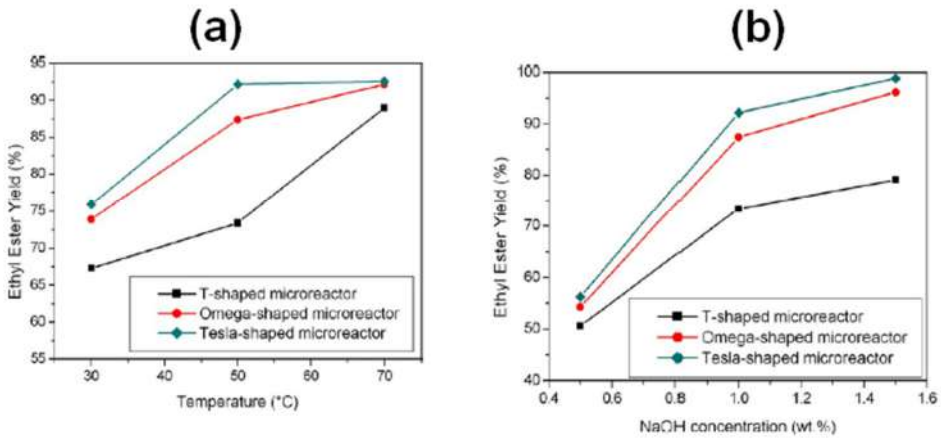
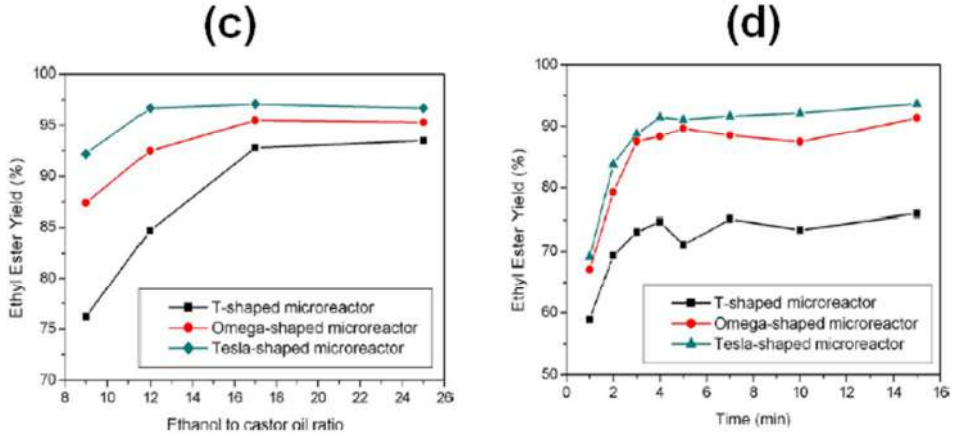


Figura 2.8 – Microrreatores produzidos em PDMS e suas respectivas dimensões: (a) Forma Ômega; (b) Forma Tesla; e, (c) Forma T (Martinez Arias *et al.*, 2012).



(a) Influência da temperatura de reação na produção dos ésteres etílicos usando uma razão molar 9/1, concentração de NaOH de 1.0wt% e tempo de residência de 10 min nos microrreatores T, Ômega e Tesla

(b) Influência da concentração de NaOH na produção dos ésteres etílicos usando uma razão molar 9/1, temperatura de reação de 50ºC e tempo de residência de 10 min nos microrreatores T, Ômega e Tesla



(c) Influência da razão molar etanol/óleo no rendimento dos ésteres etílicos usando uma concentração de NaOH de 1.0wt%, temperatura de reação de 50ºC e tempo de residência de 10 min nos microrreatores T, Ômega e Tesla

(d) Influência tempo de residência no rendimento dos ésteres etílicos usando uma concentração de NaOH de 1.0wt%, temperatura de reação de 50ºC e razão molar 9/1 nos microrreatores T, Ômega e Tesla

Figura 2.9 – Influência o efeito da temperatura de reação, da concentração de catalisador NaOH, da razão molar etanol/óleo e do tempo de reação no rendimento dos ésteres etílicos para os três microrreatores com as geometrias T, Ômega e Tesla (Martinez Arias *et al.*, 2012).

Chen *et al.* (2013) apresentaram a análise da síntese de biodiesel em microrreatores com as geometrias Ômega e Tesla, produzidos em um substrato polimérico de uretana-acrilato por meio da técnica da fotoligrafia. Simulações

computacionais também foram feitas usando o software ANSYS-CFX A Figura 2.10 mostra os microrreatores com as geometrias Ômegas e Tesla. A síntese de biodiesel foi realizada utilizando como reagentes o óleo de soja, etanol e NaOH como catalisador. O microrreator foi aquecido por uma resistência térmica que mantinha o reator a uma temperatura de 60ºC. Utilizando uma razão molar etanol/óleo de 12,7/1, uma concentração de catalisador de 1%wt e um tempo de residência de 5,6 minutos foi alcançado uma conversão de 81% com o microrreator de geometria Tesla.

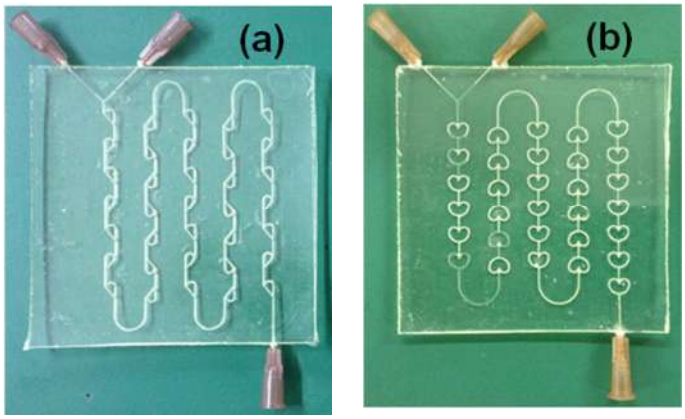


Figura 2.10 – Microrreatores produzidos em uretana-acrilato pela técnica da fotolitografia: (a) Forma Tesla; e, (b) Forma Ômega (Chen *et al.*, 2013).

Costa Junior *et al.* (2015) apresentaram a microfabricação e a selagem de um microrreator para a síntese do biodiesel feito em metal. Este microdispositivo é formado por microcanais e apresenta a junção no formato Y e possui uma secção quadrada de 400 µm. Esse dipositivo foi fabricado pela técnica do microfresamento e selado por meio da soldagem utilizando o estanho como material de adição. A Figura 2.11a mostra o microrreator metálico desenvolvido neste trabalho. Para ilustrar a aplicabilidade do dispositivo, foi avaliada a síntese de biodiesel através de uma reação de transeterificação de óleo de soja, etanol e NaOH para diferentes tempos de residência e a conversão de triglicerídeos em ésteres etílicos foi analisada à temperatura ambiente. Utilizando uma razão molar etanol/óleo de 12/1, uma

concentração de catalisador de 1%wt e um tempo de residência de 10 minutos foi alcançada uma produção de esteres etílicos de 58,47±1,16%.

Naveira-Cotta *et al.* (2015) fabricaram microrreactores para síntese contínua de biodiesel que foram projetados, fabricados e caracterizados objetivando a obtenção de um dispositivo microfluídico reprodutível para compor uma unidade de demonstração de produção de biodiesel portátil modular. Dois tipos de microrreatores metálicos, com microcanais de secção quadrada de 400 µm e comprimento de 395,35mm, foram produzidos: sendo um selado com um tampa de metal e outro selado com uma tampa de vidro, que permitiu a visualização do escoamento bifásico líquido-líquido. A Figura 2.11 mostra os dispositivos fabricados neste trabalho. Uma bancada experimental foi construída neste trabalho para realizar a síntese de biodiesel no microrreator com a tampa metálica, utilizando óleo de soja, etanol e hidróxido de sódio, como catalisador para a reação. Uma resistência elétrica promove o aquecimento do microrreator e consequente o aquecimento da reação por meio do efeito Joule. Para uma razão molar de etanol/óleo 20/1, uma quantidade de catalisador NaOH de 1,0%wt e a uma temperatura controlada de 47,5ºC foi possível obter uma produção de ésteres etílicos de 87,2% com 98% de conversão de triglicerídeos convertidos durante um tempo de residência de 10 min.

Figura 2.11 – Microrreatores metálicos produzidos pela técnica do microfresamento (a) com tampa de metal (Costa Junior *et al.*, 2015; Naveira-Cotta *et al.*, 2015); e, (b) com tampa de vidro (Naveira-Cotta *et al.*, 2015).

Santana *et al*. (2016a) apresentaram a análise da síntese de biodiesel em um sistema a batelada e um microrreator com a junção no formato em T, produzidos em PDMS por meio da técnica de litografia macia. A Figura 2.12 mostra o microrreator com a junção no fortmato T com 1500μm de largura, 200 μm de altura e comprimento de 411mm. Esse dispositivo foi usado na produção de biodiesel a partir do óleo de girasol e etanol usando o NaOH como catalisador. Uma placa aquecida foi utilizada para manter a temperatura do microrreator. Simulações computacionais do processo de transesterificação também foram feitas usando o software ANSYS CFX 5.0. O maior percentual de ésteres etílicos obtidos para o reator em batelada foi de 94,1% a uma temperatura de 25ºC, razão molar etanol/óleo de 9,5/1 e concentração de catalisador de 0,85%wt. Para o microrreator, o maior percentual de ésteres etílicos e 95,8% a uma temperatura de 50ºC, razão molar de etanol/óleo 5/1 e concentração de catalisador de 0,85%wt. Apesar dos valores obtidos estarem próximos em ambos os sistemas, o tempo de reação para o sistema em batelada foi de 180min enquanto que para o microrreator foi de apenas 1 minuto.

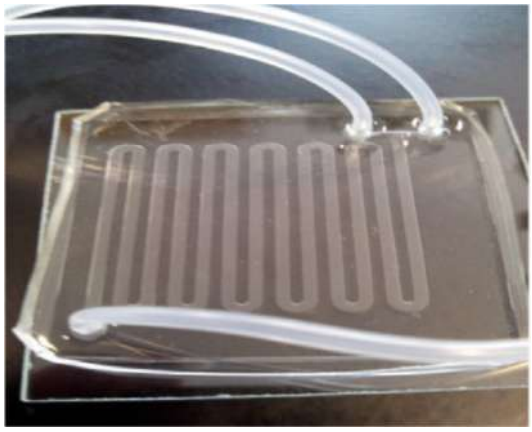


Figura 2.12 – Microrreator em PDMS fabricado pela técnica da litografia macia com a junção no formato T (Santana *et al*., 2016a)

Santana *et al*. (2016b) apresentaram uma análise numérica e experimental da reação de transesterificação do óleo de girassol com etanol e NaOH como catalisador

em um reator de microcanais, fabricado em PDMS por meio da técnica da litografia macia. Os microcanais possuem 1500μm de largura, 200μm de altura e 411 mm de comprimento. A Figura 2.13 mostra o microrreator composto por estruturas internas para melhora passiva da mistura. O microrreator alcançou experimentalmente a maior porcentagem de ésteres etílico de 99,53% a uma razão molar de etanol/óleo de 9/1, concentração de NaOH de 1,0%wt, em um tempo de reação de aproximadamente 12 s a uma temperatura de 50ºC, que foi mantida por meio de uma placa aquecida. Esse dispositivo foi usado na produção de biodiesel a partir do óleo de girasol e etanol usando o NaOH como catalisador. Simulações computacionais do processo de transesterificação também foram feitas usando o software ANSYS CFX 14.0 para avaliar o processo de mistura em dois microrreatores: um microrreator com a junção em T e sem elementos internos e outro microrreator com elementos internos. Nas simulações computacionais, as equações de conservação de massa e momento, juntamente com modelo cinético, descrito através das equações (2.1) e que foi desenvolvido através da reação global de transesterificação (Figura 2.1), foram resolvidas utilizando o método de volumes finitos. Através desta simulação os autores concluíram que com o uso do microrreator composto de elementos internos melhora a síntese do biodiesel.

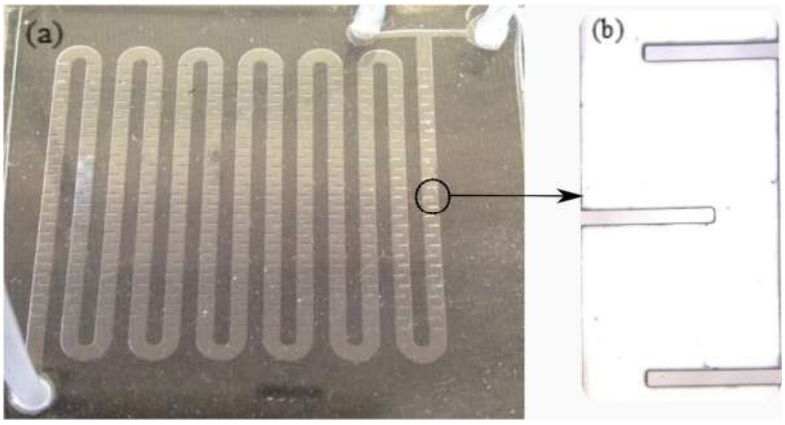


Figura 2.13 – Microrreator com elementos estáticos: (a) Microdispositivo e (b) imagem microscópica do microrreator (Santana *et al.*, 2016b)

2.2.3 Produção de biodiesel em microrreatores de forma escalonada

Uma grande desvantagem dos microrreatores destinados à produção do biodiesel é que a quantidade de biodiesel produzido por um único microrreator é muito pequena se comparado a um reator em batelada. Entretanto estes microdispositivos apresentam possibilidade de escalonamento da produção, com o uso em paralelo de um número maior de microrreatores.

Billo et al. (2014) desenvolveram um processo de fabricação modular para fabricar e montar um microrreator de biodiesel em grande escala capaz de produzir biodiesel a uma vazão de 1,9L/min e com uma capacidade de produção de 950.000 litros de combustível por ano. O microrreator em escala ampliada foi feito através da fabricação de 14.000 microcanais individuais em lâminas e montados em um sistema de módulos e manifolds. Este microrreactor em grande escala foi feito de forma modular, conforme ilustrado na Fig. 2.14. Primeiro, foram fabricados individualmente os microrreatores na forma de lâminas com seção quadrada de 500 µmx 500 µm (Fig 2.14a.). Depois, as lâminas contendo os microrreatores foram empilhadas e montadas em módulos (Fig 2.14b.). Depois, os módulos foram montados em manifolds (Fig. 2.14c.); e em seguida, os manifolds, foram montados no dispositivo em grande escala (Fig. 2.14d). A Fig. 2.14e mostra o dispositivo construído. O aquecimento deste sistema foi feito por meio do aquecimento da corrente de óleo, utilizando uma resistência elétrica, e por um misturador imerso em um banho de água aquecido, antes da mistura metanol+NaOH+óleo de soja ser introduzido no sistema. A síntese do biodiesel neste sistema foi realizada utilizando óleo de soja, metanol e o catalisador KOH, e com uma vazão máxima de óleo de 0,53L/h, uma razão de vazão metanol/óleo de 1/3, concentração de catalisador de 0,9M e a temperatura de reação de 65ºC, o sistema de microrreatores alcançou uma conversão de triglicerídeo de 99%.

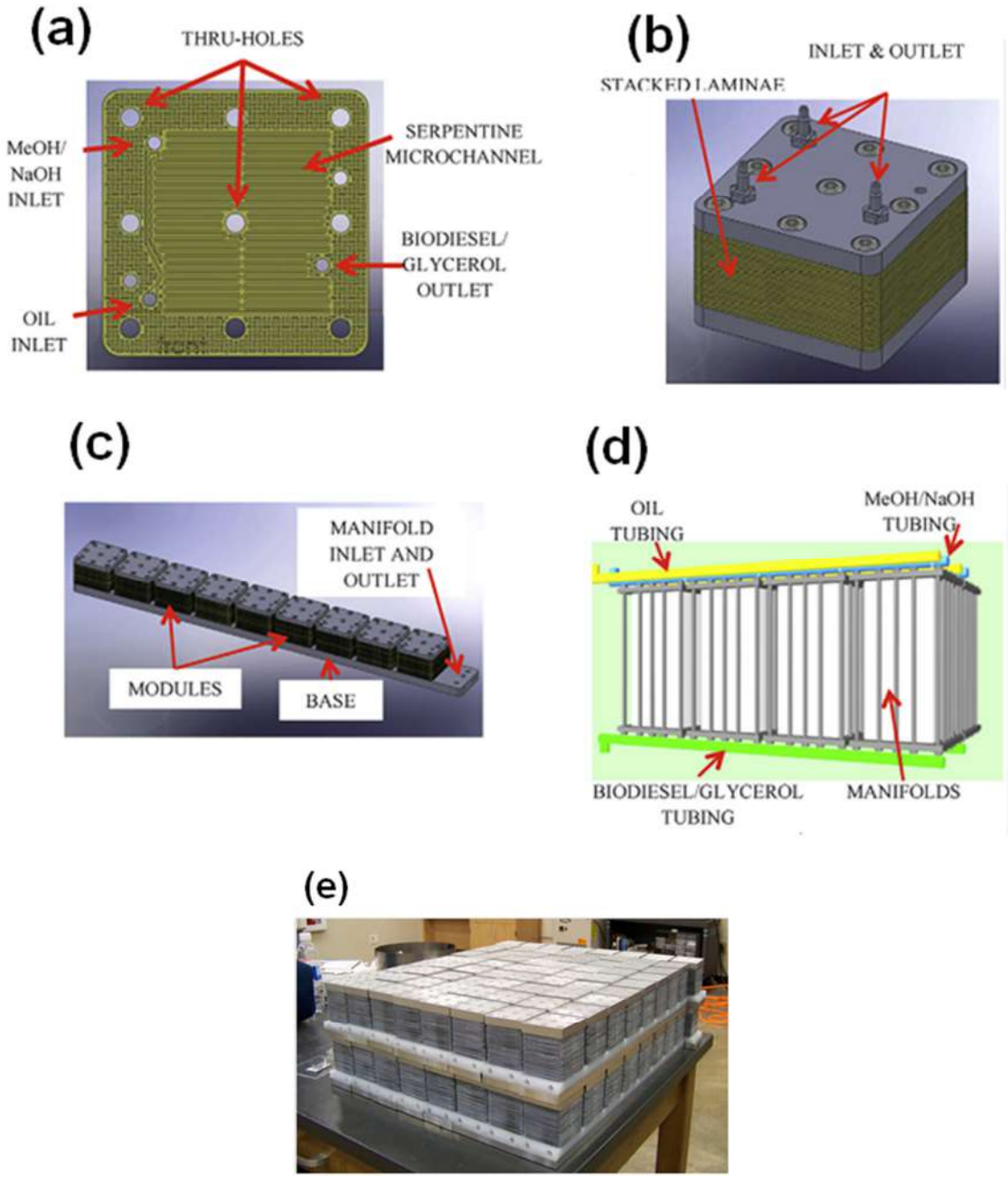


Figura 2.14 – Projeto do microrreator modular: (a) Lamina; (b) modulo; (c) manifold; (d) microrreator em grande escala; e, (e) Microrreator construído (Billo *et al.*, 2014).

Farias (2014) propoz um pré-projeto de um dispositivo para síntese de biodiesel através de microrreatores acoplados a microtrocadores de calor, feito de aço inoxidável, capaz de produzir 15 litros de biodiesel por dia e suprir a demanda energética de uma residência. Neste pré-projeto foram consideradas condições para a sinetese contínua através das misturas de óleo de soja, etanol e NaOH como catalisador. A Figura 2.15 mostra a montagem completa do dispositivo projetado para

a síntese contínua de biodiesel. Vale ressaltar que, neste trabalho, o autor apenas realizou um pré-projeto do dispositivo composto de microrreatores acoplados a microtrocadores de calor, porém o dispositivo não foi construído e consequentemente não houve a realização de experimentos.

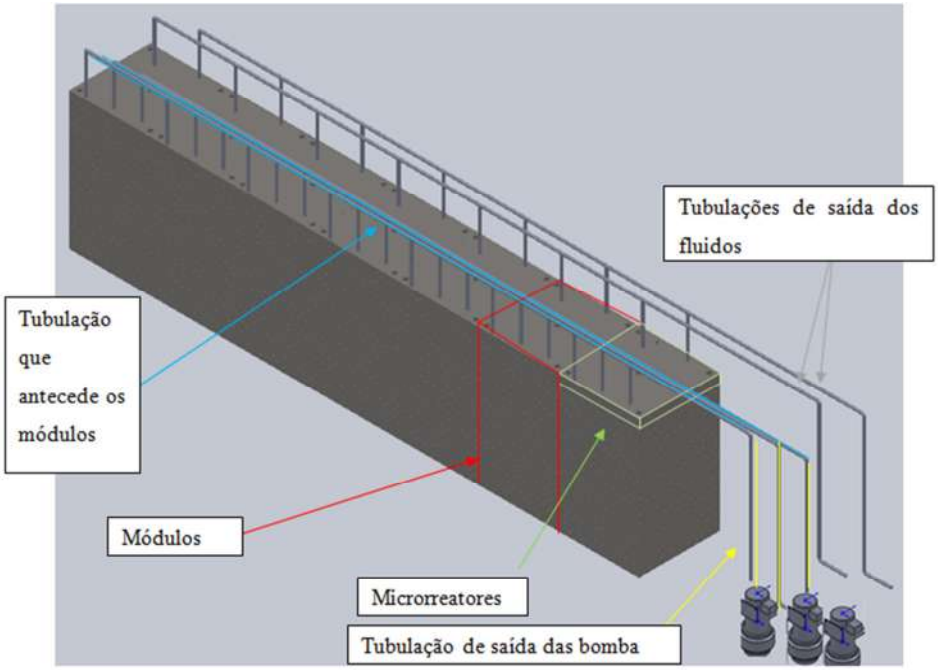


Figura 2.15 – Montagem completa do dispositivo projetado para a síntese contínua de biodiesel (Farias, 2014).

Moraes (2015) apresentou a proposição de um projeto e construção de um protótipo de um sistema de múltiplos microrreatores para síntese de biodiesel acoplado a microtrocadores de calor para aproveitamento de calor rejeitado com a finalidade de aumentar a eficiência da síntese de biodiesel. A análise da fabricação foi feita através da fabricação de protótipos de acrílico e latão, utilizando a técnica de microfresamento para gravação dos microcanais. O protótipo de latão foi composto por apenas um microrreator acoplado a um único microtrocador de calor e uma análise da qualidade da fabricação foi realizada, porém não foram realizados experimentos que ocorressem à síntese do biodiesel nem testes com escoamentos de fluidos neste protótipo. Já o protótipo de acrílico foi composto por três microrreatores acoplados a

três microtrocadores de calor e uma análise do escoamento dentro do dispositivo foi realizada usando água com corante e óleo mineral, entretanto não foi realizada a síntese do biodiesel neste protótipo. A Figura 2.16 ilustra o projeto do protótipo do sistema de múltiplos microreatores acoplados a microtrocadores de calor.

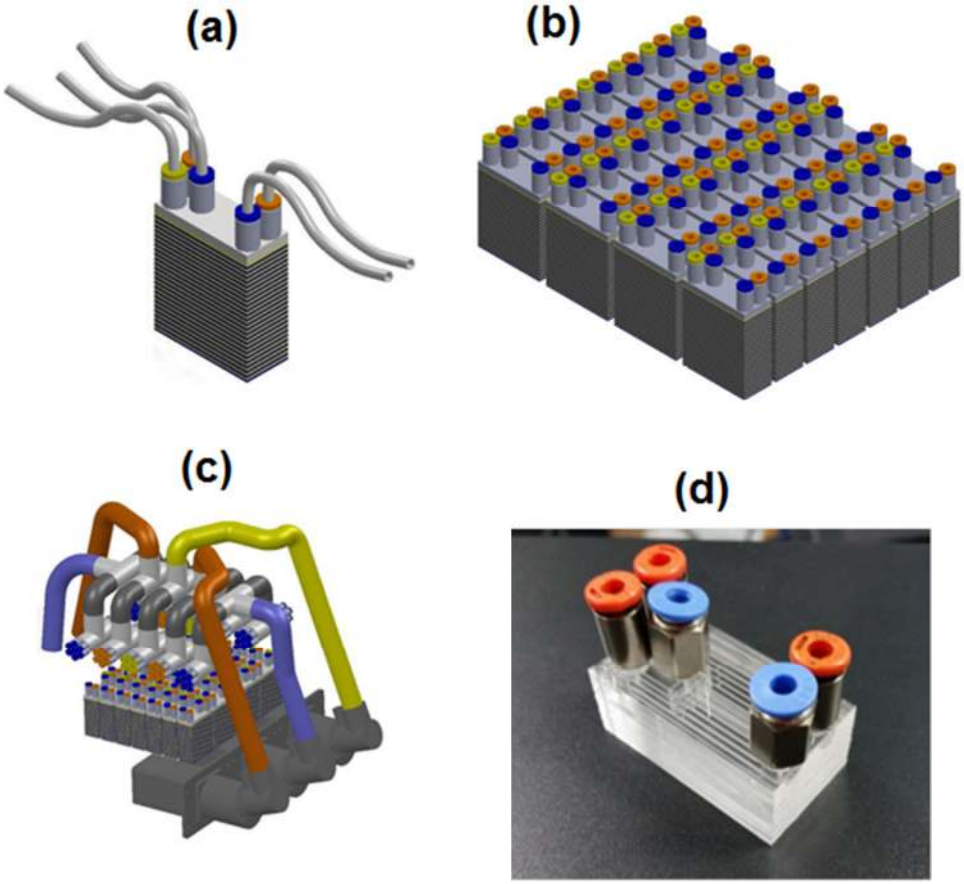


Figura 2.16 – Projeto de microrreatores acoplados a microtrocadores de calor proposto por Moraes (2015): (a) módulo; (b) sistema completo; (c) montagem do sistema completo; (d) módulo feito de acrílico.

2.3 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DA SÍNTESE DE BIODIESEL EM MICRORREATORES

Para entender detalhadamente os motivos que levam a tecnologia dos microrreatores a obter elevados rendimentos na produção de biodiesel em tempos de residência muito curtos, vários pesquisadores têm focado na investigação dos fatores

que influenciam a conversão de óleo vegetal ou gordura animal em ésteres durante a reação de transesterificação em microrreatores não só experimentalmente, mas também por meio de modelos matemáticos que descrevam os fenômenos físicos e químicos envolvidos na síntese de biodiesel em microrreatores (Al-Dhubabian, 2005; Dennis *et al.*, 2008; Chen e Naveira-Cotta, 2015; Pontes *et al.*, 2015; Santana *et al.*, 2015; Pontes *et al.*, 2016; Santana *et al.*, 2016a; Santana *et al.*, 2016b; Pontes *et al.*, 2017).

Além de permitir o entendimento mais detalhado dos fatores que influênciam a síntese do biodiesel por meio da modelagem e simulação das equações de transferência de massa, os modelos matemáticos são também muito importantes para obter previamente condições adequadas para maximizar a produção de biodiesel.

Al-Duhbabian (2005) realizou um estudo teórico e experimental em um microrreator feito de placas finas de vidro para a síntese de biodiesel usando óleo de soja, metanol e NaOH como catalisador. O modelo do escoamento proposto neste trabalho foi estratificado com interface dos fluidos fixa e foi adotado um modelo de transferência de massa acoplado com as reações químicas reversíveis de segunda ordem, descritas através das equações (2.2a-f) e que foram desenvolvidas considerando os três passos consecutivos da reação de transesterificação mostrado na Figura 2.2. O modelo foi resolvido usando o software FEMLAB (Finite Element Method Laboratory). As constantes cinéticas (k_i) utilizadas no modelo matemático foram estimadas ajustando as conversões de triglicerídeos obtidas experimentalmente com as conversões de triglicerídeo obtidas com o modelo matemático. As constantes cinéticas determinadas neste processo foram: k_1=4,368 x 10^{-6} m^3/mol.s, k_2= 9,623x10^{-6} m^3/mol.s, k_3=1,88x10^{-5} m^3/mol.s, k_4=1.074 x 10^{-4}, k_5=2.117 x10^{-5} m^3/mol.s e k_6=9.0x10^{-7} m^3/mol.s. Utilizando microcanais com alturas de 100 e 200 μm, foram alcançadas conversões de óleo de soja de 86% e 91%, respectivamente, ambos a uma temperatura de 25ºC. Os resultados dos experimentos foram comparados com os resultados das simulações numéricas para diferentes tempos de residência e

observou-se uma boa concordância entre os dados experimentais e as simulações numéricas, mostrando que o modelo matemático proposto conseguiu descrever bem os dados experimentais.

Santana *et al*. (2015) apresentou simulações da mistura e reação do óleo de pinhão manso – etanol em microrreatores contendo obstruções circulares com objetivo de avaliar a mistura entre as espécies dentro dos microrreatores e predizer o melhor microrreator para a síntese do biodiesel. Três diferentes micromisturadores foram estudados: microrreator no formato T sem obstruções, microrreator no formato T com obstruções circular e microrreator no formato T com obstruções circular alternada. As geometrias e as malhas numéricas dos microrreatores foram criadas utilizando o software ANSYS ICEM 14.0, onde elementos tetraédricos foram utilizados na discretização. A Figura 2.17 mostra a geometria dos três microrreatores estudados neste trabalho. A simulação computacional foi realizada através do software ANSYS CFX – 14.0. As equações de conservação de massa e momento, juntamente com modelo cinético, que foi desenvolvido através da reação global de transesterificação (Figura 2.1) e descritas pela equação 2.1, foram resolvidas utilizando o método de volumes finitos. As simulações foram realizadas variando o número de Reynolds de 1 a 160 e o tempo de residência de 0,2 a 100s. Os resultados mostram que os canais com obstruções melhoram a interação entre os fluidos, e quanto maior o número de obstruções melhor é a eficiência de mistura. O microrreator no formato T com obstruções circular alternada apresentou o maior índice de mistura (0,99). Os autores concluíram que a presença dos obstáculos melhora a conversão das espécies. A Figura 2.18 mostra a fração mássica de óleo, que é a razão entre a massa de óleo e a soma das massas de todos os constituintes da síntese de biodiesel (óleo+álcool+catalisador), e as linhas de corrente dos fluidos para o microrreator em T (Figura 2.18a), para o microrreator em T com obstruções (Figura 2.18b) e para o microrreator em T com obstruções circular alternativa (Figura 2.18c). Na Figura 2.18a observa-se as correntes de fluido uma paralela a outra e a mistura acontece apenas

pelos processos de difusão e advecção, e nas Figuras 2.18b e 2.18c observa-se que as obstruções param o escoamento paralelo e inicia-se a formação de vortex que melhora a eficiência de mistura.

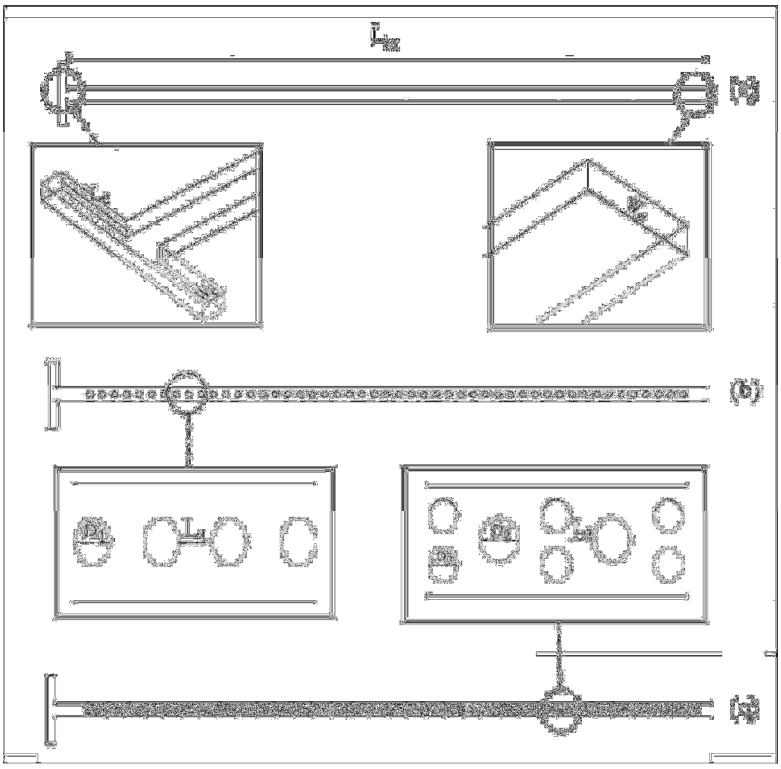


Figura 2.17 – Geometria dos microrreatores: (a) no formato T sem obstruções; (b) no formato T com obstruções; e, (c) no formato T com obstruções circulares alternadas (Santana *et al.*, 2015).

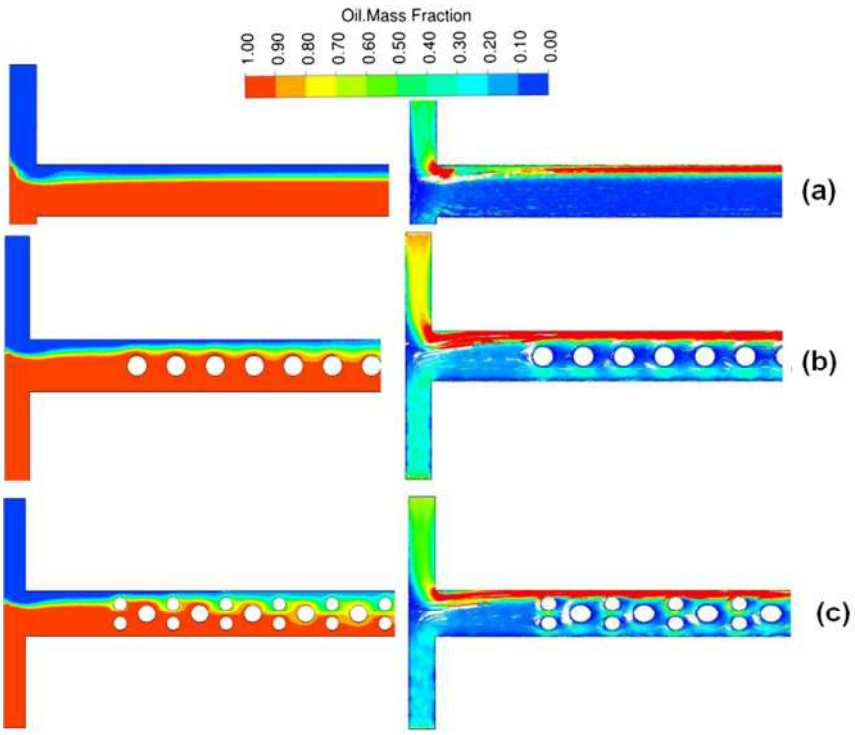


Figura 2.18 – Fração mássica e linhas de correntes em Re=17: (a) no formato T sem obstruções; (b) no formato T com obstruções; e, (c) no formato T com obstruções circulares alternadas (Santana *et al.*, 2015).

Chen e Naveira-Cotta (2015) apresentam um estudo teórico da influência de dois tipos de escoamentos na síntese de biodiesel em microrreatores usando óleo de soja, metanol e NaOH como catalisador. Os tipos de escoamento estudados foram o escoamento estratificado e o escoamento segmentado. Este problema foi modelado usando as equações de Navier-Stokes e as equações de transferência de massa acopladas com equações cinéticas de segunda ordem, assumindo reações químcas homogêneas, reversíveis e elementares. O modelo matemático foi resolvido pelo método de elementos finitos utilizando o software COMSOL. Multiphysics. Neste trabalho os autores observaram que no microrreator com escoamento estratificado altas conversões de triglicerídeos são obtidas em altos tempos de residência devido ao fato dos reagentes terem mais tempo em contato químico, enquanto que no microrreator com escoamento segmentado observaram que para diferentes valores de dimensão e quantidade de bolhas a conversão de triglicerídeos foi muito similar. Vale ressaltar que para o escoamento segmentado não foi levado em consideração o

escoamento dentro das bolhas, o que renovaria o fluido junto à interface e provalvelmente melhoria a conversão de triglicerídeo. Na comparação dos tipos de escoamento observou-se que o escoamento segmentado alcança uma conversão de triglicerídeo mais alta que o escoamento estratificado em tempos de residência curtos e em longos tempos de residência ambos escoamentos atingem conversões similares. A Figura 2.19 mostra a comparação da conversão de triglicerídeos para os dois escoamentos.

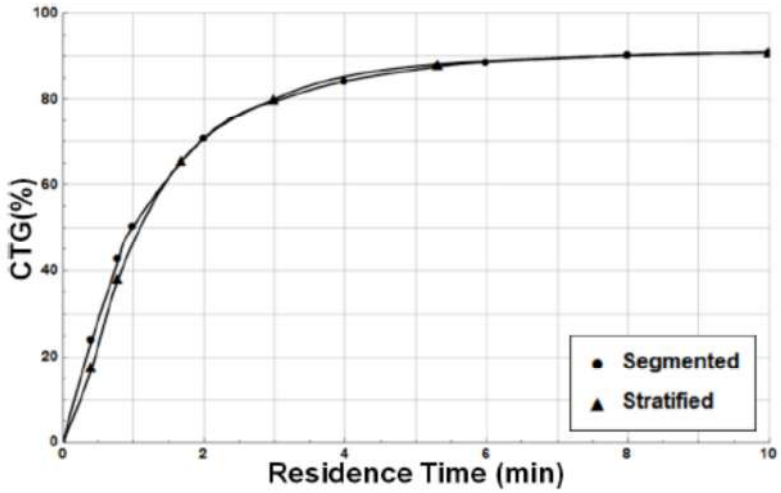


Figura 2.19 – Comparação da conversão de triglicerídeos para os escomentos estraficados e segmentado (Chen e Naveira-Cotta, 2015).

Pontes *et al.*, (2016) apresentam um estudo teórico da reação de transesterificação do óleo de soja e do metanol em um microrreator de placa paralelas. Um modelo matemático não linear, acoplado para a transferência de massa das espécies envolvidas na reação de transesterificação é usado para analisar os efeitos das dimensões do microrreator, do tempo de residência e da temperatura de reação no microrreator. Este modelo é composto de equações diferenciais parciais (EDP's) obtidas a partir da equação de balanço de massa considerando escoamento isotérmico e estado estacionário com propriedades constantes. O perfil de velocidade foi obtido através das equações de Navier-Stokes assumindo escoamento laminar estratificado completamente desenvolvido para dois fluidos Newtonianos imiscível. As

equações cinéticas para as espécies são de segunda ordem e foram escritas na equação principal com um termo fonte considerando reações químicas homogêneas e reversíveis. O modelo matemático foi resolvido utilizando o método híbrido conhecido como Técnica da Transformada Integral Generalizada (GITT) e seus resultados foram comparados com a solução do modelo matémico resolvido pelo método de elementos finitos obtidos usando a plataforma COMSOL Multiphisycs. Para analisar os parâmetros que afetam a reação de transesterificação, as simulações foram realizadas usando quatro alturas do microrreator (50, 100, 150 e 200μm), quatro temperatura de reação (25, 35, 25 e 60ºC) e tempos de residência variando de 0,4 a 10 minutos. A Figura 2.20 mostra os resultados dos efeitos dos parâmetros citados e observa-se que altas conversões de triglicerídeos podem ser obtidas nas seguintes situações: em altos tempos de residência devido ao foto que os reagentes permanencem mais tempo em contato favorecendo as interações químicas; em pequenas alturas dos microrreatores devido melhor razão área superficial/volume; e finalmente, em altas temperaturas.

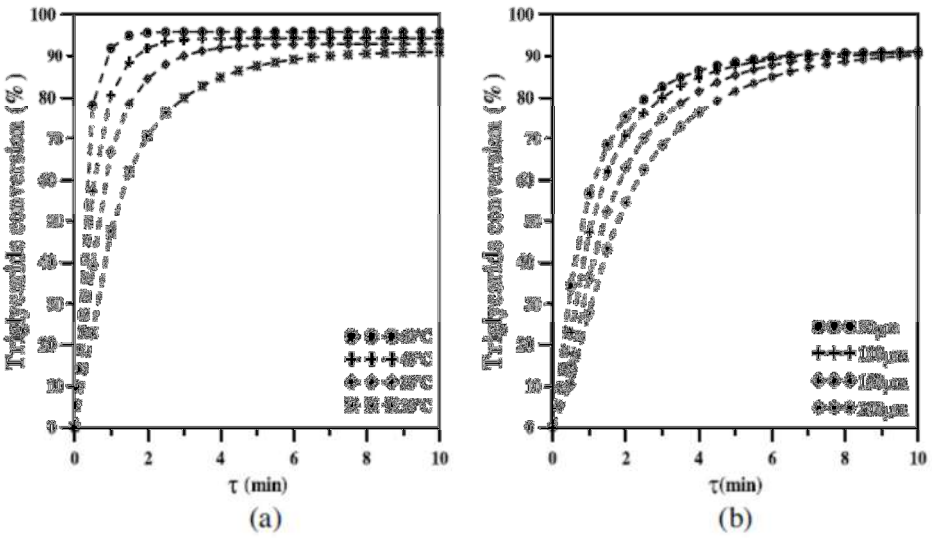


Figura 2.20 – Conversão de Triglicerídeo em função do tempo de residência: (a) efeito da temperatura para um microrreator de 100μm de altura; e, (b) para diferentes alturas de microrreatores (Pontes *et al.*, 2016).

Pontes *et al.*, (2017) analisa a transferência de massa com o efeito de temperatura dentro de microrreatores com secção retangular através da simulação da reação de

transesterificação na produção do biodiesel, propondo um modelo matemático difusivo-convectivo-reativo tridimensional, não linear e acoplado. Este modelo é formado por equações diferenciais parciais obtidas através das equações tridimensionais de balanço das espécies para um sistema isotérmico e em estado estacionário com propriedades constantes. O modelo cinético é utilizado para descrever a variação das espécies devido o processo de transesterificação assumindo reações químicas de segunda ordem, homogêneas e reversíveis. O perfil de velocidade foi obtido através das equações de Navier-Stokes assumindo escoamento laminar estratificado completamente desenvolvido de dois fluidos Newtonianos imiscível em um microrreator de secção transversal retangular. As equações que descrevem o perfil de velocidade são resolvidas analiticamente pela Técnica da Transformada Integral Clássica (CITT), enquanto que as equações não lineares de transferência de massa são resolvidas pelo método híbrido numérico - analítico conhecido como Técnica da Transformada Integral Generalizada (GITT). Através das simulações foram analisados os efeitos da temperatura de reação, das dimensões do microrreator e do tempo de residência na conversão dos triglicerídeos. A Figura 2.21 mostra os resultados dos efeitos dos parâmetros citados que confirmam que o comportamento melhorado das taxas de conversão dos triglicerídeos ocorre para altos tempos de residência, altas temperaturas de reação e baixa altura do microrreator.

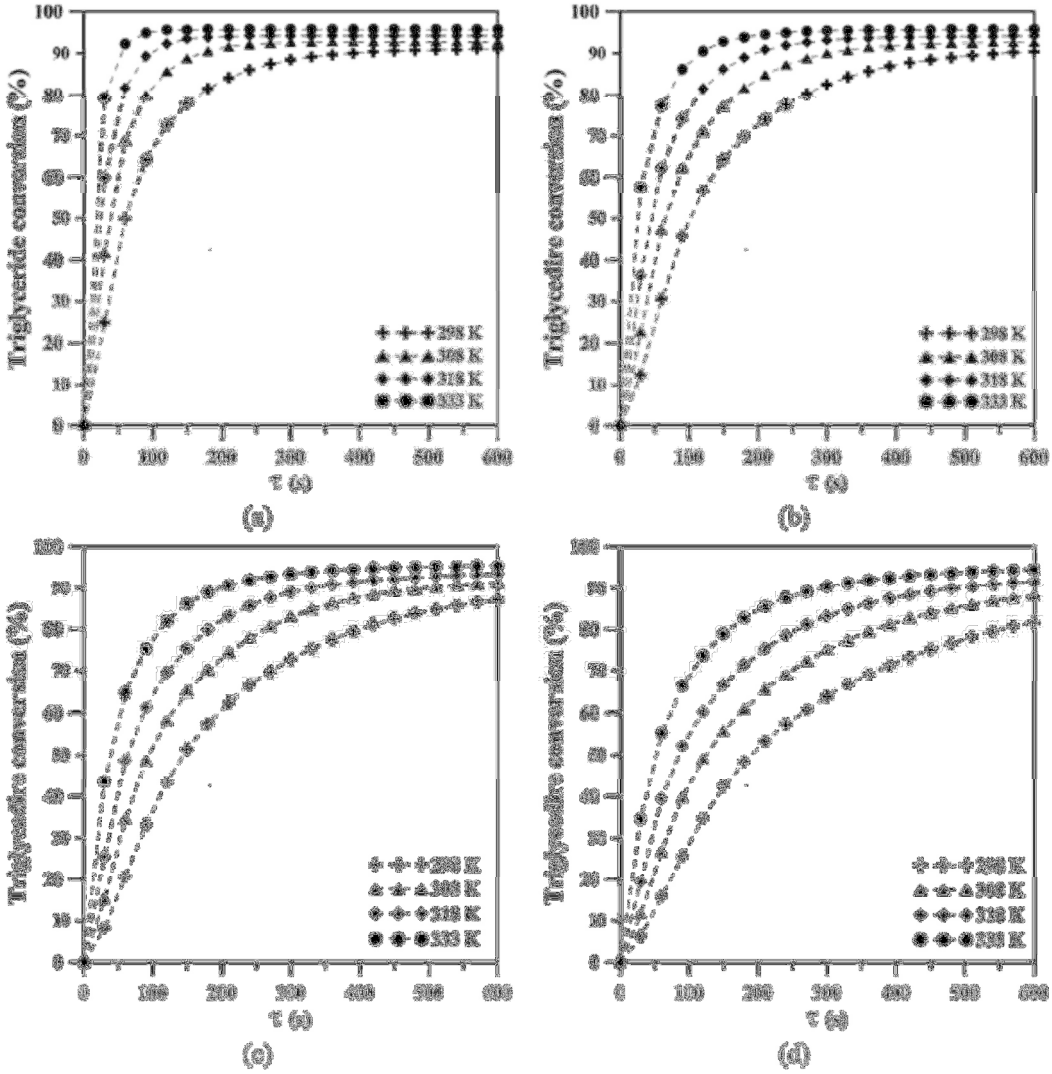


Figura 2.21 – Conversão de triglicerídeo em um microcanal de secção qradrada para diferentes temperaturas e diferentes secções transversais: (a) 100x100μm; (b)200x200μm; (c) 300x300 μm; e, (d) 400x400 μm (Pontes *et al.*, 2017).

2.4 ESTIMATIVA DE PARÂMETROS NA SÍNTESE DE BIODIESEL EM MICRORREATORES

A simulação computacional é uma excelente ferramenta que ajuda a entender os fenômenos físicos-químicos envolvido na síntese de biodiesel, determinando as condições adequadas para maximizar a conversão de triglicerídeos durante a síntese de biodiesel (Pontes e Naveira-Cotta, 2016). A determinação das constantes cinéticas nesses modelos são bastante importante e normalmente essas constantes cinéticas

são ajustadas até a solução das equações cinéticas corresponderem aos dados experimentais (Noureddini e Zhu, 1997).

Dennis *et al*. (2008) determinou as constantes cinéticas para a conversão do óleo de soja em ésteres metílico, a 25ºC, com o catalisador NaOH, em um microrreator com um único canal, atráves de técnicas de solução de problema inverso. Nesse procedimento empregou-se um modelo matemático em que as equações da taxa cinética representando as reações reversíveis de primeira ordem foram formuladas para as seis espécies envolvidas na reação de transesterificação. Essas equações foram acopladas com as equações de transporte de massa através de termos fontes e o escoamento foi considerado estratificado. Além do modelo matemático, este procedimento utilizou dados experimentais nas condições supracitadas e um procedimento numérico de otimização, utilizando os algoritimos de otimização: programação quadrática sequencial (SQP) e evolução diferencial (DE), para determinar as seis constantes cinética. A Figura 2.22 mostra a comparação das curvas de conversão do óleo de soja em ésteres metílico ao longo do tempo para os dados experimentais e para os dados calculados com o modelo matemático utilizando as constantes cinéticas obtidas pelo método de evolução diferencial (DE). As constantes cinéticas obtidas pelo método de evolução diferencial (DE) são mostradas na Tabela 2.1. Nesse gráfico pode-se perceber a excelente concordância dos dados experimentais com os dados do obtidos pelo modelo.

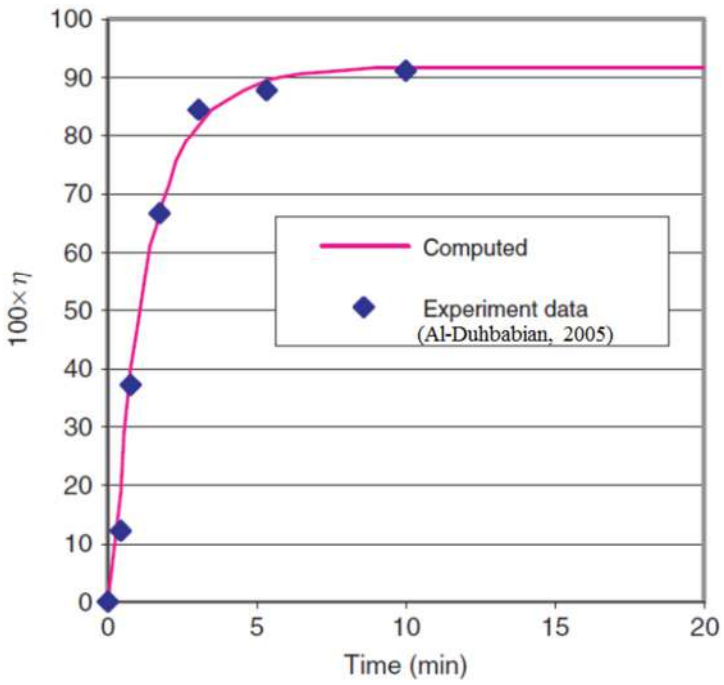


Figura 2.22 – Dados experimentais e conversão calculada usando as constantes cinéticas a partir do método de evolução diferencial (Dennis *et al.*, 2008).

Tabela 2.1 – Constantes cinéticas para o óleo de soja a 25ºC obtidas pelo método de evolução diferenciada (m^3 mol s^{-1}) (Dennis *et al.*, 2008).

k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6
$0{,}427 \times 10^{-5}$	$0{,}969 \times 10^{-5}$	$0{,}200 \times 10^{-4}$	$0{,}100 \times 10^{-4}$	$0{,}299 \times 10^{-4}$	$0{,}904 \times 10^{-6}$

Richard *et al.* (2013) realizou a síntese do biodiesel usando o óleo de girassol, etano e o catalisador Etóxido de Sódio em um tubo capilar de perfluoroalcoxi com diâmentro interno de 0,02” e diâmetro externo de 1/16” acoplado de forma coaxial a uma estrutura no formato T (diâmetro interno de 500μm) por onde os dois fluidos (óleo de girassol e a solução etóxido de sódio em etanol) são introduzidos no tubo capilar. Neste trabalho também foi construído um modelo capaz de representar o fenômeno de transferência de massa e a cinética química em uma dada temperatura, onde as equações cinéticas foram desenvolvidas baseadas nos três passos consecutivos da reação de transesterificação. Neste trabalho, seis constantes cinéticas e três coeficientes de difusão mássica foram estimados utilizando um critério de minimização definido como o somatório do quadrado das diferenças relativas entre os dados

experimentais e os dados do modelo para cada componente da mistura de reação (TG, DG, MG e EE) em diferentes tempos. A equação (2.5) representa o critério de minimização.

$$\text{CriterioMinimização} = \sum_j \sum_i \left(\frac{C_j(i)_{mod} - C_j(i)_{exp}}{C_j(i)_{exp}} \right) \quad (2.5)$$

onde $C_j(i)_{mod}$ é a concentração do componente j no tempo de reação i, $C_j(i)_{exp}$ é a concentração experimental dos componentes j no tempo i com j=TG, DG, MG e EE

Usando uma razão molar etanol/óleo de girassol de 6/1 e uma temperatura de reação de 65ºC a evolução das concentrações dos componentes envolvidos na reação de etanólise do óleo de girassol com o tempo de residência foram analisadas. Os dados obtidos com o modelo matemático foram comparados com os dados experimentais sob as mesmas condições e foi percebida uma excelente concordância dos resultados, como mostrado na Figura 2.23. Na Figura 2.23 nota-se uma variação significativa da concentração dos ésteres etílicos (EE) até o tempo de reação de aproximadamente 300s e após este tempo a concentração de EE assume um valor aproximadamente constante.

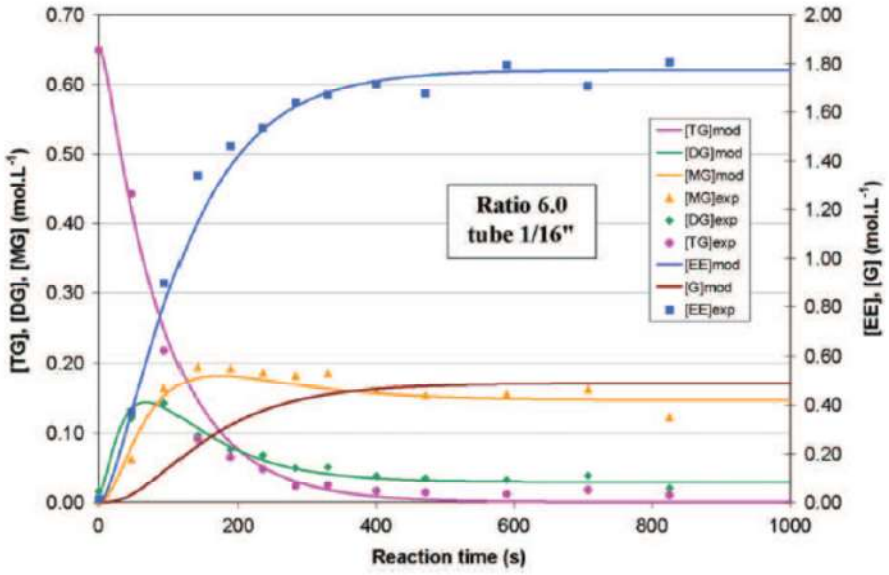


Figura 2.23 – Evolução da concentração dos componentes envolvidos na etanolise do óleo de girassol ao longo do tempo de reação (Richard *et al.*, 2013).

Pontes e Naveira-Cotta (2016) determinaram as seis constantes cinéticas para a reação de transesterificação em um microrreator de placas paralelas. Nesse procedimento empregou-se um modelo matemático difusivo-convectivo-reativo acoplado e não linear que governa as equações do processo de transferência de massa durante a reação de transesterificação. O modelo matemático é resolvido por um método híbrido numérico-analítico chamado Técnica da Transformada Integral Generalizada (GITT). Além do modelo matemático, este procedimento utilizou dados experimentais obtidos na literatura e o método heurístico de otimização Exames de Partículas, para determinar as seis constantes cinética. A Figura 2.24 mostra a comparação das curvas de conversão de triglicerídeo ao longo do tempo para os dados experimentais, para as constantes cinéticas obtidas na literatura e para os dados calculados com o modelo matemático utilizando as constantes cinéticas obtidas pelo método de Exame de Particulas. As constantes cinéticas obtidas pelo método de Exame de Partículas são mostradas na Tabela 2.2. Nesse gráfico pode-se perceber a excelente concordância dos dados experimentais com os dados do obtidos pelo modelo.

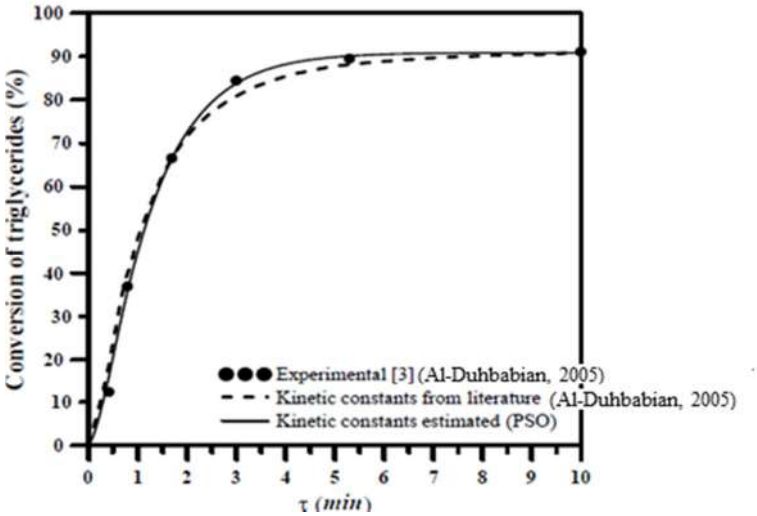


Figura 2.24 – Dados experimentais, conversão calcula utilizando as constantes cinéticas obtidas por Desnis et al. (2008) e conversão calculada usando as constantes cinéticas a partir do método de exame de partículas (Ponte e Naveira-Cotta., 2016).

Tabela 2.2 – Constantes obtidas pelo método de exame de partículas (m^3 mol s^{-1}) (Pontes e Naveira-Cotta, 2016).

k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6
$3{,}17 \times 10^{-6}$	$2{,}461 \times 10^{-6}$	$5{,}378 \times 10^{-5}$	$2{,}874 \times 10^{-4}$	1×10^{-1}	$2{,}221 \times 10^{-2}$

2.5 FABRICAÇÃO DE MICRORREATORES METÁLICOS ATRAVÉS DA MANUFATURA ADITIVA

O desenvolvimento de dispositivos microfluídicos em metal é interessante para aplicações industriais nos quais a durabilidade e os requisitos de transferência de calor são elevados, uma vez que, os metais possuem tanto durabilidade quanto elevada condutividade térmica. As técnicas mais utilizadas para produzir microcanais em substratos metálicos são a microusinagem, a descarga elétrica (Ali, 2009) e a ablação a laser (Chen e Darling, 2012).

Nesses processos, os dispositivos microfluidicos são fabricados utilizando duas placas, onde em uma placa os microcanais são gravados e a outra placa é utilizada para selar o dispositivo. A selagem de um dispositivo microfluídico é um passo importante no processo de fabricação e para todos os dispositivos metálicos, este passo é geralmente realizado por soldagem, por exemplo, “diffusion bonding” (Tabeling, 2005), ou via pressão física através do uso de parafusos ou grampos (Guerrieri e Naveira Cotta, 2014).

A manufatura aditiva é um processo de construir objetos a partir de um modelo sólido tridimensional unindo materiais camada por camada (ASTM Internacional). Também é conhecido como fabricação rápida, prototipagem rápida, impressão 3D, fabricação de formas livres sólidas ou fabricação digital direta (Kruth, 1991; Kruth *et al.*, 1998; Yazdi *et al.*, 2016).

Este método de fabricação permite a construção de objetos trimensionais com geometrias complexas em altas resoluções e em tempos de fabricação relativamente

curtos. Além disso, a fabricação é realizada em um único substrato que evita a etapa de selagem do dispositivo.

Na fabricação de peças metálicas a técnica de manufatura aditiva de Fusão Seletiva a Laser (FSL) vem se destacando no cenário tecnológico de fabricação, pois é a técnica de manufatura rápida que produz peças com maior precisão dimensional, menor rugosidade e maior complexidade geométrica (Marques *et al.*, 2014).

O processo FSL inicia-se construindo um modelo CAD 3D do produto a ser fabricado. Empregando um software específico esta geometria é dividida em secções transversais (camadas). Um feixe de laser, que se movimenta conforme secções divididas pelo software, é responsável pela fusão seletiva do pó metálico, disponível na mesa da máquina. Após a fusão, o material solidifica porque não estar sob ação do laser de alta densidade de potência. Cada secção da peça é, sequencialmente, preenchida com linhas alongadas (filetes) de pó fundido e solidificado (Yadroitsev e Smurov, 2011).

Na literatura poucos trabalhos reportam a construção de microrreatores metálicos via manufatura aditiva.

Binele *et al.* (2010) apresenta as facilidades da microfabricação de alta precisão usando tecnologias computadorizadas como Engenharia Reversa e Fabricação Rápida para analisar a concepção e a contrução de microrreatores para a produção do gás hidrogêneo. Neste trabalho uma placa com microcanais e uma estrutura para alojar essa placa foram fabricadas usando o método de Sinterização Direta de Metal a Laser (DMLS). As placas foram analisadas para verificar a mínima espessura de parede que a máquina pode produzir, e na estrutura para alojar a placa com os microcanais foi verificada a deflexão da peça construída em comparação com o modelo original. A Figura 2.25 mostra a estrutura de encaixe da placa dos microcanais, a placa com os microcanais e as medições das paredes dos microcanais. Os autores observaram que os sistemas DMLS são capazes de produzir

microrreatores e placas contendo microcanais com alta precisão e diferentes materiais.

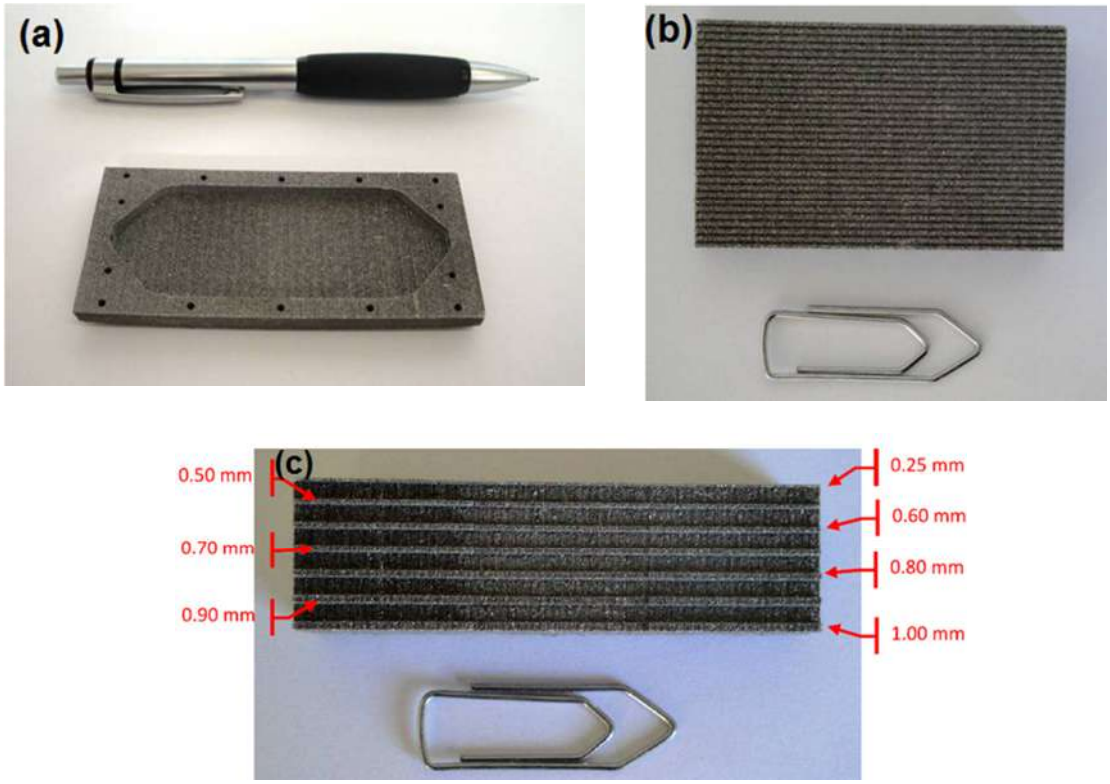


Figura 2.25 – (a) Estrutura de encaixe da placa dos microcanais; (b) a placa com os microcanais; (c) as medições das paredes dos microcanais (Bineli *et al.*, 2010).

Binele *et al.* (2011) apresenta as facilidades da microfabricação de alta precisão para a concepção e a contrução de dois componentes de um microrreator (uma placa com microcanais e uma estrutura para alojar essa placa). Neste trabalho, os componentes do microrreator foram fabricadas usando o método de Sinterização Direta de Metal a Laser (DMLS) e as condições de processamento bem como as características microestrutural foram avaliadas. Liga de alumínio foi o material utilizado na fabricação do microrreator e suas partes são mostradas na Figura 2.25a e 2.25b. Os autores observaram que o controle dos parâmetros de processamento, especialmente a potência do laser e a velocidade de scan, são necessários para se conseguir um mecanismo viável, por sinterização do pó, para se obter uma estrutura

porosa ou uma estrutura densa nas peças. Os resultados deste trabalho demonstram coerência com os resultados da literatura.

Desta forma, pode-se afirmar que a utilização de microrreatores melhora a eficiência da síntese de biodiesel e consequentemente diminui os tempos necessários de reação, todavia uma diminuta quantidade de biodiesel é produzida por um único microrreator. Neste sentido, o escalonamento da produção fazendo uso de múltiplos microrreatores em paralelo é desejado para uma maior competitividade desta tecnologia.

Outro ponto importante reside no fato de que a maioria dos microrreatores retratados na literatura hoje disponivel, são fabricados em substratos poliméricos, o que dificulta o aquecimento da reação, alguns poucos de metal, mas com métodos de fabricação de alto custo e com muitas etapas de fabricação.

Em geral o aquecimento da reação, retratada nestes trabalhos, é baseada na utilização de banhos térmicos, o que seria impeditivo em um projeto escalonado da produção com base em múltiplos microrreatores. É neste contexto, que o presente projeto pretende contribuir com o projeto escalonado de múltiplos microrreatores metálicos, com a proposição de um dispositivo que acopla o microrreator a um microtrocador de calor, permitindo assim a utilização de calor rejeitado para o aumento da temperatura de reação.

Outra frente de contribuição do presente estudo baseia-se na importância fundamental do uso de constantes cinéticas apropriadas na microescala para a modelagem fisico-quimica-matemática destas reações de transesterificação. Neste contexto é desenvolvido um modelo matemático simples, não linear e acoplado composto de EDO's de 1ª ordem que possibilita simulações com custos computacionais reduzidos. Além disso, pretende-se utilizar dados experimentais reais, com baixas taxas de conversão, que maximiza a presença das espécieis intermediárias, e aumenta a sensibilidade do problema aos parâmetros, para estimar os parâmetros cinéticos fundamentais nesta modelagem na microescala.

A maior parte dos trabalhos presentes na literatura reporta a síntese de biodiesel em microrreatores utilizando metanol, e alguns poucos trabalhos reportam o uso do etanol na síntese de biodiesel em microrreatores. Sendo assim, baseado na matriz energética nacional o presente estudo focará suas análises teóricas-experimental na rota etilica de transesterificação.

CAPÍTULO 3 - PROBLEMA DIRETO: MODELAGEM DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO EM MICRORREATORES

Este capítulo tem como objetivo apresentar a modelagem matemática do fenômeno de transferência de massa que ocorre durante a síntese do biodiesel em microrreatores por meio da reação de transesterificação. A modelagem matemática inicia-se com a ánalise do escoamento entre os dois fluidos reagentes (óleo e álcool) assumindo escoamento bifásico, interno, laminar, estratificado, completamente desenvolvido. Em seguida, a partir de um modelo matemático trimensional difusivo-convectico-reativo que descreve o comportamento físico-quimico das seis espécies envolvidas na síntese de biodiesel e fazendo uso da Técnica das Equações Integrais Acopladas (CIEA), foi possível propor um modelo matemático simplificado, mas ainda capaz de incorporar a característica não-linear do problema acoplando todas as espécies, formado por EDO's de primeira ordem, para a análise da transferência de massa.

Os resultados do modelo matemático reduzido formado por EDO's de primeira ordem são criticamente comparados com os resultados do modelo matemático trimensional difusivo-convectico-reativo.

3.1 MODELAGEM MATEMÁTICA DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

O modelo matemático de transferência de massa descrito neste trabalho foi desenvolvido a partir do modelo matemático tridimensional, não linear e acoplado que governa as espécies envolvidas na reação de transesterificação (Pontes *et al.*, 2015).

Este modelo é obtido a partir da equação geral da transferência de massa, assumindo o processo em estado estacionário com escoamento laminar estratificado completamente desenvolvido e com propriedades físicas constantes.

As equações cinéticas foram obtidas assumindo reações de segunda ordem, consecutivas, elementares e reversíveis, que são escritas como termo fonte nas equações de transferência de massa para as espécies. O mecanismo da reação de transesteficação comentado secção 2.1 é re-apresentado na Figura 3.1.

$$\text{Triglicerídeo (TG) + Álcool (A)} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \text{Diglicerídeo + Éster (B)}$$

$$\text{Diglicerídeo (DG) + Álcool (A)} \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} \text{Monoglicerídeo + Éster (B)}$$

$$\text{Monoglicerídeo (MG) + Álcool (A)} \underset{k_6}{\overset{k_5}{\rightleftharpoons}} \text{Glicerol (GL)+ Éster(B)}$$

Figura 3.1 - Esquema do mecanismo da reação de transesterificação.

A Figura 3.2 apresenta o desenho esquemático do volume de controle para a análise da transferência de massa e do perfil de velocidade estratificado em microrreatores, na Figura ilustra-se as fases álcool e triglicerídeo que escoam no interior do microrreactor.

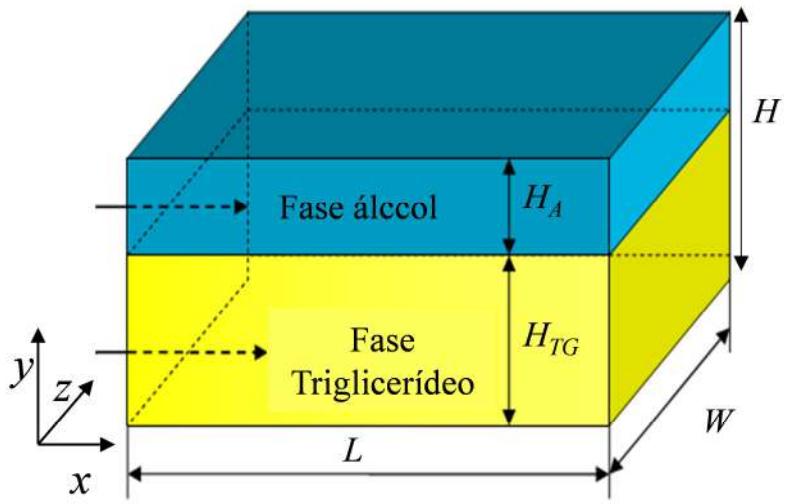


Figura 3.2 - Desenho esquemático das fases álcool e triglicerídeo que escoa no interior do microrreactor em diferentes espessuras de camada. Adaptado de Al-Dhubabian (2005).

Para obter as equações da concentração para as espécies envolvidas na reação de transesterificação para a produção de biodiesel foi assumido também as seguintes hipóteses:

- Admite-se que os maiores efeitos reativos ocorrem na fase composta inicialmente apenas por triglicerídeo (Al-Dhubabian, 2005). Isto pode ser justificado pelas elevadas concentrações de alimentação da espécie álcool em sistemas para a transesterificação, comportando-se esta no escoamento estratificado como um reservatório de concentração infinita na interface em relação à fase triglicerídeo;
- Devido à alta concentração da fase álcool não é esperado variações significativas de concentração na interface e dessa forma, a concentração de álcool na interface pode ser modelada como um termo fonte com um valor aproximadamente constante avaliado na fase triglicerídeo;
- Existe difusão somente do reagente álcool através da interface e as outras espécies ficam confinadas na fase triglicerídeo;
- Como o modelo físico-químico aqui adotado considera que a reação ocorre predominantemente na fase triglicerídeo, assumiu-se que os reagentes, intermediários e produtos estão sujeitos ao mesmo efeito advectivo que a fase triglicerídeo, e, portanto, foi imposto para as demais especieis intermediarias (DG, MG, GL e B) o mesmo perfil de velocidade que para a especie triglicerídeo;
- Nas paredes do microrreator é considerado condição de não penetrabilidade;
- Na saída do microrreator é assumido que o gradiente da concentração é nulo para todas as espécies, uma vez que, todas as espécies apresentam concentração finita na saída do microrreator.

- Admite-se que a massa específica, a viscosidade, os coeficientes de difusão e as constantes cinéticas não são significativamente afetados pela transferência de massa e pela reação química sendo, portanto, considerados independentes da concentração das espécies.
- A temperatura de reação deverá afetar somente as constantes cinéticas, as quais deverão ser ajustadas através da equação de Arrhenius.

Diante das hipóteses supracitadas as equações para a concentração das espécies envolvidas no processo de transesterificação é dado por:

$$u_{TG}(y,z)\frac{\partial C_s}{\partial x} = D_s\left(\frac{\partial^2 C_s}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_s}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_s}{\partial z^2}\right) + g_s \qquad (3.1a)$$

$$C_{TG}(0,y,z) = C_{TGo},\ C_s(0,y,z) = 0,\ \text{onde s= A, DG, MG, GL, B} \qquad (3.1b,c)$$

$$\left.\frac{\partial C_s}{\partial x}\right|_{x=L} = 0,\ \left.\frac{\partial C_s}{\partial y}\right|_{y=0} = 0\ ,\left.\frac{\partial C_s}{\partial z}\right|_{z=0} = 0,\ \left.\frac{\partial C_s}{\partial z}\right|_{z=w} = 0\ \text{onde s = A, TG, DG, MG, GL, B} \qquad (3.1d\text{-}g)$$

$$C_A(x,H_{TG},z) = C_A^*,\ \left.\frac{\partial C_s}{\partial y}\right|_{y=H_{TG}} = 0,\ \ \text{onde s = TG, DG, MG, GL, B} \qquad (3.1h,i)$$

em que, C_s representa a concentração das espécies, C_A^* representa a concentração de equilíbrio da espécie álcool na interface, C_{TGo} é a concentração de entrada de triglicerídeos e g_s representa as relações das reações cinéticas para uma espécie genérica, s, envolvida na reação de transesterificação. A Tabela 3.1 apresenta as expressões para g_s, onde k_i representa as constantes cinéticas da reação de transesterificação.

Tabela 3.1 – Equações cinéticas para as espécies envolvidas na reação de transesterificação (Noureddini e Zhu, 1997)

Espécie s	g_s
TG	$-k_1C_{TG}C_A + k_2C_{DG}C_B$
A	$-k_1C_{TG}C_A + k_2C_{DG}C_B - k_3C_{DG}C_A + k_4C_{MG}C_B - k_5C_{MG}C_A + k_6C_{GL}C_B$
DG	$k_1C_{TG}C_A - k_2C_{DG}C_B - k_3C_{DG}C_A + k_4C_{MG}C_B$
MG	$k_3C_{DG}C_A - k_4C_{MG}C_B - k_5C_{MG}C_A + k_6C_{GL}C_B$
GL	$k_5C_{MG}C_A - k_6C_{GL}C_B$
B	$k_1C_{TG}C_A - k_2C_{DG}C_B + k_3C_{DG}C_A - k_4C_{MG}C_B + k_5C_{MG}C_A - k_6C_{GL}C_B$

O modelo matemático acima proposto para o problema de transferência de massa foi adimensionalizado utilizando os grupos adimensionais descritos nas equações (3.2):

$$F_{TG} = \frac{C_{TG}}{C_{TGo}};\quad F_A = \frac{C_A}{C_{TGo}};\quad F_{DG} = \frac{C_{DG}}{C_{TGo}};\quad F_{MG} = \frac{C_{MG}}{C_{TGo}};\quad F_B = \frac{C_B}{C_{TGo}};\quad F_{GL} = \frac{C_{GL}}{C_{TGo}};\quad F_{Ao} = \frac{C_A^*}{C_{TGo}}$$

$$Y = \frac{y}{H_{TG}};\quad X = \frac{x}{L};\quad Z = \frac{z}{w};\quad U_{TG}(Y,Z) = u_{TG}(Y,Z);\ \varsigma = LC_{TGo};\quad \xi_s = \frac{LD_s}{H_{TG}^2},\quad \gamma = \frac{H_{TG}^2}{L^2};\ \text{e}$$

$$\delta = \frac{H_{TG}^2}{w^2} \qquad (3.2a\text{-}p)$$

onde D_s é o coeficiente de difusão mássico das espécies.

Assim as equações para a concentração das espécies envolvidas no processo de transesterificação em sua forma adimensional pode ser escrito como:

$$U_{TG}(Y,Z)\frac{\partial F_s(X,Y,Z)}{\partial X} = \xi_s\left(\gamma\frac{\partial^2 F_s(X,Y,Z)}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 F_s(X,Y,Z)}{\partial Y^2} + \delta\frac{\partial^2 F_s(X,Z)}{\partial Z^2}\right) + \varsigma G_s \qquad (3.3a)$$

$$F_{TG}(0,Y,Z) = 1,\quad F_s(0,Y,Z) = 0,\ \text{onde s= A, DG, MG, GL,B} \qquad (3.3b,c)$$

$$\left.\frac{\partial F_s}{\partial X}\right|_{X=1} = \left.\frac{\partial F_s}{\partial Z}\right|_{Y=0} = \left.\frac{\partial F_s}{\partial Z}\right|_{Z=0} = \left.\frac{\partial F_s}{\partial Z}\right|_{Z=1} = 0\ \text{onde s = A, TG, DG, MG, GL, B} \qquad (3.3d\text{-}g)$$

$$F_A(X,1,Z) = F_{A_0}\ ; \qquad \left.\frac{\partial F_s}{\partial Z}\right|_{Y=1} = 0 \text{ onde s = TG, DG, MG, GL, B} \tag{3.3h,i}$$

em que, F_s representa a concentração adimensional das espécies e G_s representa as relações das reações cinéticas adimensional para uma espécie genérica, s, envolvida na reação de transesterificação. A Tabela 3.2 apresenta as expressões adimensionalizadas para G_s.

Tabela 3.2 – Relações cinéticas adimensionais para as espécies na reação de transesterificação (Pontes *et al.*, 2015).

Espécie, **s**	G_s
TG	$-k_1F_{TG}F_A + k_2F_{DG}F_B$
A	$(-k_1F_{TG} - k_3F_{DG} - k_5F_{MG})F_A + (k_2F_{DG} + k_4F_{MG} + k_6F_{GL})F_B$
DG	$(k_1F_{TG} - k_3F_{DG})F_A + (-k_2F_{DG} + k_4F_{MG})F_B$
MG	$(k_3F_{DG} - k_5F_{MG})F_A + (-k_4F_{MG} + k_6F_{GL})F_B$
GL	$k_5F_{MG}F_A - k_6F_{GL}F_B$
B	$(k_1F_{TG} + k_3F_{DG} + k_5F_{MG})F_A + (-k_2F_{DG} - k_4F_{MG} - k_6F_{GL})F_B$

3.2 MODELAGEM MATEMÁTICA PARA O ESCOAMENTO

O escoamento entre os dois fluidos é considerado estratificado e laminar e é obtido a partir das equações de Navier-Stokes, assumindo escoamento interno e completamente desenvolvido com propriedades físicas constantes. Por hipótese, os efeitos de instabilidade e curvatura na interface entre os fluidos não são consideradas (Pontes *et al.*, 2015). O perfil de velocidade estratificado é representado esquematicamente na Figura 3.3, onde H_{TG} e H_A representam, respectivamente, a altura da camada de triglicerídeo e a altura da camada de álcool, L representa o

comprimento do microcanal que possui uma secção quadrada de largura w e ρ e μ representam, respectivamente, a massa específica e a viscosidade dinâmica.

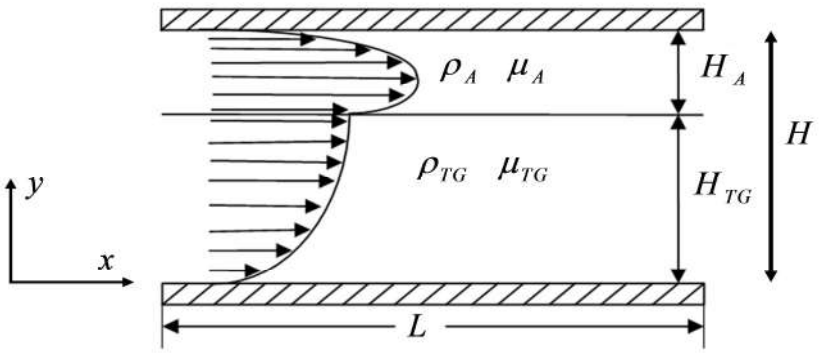


Figura 3.3 - Perfil de velocidade estratificado em microrretor de placas paralelas. Adaptado de Al – Dhubabian (2005)

No desenvolvimento do perfil de velocidade é considerado que os fluidos reagentes são imiscíveis e são introduzidos no microrreator com a vazão volumétrica conhecida. Além disso, consideram-se as condições de não deslizamento nas paredes do microrreator e de continuidade da velocidade e tensão de cisalhamento na interface entre os fluidos. Diante das condições supracitadas, as equações de Navier-Stokes para escoamento completamente desenvolvido em um microcanal retangular pode ser escritas como:

$$\frac{\partial P}{\partial x} = \mu_{TG}\left(\frac{\partial^2 u_{TG}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_{TG}}{\partial z^2}\right),\ 0 < z < w,\ 0 < y < H_{TG} \tag{3.4a}$$

$$\frac{\partial P}{\partial x} = \mu_{A}\left(\frac{\partial^2 u_{A}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_{A}}{\partial z^2}\right),\ 0 < z < w,\ H_{TG} < y < H \tag{3.4b}$$

$$u_{TG}(y,0) = u_{TG}(y,w) = u_{A}(y,0) = u_{A}(y,w) = 0 \tag{3.4c-f}$$

$$u_{TG}(0,z) = u_{A}(H,z) = 0 \tag{3.4g,h}$$

$$u_{TG}(H_{TG},z) = u_{A}(H_{TG},z) \tag{3.4i}$$

$$-\mu_{TG}\left.\frac{\partial u_{TG}}{\partial y}\right|_{y=H_{TG}} = -\mu_A\left.\frac{\partial u_A}{\partial y}\right|_{y=H_{TG}} \tag{3.4j}$$

O problema, definido pelas equações (3.4), foi resolvido analiticamente por Pontes *et al.*, (2015) por meio da Técnica da Transformada Integral Clássica (CITT). A partir da solução proposta por Pontes *et al.*, (2015), o perfil de velocidade para as fases triglicerídeo e álcool de um microrreator com secção quadrada, podem ser escritos, respectivamente, pelas equações (3.5a) e (3.5b),

$$\begin{aligned} u_{TG}(y,z) = \sum_{i=1}^{\infty}\left(\frac{2}{w}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\left(\frac{i\pi}{w}z\right) S_i \Bigg\{ & \left(1+\frac{\mu_A}{\mu_{TG}}\right)\left[-\operatorname{senh}\left(\frac{Hi\pi}{w}\right)+\operatorname{senh}\left(\frac{i\pi(H-y)}{w}\right)\right]+ \\ & +\left(\frac{\mu_A}{\mu_{TG}}-1\right)\left[\operatorname{senh}\left(\frac{(H-2H_{TG})i\pi}{w}\right)+\operatorname{senh}\left(\frac{i\pi(H-H_{TG}+y)}{w}\right)+\right. \\ & \left.-\operatorname{senh}\left(\frac{i\pi(H-H_{TG}-y)}{w}\right)-\operatorname{senh}\left(\frac{i\pi(H-2H_{TG}+y)}{w}\right)\right]+2\operatorname{senh}\left(\frac{i\pi y}{w}\right)\Bigg\} \end{aligned} \tag{3.5a}$$

$$\begin{aligned} u_{A}(y,z) = \sum_{i=1}^{\infty}\left(\frac{2}{w}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\left(\frac{i\pi}{w}z\right) S_i \Bigg\{ & \left(1+\frac{\mu_{TG}}{\mu_A}\right)\left[-\operatorname{senh}\left(\frac{Hi\pi}{w}\right)+\operatorname{senh}\left(\frac{i\pi y}{w}\right)\right]+ \\ & +\left(1-\frac{\mu_{TG}}{\mu_A}\right)\left[\operatorname{senh}\left(\frac{(H-2H_{TG})i\pi}{w}\right)+\operatorname{senh}\left(\frac{i\pi(2H_{TG}-y)}{w}\right)+\right. \\ & \left.-\operatorname{senh}\left(\frac{i\pi(H-H_{TG}-y)}{w}\right)-\operatorname{senh}\left(\frac{i\pi(H+H_{TG}-y)}{w}\right)\right]+2\operatorname{senh}\left(\frac{i\pi(H-y)}{w}\right)\Bigg\} \end{aligned} \tag{3.5b}$$

onde $$S_i = \frac{-2\sqrt{2}w^{5/2}\Delta P}{i^3 L\pi^3\left[(\mu_{TG}-\mu_A)\operatorname{senh}\left(\frac{(H-2H_{TG})i\pi}{w}\right)+(\mu_{TG}+\mu_A)\operatorname{senh}\left(\frac{Hi\pi}{w}\right)\right]} \tag{3.5c}$$

com i = 1,3,5,...

Como critério para determinação da altura da camada da fase triglicerídeo, H_{TG}, será utilizada a razão entre as vazões volumétricas de alimentação dos dois fluidos reagentes no microrreator, ou seja, Q_{TG}/Q_A. Para isso, primeiramente deve-se

determinar uma relação para a vazão volumétrica para cada fluido, a qual é apresentado pelas equações (3.6a,b).

$$Q_{TG} = wH_{TG}\left(\frac{1}{wH_{TG}}\int_0^w\int_0^{H_{TG}} u_{TG}(y,z)\,dydz\right) = \int_0^w\int_0^{H_{TG}} u_{TG}(y,z)\,dydz \tag{3.6a}$$

$$Q_A = w(H-H_{TG})\left(\frac{1}{w(H-H_{TG})}\int_0^w\int_{H_{TG}}^{H} u_A(y,z)\,dydz\right) = \int_0^w\int_{H_{TG}}^{H} u_A(y,z)\,dydz \tag{3.6b}$$

A partir das hipóteses de que os dois fluidos são submetidos à mesma variação de pressão e que esta é constante ao longo do microrreator, a queda de pressão pode ser determinada isolando ΔP na equação da vazão volumétrica da fase triglicerídeo. Dessa forma, ΔP é dada pela equação (3.7).

$$\Delta P = Q_{TG}\sum_{i=1}^{\infty}\frac{\pi^5 i^5 L}{2\left((-1)^i-1\right)^2 w^3}\frac{\mu_{TG}\left[(\mu_{TG}-\mu_A)\,\mathrm{senh}\left(\frac{\pi i(H-2H_{TG})}{w}\right)+(\mu_{TG}+\mu_A)\,\mathrm{senh}\left(\frac{\pi iH}{w}\right)\right]}{\begin{array}{l}\mu_A\left[\begin{array}{l}\pi H_{TG} i\left(\mathrm{senh}\left(\frac{\pi Hi}{w}\right)-\mathrm{senh}\left(\frac{\pi i(H-2H_{TG})}{w}\right)\right)+\\ -2w\left(-2\cosh\left(\frac{\pi i(H-H_{TG})}{w}\right)+\cosh\left(\frac{\pi i(H-2H_{TG})}{w}\right)+\cosh\left(\frac{\pi Hi}{w}\right)\right)\end{array}\right]+\\ +\mu_{TG}\left[\begin{array}{l}\pi H_{TG} i\left(\mathrm{senh}\left(\frac{\pi Hi}{w}\right)+\mathrm{senh}\left(\frac{\pi i(H-2H_{TG})}{w}\right)\right)+2w\cosh\left(\frac{\pi i(H-2H_{TG})}{w}\right)+\\ -2w\left(\cosh\left(\frac{\pi i(H-H_{TG})}{w}\right)+\cosh\left(\frac{\pi H_{TG} i}{w}\right)\right)+2w\end{array}\right]\end{array}} \tag{3.7}$$

3.3 METODOLOGIA DE SOLUÇÃO DO PROBLEMA DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

No contexto do presente trabalho, o modelo matemático de transferência de massa apresentado anteriormente neste capítulo na forma adimensional é reformulado utilizando a Técnica das Equações Integrais Acopladas (Coupled Integral Equations

Approach - CIEA) (Cotta e Mikhailov, 1997), sendo posteriormente resolvido numericamente pelo Método das Linhas através da utilizanção da rotina NDSolve da Plataforma *Mathematica 10.0*.

A Técnica das Equações Integrais Acopladas (CIEA) consiste em uma técnica de reformulação utilizada em problemas de difusão e convecção-difusão (Cotta e Mikhailov, 1997), que tem a finalidade de reduzir a formulação matemática original eliminando uma ou mais variáveis espaciais através das médias nestas direções. Dessa forma, é obtida uma formulação simplificada do sistema diferencial parcial, por meio da redução do número de variáveis independentes em situações multidimensionais, pela integração completa da equação diferencial parcial em uma ou mais variáveis espaciais, mas retendo algumas informações na direção integrada por meio das condições de contorno relacionadas. Diferentes níveis de aproximação em tal reformulação podem ser utilizados, iniciando pela análise de parâmetros concentrados clássica. Entretanto, formulações melhoradas podem ser obtidas por meio das aproximações de Hermite para integrais (Cotta e Mikhailov, 1997).

A fórmula de Hermite para aproximação de uma integral, baseada no valor do integrando e de suas derivadas nos limites de integração, é dada na seguinte forma (Cotta e Mikhailov, 1997):

$$\int_{x_{i-1}}^{x_i} y^*(x^*)dx^* \cong \sum_{\upsilon=0}^{\alpha} C_\upsilon y^{*(\upsilon)}_{i-1} + \sum_{\upsilon=0}^{\beta} D_\upsilon y^{*(\upsilon)}_{i} \tag{3.8}$$

sendo $y^*(x^*)$ e suas derivadas $y^{*(\upsilon)}(x^*)$, definidas para todo $x^* \in (x^*_{i-1}, x^*_i)$. Além disso, é assumido que o valor numérico de $y^{*(\upsilon)}(x^*_{i-1}) \equiv y^{*(\upsilon)}_{i-1}$ para $\upsilon=0,1,2,...,\alpha$ e $y^{*(\upsilon)}(x^*_i) \equiv y^{*(\upsilon)}_i$ para $\upsilon=0,1,2,...,\beta$, estão disponíveis nos pontos finais do intervalo.

De tal maneira, a integral de $y^*(x^*)$ é expressa como uma combinação linear de $y^*(x^*_{i-1})$, $y^*(x^*_i)$ e suas derivadas, $y^{*(\upsilon)}(x^*_{i-1})$, até a ordem $\upsilon=\alpha$, e $y^{*(\upsilon)}(x^*_i)$, até a ordem

$\upsilon=\beta$. Isto é chamado aproximação $H_{\alpha,\beta}$. A expressão resultante para a aproximação $H_{\alpha,\beta}$ é dada por (Cotta e Mikhailov, 1997).

$$\int_{x_{i-1}}^{x_i} y^*(x^*)dx^* = \sum_{\upsilon=0}^{\alpha} C_\upsilon(\alpha,\beta) h_i^{\upsilon+1} y^{*(\upsilon)}_{i-1} + \sum_{\upsilon=0}^{\beta} C_\upsilon(\beta,\alpha)(-1)^\upsilon h_i^{\upsilon+1} y^{*(\upsilon)}_{i} + O\left(h_i^{\alpha+\beta+3}\right) \tag{3.9}$$

em que $h_i = x^*_i - x^*_{i-1}$ e $C_\upsilon(\alpha,\beta) = \dfrac{(\alpha+1)!(\alpha+\beta+1-\upsilon)!}{(\upsilon+1)!(\alpha-\upsilon)!(\alpha+\beta+2)!}$ (3.10)

O objetivo principal do uso da CIEA é melhorar, ou corrigir, a reformulação clássica por média do potencial (Classical Lumped Formulation) incorporando as informações dos contornos (Improved Lumped-Differential Formulation), mantendo o mesmo nível de simplicidade para o modelo final reformulado que seria obtido pela reformulação classica. Diferentes níveis de aproximações podem ser obtidas com o uso da CIEA, o que aumenta o envolvimento analítico, mas também a acurácia da aproximação.

Neste trabalho, foram consideradas duas diferentes aproximações de Hermite, $H_{0,0}$ e $H_{1,1}$, expressas de forma genérica como:

$$H_{0,0} \rightarrow \int_0^h y^*(x^*)dx^* \cong \frac{h}{2}\left(y^*(0) + y^*(h)\right) \tag{3.11}$$

$$H_{1,1} \rightarrow \int_0^h y^*(x^*)dx^* \cong \frac{h}{2}\left(y^*(0) + y^*(h)\right) + \frac{h^2}{12}\left(y^{*\prime}(0) - y^{*\prime}(h)\right) \tag{3.12}$$

que correspondem, respectivamente, às regras do trapézio e do trapézio corrigido.

Desta forma, no procedimento de reformulação do problema de transferência de massa difusivo-convectivo aqui abordado, aproximou-se as concentrações das espécies e o fluxo de massa das espécies adimensionais, de forma melhorada, respectivamente, pelas fórmulas de Hermite para integrais $H_{1,1}$ e $H_{0,0}$, primeiro

integrando na direção transversal ao escoamento (direção Z) e depois integrando na direção vertical ao escoamento (direção Y). Esta solução combinada $H_{1,1}$ e $H_{0,0}$ não muda a natureza da formulação clássica de parâmetros concentrados, mas tão somente modifica os coeficientes da equação, esperando-se uma maior acurácia dos resultados para as concentrações médias.

A concentração média adimensional na direção transversal (Z), $\overline{F}_s$, é dada como:

$$\overline{F}_s(X,Y) \equiv \frac{\int_0^1 U_{TG}(Y,Z)F_s(X,Y,Z)dZ}{\int_0^1 U_{TG}(Y,Z)dZ} \tag{3.13a}$$

Fazendo $\overline{U}_{TG}(Y) = \int_0^1 U_{TG}(Y,Z)dZ$, tem-se a aproximação, $H_{1,1}$ para a concentração das espécies adimensionais dada por :

$$\overline{F}_s(X,Y) \approx \frac{1}{\overline{U}_{TG}(Y)}\left(\frac{1}{2}\left(U_{TG}(Y,0)F_s(X,Y,0) + U_{TG}(Y,1)F_s(X,Y,1)\right) + \frac{1}{12}\left(\left.\frac{\partial U_{TG}F_s}{\partial Z}\right|_{Z=0} - \left.\frac{\partial U_{TG}F_s}{\partial Z}\right|_{Z=1}\right)\right) \tag{3.13b}$$

onde s=TG,DG, MG, A, B, GL

Utilizando a aproximação $H_{0,0}$, o fluxo de massa médio na sua forma adimensional na direção transversal pode ser aproximado por:

$$\begin{aligned}\int_0^1 \frac{\partial U_{TG}F_s(X,Y,Z)}{\partial Z}dZ &\equiv \left[U_{TG}(Y,1)F_s(X,Y,1) - U_{TG}(Y,0)F_s(X,Y,0)\right] = \\ &= \frac{1}{2}\left(\left.\frac{\partial U_{TG}F_s}{\partial Z}\right|_{Z=0} + \left.\frac{\partial U_{TG}F_s}{\partial Z}\right|_{Z=1}\right)\end{aligned} \tag{3.14}$$

onde s=TG,DG,MG, A, B, GL

O sistema de eqs. (3.3) é então reformulado tomando a média na direção transversal operando-a com $\frac{\int_0^1 -- dZ}{\bar{U}_{TG}}$ e considerando que Pontes *et al.* (2015) indica elevados valores para o número de Péclet, dessa forma, o termo da difusão longitudinal foi desprezado, e assim se alcança o seguinte sistema:

$$\bar{U}_{TG}(Y)\frac{\partial \bar{F}_s(X,Y)}{\partial X} = \xi_s\left(\frac{\partial^2 V(Y)\bar{F}_s(X,Y)}{\partial Y^2}\right) + \varsigma R(Y)\bar{G}_s \text{ onde s = TG, DG, MG, A, GL, B} \quad (3.15a)$$

$$\bar{F}_{TG}(0,Y) = 1, \quad \bar{F}_s(0,Y) = 0, \text{ onde s= A, DG, MG, GL, B} \quad (3.15b,c)$$

$$\left.\frac{\partial \bar{F}_s}{\partial X}\right|_{X=1} = \left.\frac{\partial \bar{F}_s}{\partial Y}\right|_{Y=0} = 0 \text{ onde s = A, TG, DG, MG, GL, B} \quad (3.15d,e)$$

$$\bar{F}_A(X,1) = F_{A_0}; \quad \left.\frac{\partial \bar{F}_s}{\partial Y}\right|_{Y=1} = 0 \text{ onde s = TG, DG, MG, GL, B} \quad (3.15f,g)$$

$$\text{onde } V(Y) = 3\bar{U}_{TG}\left(\frac{1}{\left.\frac{\partial U_{TG}}{\partial Z}\right|_{Z=0}} - \frac{1}{\left.\frac{\partial U_{TG}}{\partial Z}\right|_{Z=1}}\right) \text{ e,} \quad (3.16a)$$

$$R(Y) = 18\bar{U}_{TG}^2\left(\frac{1}{\left(\left.\frac{\partial U_{TG}}{\partial Z}\right|_{Z=0}\right)^2} - \frac{1}{\left(\left.\frac{\partial U_{TG}}{\partial Z}\right|_{Z=1}\right)^2}\right) \quad (3.16b)$$

O sistema de eqs. (3.15) é em seguida reformulado tomando a média na direção vertical (direção Y) operando-a com $\frac{\int_0^1 -- dY}{\bar{\bar{U}}_{TG}}$ de modo similar ao realizado para direção transversal (direção Z), e, dessa forma, se obtém o sistema 3.17-3.18 abaixo.

A equação para o álcool (3.17b) difere das equações para as demais espécies (3.17a) por apresentar uma condição de contorno em Y=1 ($\bar{F}_A(X,1) = F_{A_0}$) diferentes

das condições de contorno em Y=1 das demais espécies $\left(\left.\frac{\partial F_s}{\partial Y}\right|_{Y=1}=0\right)$. Dessa forma quando são aplicadas as fórmulas de Hermite para integrais fica como mostrado na equação (3.17b). A Tabela 3.3 apresenta as expressões adimensionalizadas para $\overline{\overline{G}}_s$.

$$\overline{\overline{U}}_{TG}\frac{d\overline{\overline{F}}_s(X)}{dX}=\varsigma\overline{\overline{G}}_s \text{ onde s= TG, DG, MG, GL, B} \tag{3.17a}$$

$$\overline{\overline{U}}_{TG}\frac{d\overline{\overline{F}}_A(X)}{dX}=\xi_A\left(3P^*\overline{\overline{F}}_A(X)+Q^*\right)+\varsigma\overline{\overline{G}}_A \tag{3.17b}$$

$$\overline{\overline{F}}_{TG}(0)=1,\quad \overline{\overline{F}}_s(0)=0,\quad \text{onde s= A, DG, MG, GL,B} \tag{3.17c,d}$$

$$\text{onde } \overline{\overline{U}}_{TG}=\int_0^1\overline{U}_{TG}(Y)dY,\quad P^*=\frac{-6V(1)\overline{\overline{U}}_{TG}}{\overline{U}_{TG}(1)} \text{ e } Q^*=V(1)F_{A_0}\left(4-\frac{1}{\overline{U}_{TG}(1)}\left.\frac{\partial\overline{U}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=1}\right) \tag{3.18a,b,c}$$

Tabela 3.3 – Relações cinéticas adimensionais reformuladas para as espécies na reação de transesterificação

Espécie, **s**	$\overline{\overline{G}}_s$
TG	$-k_1\left(M\overline{\overline{F}}_{TG}\overline{\overline{F}}_A+N\overline{\overline{F}}_{TG}\right)+k_2O\overline{\overline{F}}_{DG}\overline{\overline{F}}_B$
A	$\left(-k_1\overline{\overline{F}}_{TG}-k_3\overline{\overline{F}}_{DG}-k_5\overline{\overline{F}}_{MG}\right)M\overline{\overline{F}}_A+\left(-k_1\overline{\overline{F}}_{TG}-k_3\overline{\overline{F}}_{DG}-k_5\overline{\overline{F}}_{MG}\right)N+$ $+\left(k_2\overline{\overline{F}}_{DG}+k_4\overline{\overline{F}}_{MG}+k_6\overline{\overline{F}}_{GL}\right)O\overline{\overline{F}}_B$
DG	$\left(k_1\overline{\overline{F}}_{TG}-k_3\overline{\overline{F}}_{DG}\right)M\overline{\overline{F}}_A+\left(k_1\overline{\overline{F}}_{TG}-k_3\overline{\overline{F}}_{DG}\right)N+\left(-k_2\overline{\overline{F}}_{DG}+k_4\overline{\overline{F}}_{MG}\right)O\overline{\overline{F}}_B$
MG	$\left(k_3\overline{\overline{F}}_{DG}-k_5\overline{\overline{F}}_{MG}\right)M\overline{\overline{F}}_A+\left(k_3\overline{\overline{F}}_{DG}-k_5\overline{\overline{F}}_{MG}\right)N+\left(-k_4\overline{\overline{F}}_{MG}+k_6\overline{\overline{F}}_{GL}\right)O\overline{\overline{F}}_B$
GL	$k_5M\overline{\overline{F}}_{MG}\overline{\overline{F}}_A+k_5N\overline{\overline{F}}_{MG}-k_6O\overline{\overline{F}}_{GL}\overline{\overline{F}}_B$
B	$\left(k_1\overline{\overline{F}}_{TG}+k_3\overline{\overline{F}}_{DG}+k_5\overline{\overline{F}}_{MG}\right)M\overline{\overline{F}}_A+\left(k_1\overline{\overline{F}}_{TG}+k_3\overline{\overline{F}}_{DG}+k_5\overline{\overline{F}}_{MG}\right)N+$ $+\left(-k_2\overline{\overline{F}}_{DG}-k_4\overline{\overline{F}}_{MG}-k_6\overline{\overline{F}}_{GL}\right)O\overline{\overline{F}}_B$

$$\text{onde } M = \frac{-3\bar{\bar{U}}_{TG}^{2}\left(R(1)\left(\left.\frac{\partial \bar{U}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=0}\right)^{2} + 6R(0)\bar{U}_{TG}(1)\left(\left.\frac{\partial \bar{U}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=1} + 2\bar{U}_{TG}(1)\right)\right)}{\left(\left.\frac{\partial \bar{U}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=0}\right)^{2}\bar{U}_{TG}(1)\left(\left.\frac{\partial \bar{U}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=1} - 4\bar{U}_{TG}(1)\right)} \tag{3.19}$$

$$N = \frac{-F_{A_0}\bar{\bar{U}}_{TG}\left(12R(0)\left(\bar{U}_{TG}(1)\right)^{2}\left(\left.\frac{\partial \bar{U}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=1} - 2\bar{U}_{TG}(1)\right) + R(1)\left(\left.\frac{\partial \bar{U}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=0}\right)^{2}\left(\left.\frac{\partial \bar{U}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=1} + 2\bar{U}_{TG}(1)\right)\right)}{2\left(\left.\frac{\partial \bar{U}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=0}\right)^{2}\bar{U}_{TG}(1)\left(\left.\frac{\partial \bar{U}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=1} - 4\bar{U}_{TG}(1)\right)} \tag{3.20}$$

$$O = \frac{18\bar{\bar{U}}_{TG}^{2}\left(R(1)\left(\left.\frac{\partial \bar{U}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=0}\right)^{2} + R(0)\left(\left.\frac{\partial \bar{U}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=1} - 2\bar{U}_{TG}(1)\right)^{2}\right)}{\left(\left.\frac{\partial \bar{U}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=0}\right)^{2}\left(\left.\frac{\partial \bar{U}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=1} - 4\bar{U}_{TG}(1)\right)^{2}} \tag{3.21}$$

O tempo de residência da reação indica um valor médio do tempo em que os fluidos reagentes são submetidos aos efeitos difusivo-advectivos e reativos ao longo do microrreator. Logo, espera-se que para maiores tempos de residência ocorra maior conversão de triglicerídeo devido ao maior tempo em que os fluidos reagentes ficam expostos a condições reacionais. Admitindo que os efeitos reativos ocorram predominantemente na fase triglicerídeo, o tempo de residência poderá ser calculado levando-se em conta somente o volume da camada desta fase no microrreator. Assim, o tempo de residência será definido pela relação do volume da camada de triglicerídeo pela vazão volumétrica de alimentação da espécie triglicerídeo, equacionado abaixo (Al-Dhubabian, 2005):

$$tr = \frac{LwH_{TG}}{Q_{TG}} \tag{3.22}$$

onde tr representa o tempo de residência, Q_{TG} representa a vazão volumétrica da espécie triglicerídeo, w representa a largura do microcanal e L o comprimento do microcanal.

A conversão de triglicerídeo é também significativamente influenciada pela temperatura de reação. Espera-se que para maiores valores de temperatura, maiores devam ser as conversões de triglicerídeo observadas experimentalmente.

Segundo Levenspiel (1999), a teoria química prevê que a dependência das constantes cinéticas com a temperatura dadas pelas teorias da colisão e do estado de transição obedecem a seguinte forma:

$$k \propto T^m e^{-\frac{E}{RT}} \tag{3.23}$$

sendo que R e E são respectivamente, a constante dos gases ideais e a energia de ativação da reação. O termo exponencial apresenta maior sensibilidade à temperatura que o termo de potência (Levenspiel, 1999), de modo que as variações das constantes cinéticas de cada etapa da reação de transesterificação com a temperatura podem ser bem aproximadas por uma equação tipo Arrhenius, cuja relação é apresentada a seguir:

$$k_i^1 = \alpha_i \mathrm{Exp}\left[-\frac{E_i}{RT_1}\right] \tag{3.24}$$

em que α_i e E são, respectivamente, o coeficiente pré-exponencial e a energia de ativação para a constante cinética k_i^1 a uma temperatura conhecida T_1.

Admitindo que α_i e E sejam aproximadamente constantes numa ampla faixa de temperatura, a lei de Arrhenius indica que para duas temperaturas diferentes, a relação para o ajuste das constantes cinéticas de uma temperatura conhecida T_1, k_i^1, para uma temperatura desejada T_2 , k_i^2 é dada por:

$$\ln\left(\frac{k_i^2}{k_i^1}\right) = \frac{E_i}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \tag{3.25}$$

sendo k_i^2 o valor da constante cinética ajustada para uma temperatura T_2 desejada.

Na literatura consultada para a elaboração desta tese não foram encontrados trabalhos aplicando Arrhenius para o ajuste das constantes cinéticas com a temperatura no processo de transesterificação em microrreatores. Na verdade, no que diz respeito a investigação teórica de parâmetros físico-químicos da reação de transesterificação, foram encontrados somente trabalhos de investigação das constantes cinéticas (Al-Dhubabian, 2005; Dennis et al., 2008; Richard et al., 2013).

A análise do avanço da reação pode ser realizada em termos de conversão fracional, a qual deve ser calculada com base no reagente limitante, que neste caso é o próprio triglicerídeo, uma vez que a espécie álcool é alimentada em excesso de modo a deslocar a reação no sentido dos produtos. A conversão fracional para a espécie triglicerídeo pode ser determinada a partir da seguinte relação:

$$\text{Conversão TG}(\%) = \left(\frac{\bar{\bar{F}}_{TG}(0) - \bar{\bar{F}}_{TG}(1)}{\bar{\bar{F}}_{TG}(0)}\right) \times 100 \tag{3.26}$$

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com a finalidade de avaliar o modelo aqui reformulado e aproximado por equações diferenciais ordinárias de primeira ordem, foram obtidos os perfis da conversão de triglicerídeos para diferentes tempos de residência e em diversas temperaturas de reação utilizando dados obtidos na lituratura e resumidos na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Dados utilizados para simulação concentração das espécies envolvidas na reação de transesterificação obtidos da literatura (Al-Dhubabian 2005; Noureddini e Zhu, 1997).

Parâmetros	Valor	Parâmetros	Valor
Álcool	Metanol	k_2	$9{,}623\times10^{-6}$ [mol/(m³.s)]
Óleo	Soja	k_3	$1{,}88\times10^{-5}$ [mol/(m³.s)]
Razão Volumétrica (Q_{TG}/Q_A)	3,4	k_4	$1{,}074\times10^{-4}$ [mol/(m³.s)]
μ_{TG}	$5{,}825\times10^{-2}$ [Pa.s]	k_5	$2{,}117\times10^{-5}$ [mol/(m³.s)]
μ_A	$5{,}47\times10^{-4}$ [Pa.s]	k_6	$9{,}0\times10^{-7}$ [mol/(m³.s)]
D_{TG}	$1{,}58\times10^{-9}$ [m²/s]	**Reação**	**Energia de Ativação**
ρ_{TG}	885 [kg/m³]	TG→DG	13145 [cal/mol]
D_A	$1{,}182\times10^{-10}$ [m²/s]	DG→TG	9932 [cal/mol]
D_{DG}, D_{MG}, D_{GL},D_B	$1{,}38\times10^{-9}$ [m²/s]	DG→MG	19860 [cal/mol]
C_{TGo}	1014 [mol/m³]	MG→DG	14639 [cal/mol]
F_{Ao}	4,4	MG→GL	6421 [cal/mol]
R	1,987[cal/(mol.K)]	GL→MG	9588 [cal/mol]
k_1	$4{,}368\times10^{-6}$ [mol/(m³.s)]		

Os resultados obtidos através do modelo proposto neste trabalho foram verificados comparando com os perfis de conversão do triglicerídeo previamente obtidos para microrreatores de secção quadrada com 200x200μm e 400x400μm e comprimento L de 2,33cm. O álcool e óleo vegetal utilizados na reação de transesterificação simulada neste trabalho foram o metanol e óleo de soja respectivamente, uma vez que não foram encontrados na literatura disponível até a presente data, dados para todos os parâmetros envolvidos numa reação baseada na rota etílica.

Antes de validar o modelo simplificado e reformulado via CIEA, apresentado no presente estudo, com resultados da literatura foram realizadas análises de convergência de malha, e os resultados que serão aqui apresentados encontram-se

independentes da malha. Para estes resultados controlou-se o erro da solução numérica com 8 dígitos significativos.

As Figuras 3.4(a-d) mostram o comportamento da conversão de triglicerídeo para diferentes tempos de residência para o microrreator de secção quadrada 200x200μm em diferentes temperaturas. As linhas tracejadas representam os resultados alcançados pelo presente estudo ao solucionar, via Metodo das Linhas e da rotina NDSolve do Mathematica, o modelo reformulado apresentado nas equações(3.17), e os pontos são os resultados apresentados pela literatura (Pontes *et al.*, 2015) como solução do problema tridimensional (apresentado nas equações 3.3), via Técnica da Transformada Integral Generalizada-GITT.

Pode-se observar que quanto maior o tempo de residência maior é a conversão de triglicerídeos em biodiesel, o que é explicado pelo fato de que, quanto maior o tempo de residência, maior é o tempo no qual uma espécie é retida no microrreator e, consequentemente, submetida aos efeitos difusivo, convectivo e reactivos. Nessas Figuras também é possível observar a boa concordância com as simulações de Pontes *et al.* (2015), principalmente em tempos de residência altos.

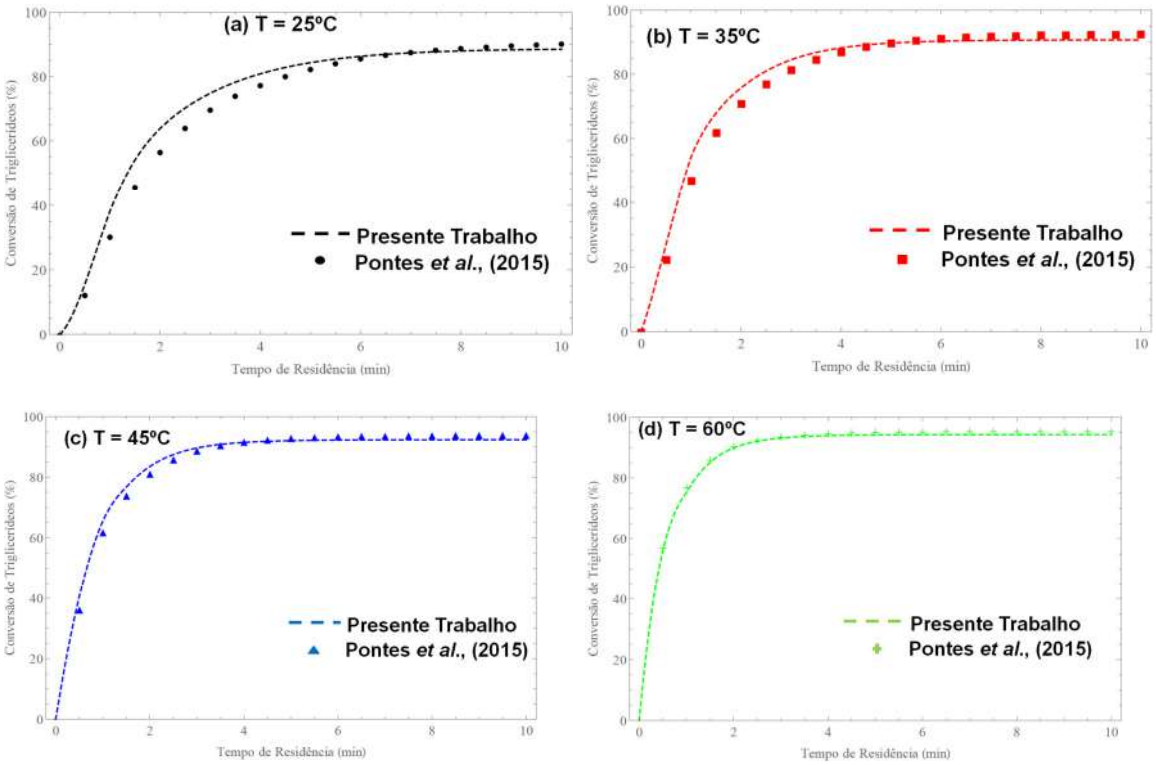


Figura 3.4. Comparação entre a solução numérica para o modelo simplificado via CIEA (presente trabalho) e a solução disponível na literatura via GITT do problema tridimensional (Pontes *et.al.* 2015), para o perfil da conversão de triglicerídeo para diferentes tempos de residência em um microrreator de secção quadrada de 200x200μm para diferentes temperaturas.

As Tabelas 3.5, 3.6, 3,7 e 3.8 mostram os valores da conversão de triglicerídeo em diferentes tempos de residência para as temperaturas de 25ºC, 35ºC, 45ºC e 60ºC, respectivamente, e o erro percentual comparado com os valores apresentados pela literatura (Pontes *et al.*, 2015) como solução do problema tridimensional (apresentado nas equações 3.3), via Técnica da Transformada Integral Generalizada-GITT. Na Tabela 3.5 percebe-se uma boa concordância dos resultados com erro percentual máximo de 25,75% no tempo de 0,5 min e mínimo de 0,47% no tempo de 7 min. Na Tabela 3.6 observa também uma boa concordância dos resultados com um erro percentual máximo de 20,12% no tempo de 0,5min e mínimo de 0,3% no tempo de 10 min. Na Tabela 3.7 é também observada uma boa concordância dos resultados com um erro percentual máximo de 11,22% no tempo de 0,5min e mínimo de 0,52% no tempo de 5 min. E, por fim, na Tabela 3.8 nota-se também uma boa concordância dos

resultados com um erro percentual máximo de 2,82% no tempo de 1min e mínimo de 0,85% no tempo de 2 min.

Tabela 3.5 – Comparação dos valores da conversão de triglicerídeo para diferentes tempos de residência e o erro percentual comparado com os valores obtidos por Pontes *et al*. (2015) em um microrreator de secção quadrada de 200x200μm na temperatura de 25ºC.

Tempo (min)	Conversão de Triglicerídeos (%) Pontes *et al.,* (2015)	Conversão de Triglicerídeos (%) Presente Trabalho	Erro Relativo (%)
0,5	15,56	12,34	26,10
1	38,2	30,38	25,75
2	63,87	65,68	12,69
3	74,84	69,83	7,17
4	80,89	77,57	4,28
5	84,35	82,56	2,17
6	86,30	85,77	0,62
7	87,39	87,8	0,47
8	88,0	89,1	1,21
9	88,32	89,86	1,71
10	88,5	90,35	2,04

Tabela 3.6 – Comparação dos valores da conversão de triglicerídeo para diferentes tempos de residência e o erro percentual comparado com os valores obtidos por Pontes *et al*. (2015) em um microrreator de secção quadrada de 200x200μm na temperatura de 35ºC.

Tempo (min)	Conversão de Triglicerídeos (%) Pontes *et al.,* (2015)	Conversão de Triglicerídeos (%) Presente Trabalho	Erro Relativo (%)
0,5	27,06	22,53	20,12
1	54,34	47,19	15,14
2	75,8	71,09	6,62
3	84,52	81,68	3,49
4	88,23	87,21	1,75
5	89,72	89,98	0,29
6	90,32	91,36	1,15
7	90,55	92,06	1,64
8	90,65	92,42	1,92
9	90,69	92,61	2,07
10	90,7	92,71	2,17

Tabela 3.7 – Comparação dos valores da conversão de triglicerídeo para diferentes tempos de residência e o erro percentual comparado com os valores obtidos por Pontes *et al*. (2015) em um microrreator de secção quadrada de 200x200μm na temperatura de 45ºC.

Tempo (min)	Conversão de Triglicerídeos (%) Pontes *et al.,* (2015)	Conversão de Triglicerídeos (%) Presente Trabalho	Erro Relativo (%)
0,5	40,4	36,3	11,22
1	65,56	62,16	5,48
2	83,54	81,45	2,56
3	89,64	89,04	0,67
4	91,48	91,97	0,52
5	92,06	93,16	1,17
6	92,25	93,68	1,53
7	92,32	93,94	1,72
8	92,34	94,06	1,83
9	92,35	94,12	1,88
10	92,35	94,15	1,91

Tabela 3.8 – Comparação dos valores da conversão de triglicerídeo para diferentes tempos de residência e o erro percentual comparado com os valores obtidos por Pontes *et al.* (2015) em um microrreator de secção quadrada de 200x200μm na temperatura de 60ºC.

Tempo (min)	Conversão de Triglicerídeos (%) Pontes *et al.,* (2015)	Conversão de Triglicerídeos (%) Presente Trabalho	Erro Relativo (%)
0,5	55,92	57,48	2,71
1	75,12	77,29	2,82
2	89,86	90,63	0,85
3	93,11	93,92	0,86
4	93,93	94,98	1,1
5	94,17	95,39	1,28
6	94,24	95,57	1,39
7	94,26	95,66	1,46
8	94,27	95,69	1,49
9	94,27	95,71	1,50
10	94,27	95,72	1,51

As Figuras 3.5(a-d) mostram os perfis de conversão de triglicerídeo para diferentes tempos de residência para o microrreator de secção quadrada 400x400μm nas temperaturas de reação de 25ºC, 35ºC, 45ºC e 60ºC. Assim como nas Figuras 3.4, as linhas tracejadas representam os resultados alcançados pelo presente estudo ao solucionar, via Metodo das Linhas e da rotina NDSolve do Mathematica, o modelo reformulado apresentado nas equações (3.17), e os pontos são os resultados apresentados pela literatura (Pontes *et al.,* 2015) como solução do problema tridimensional (apresentado nas equações 3.3), via Tecnica da Transformada Integral Generalizada-GITT. Pode-se observar que quanto maior o tempo de residência maior é a conversão de triglicerídeos em biodiesel. Nessas Figuras também é possível observar a boa concordância com as simulações de Pontes *et al.* (2015),

principalmente nos perfis de conversão de triglicerídeos referentes as temperaturas 25ºC, 35ºC e 45ºC, validando desta forma o modelo simplificado aqui proposto.

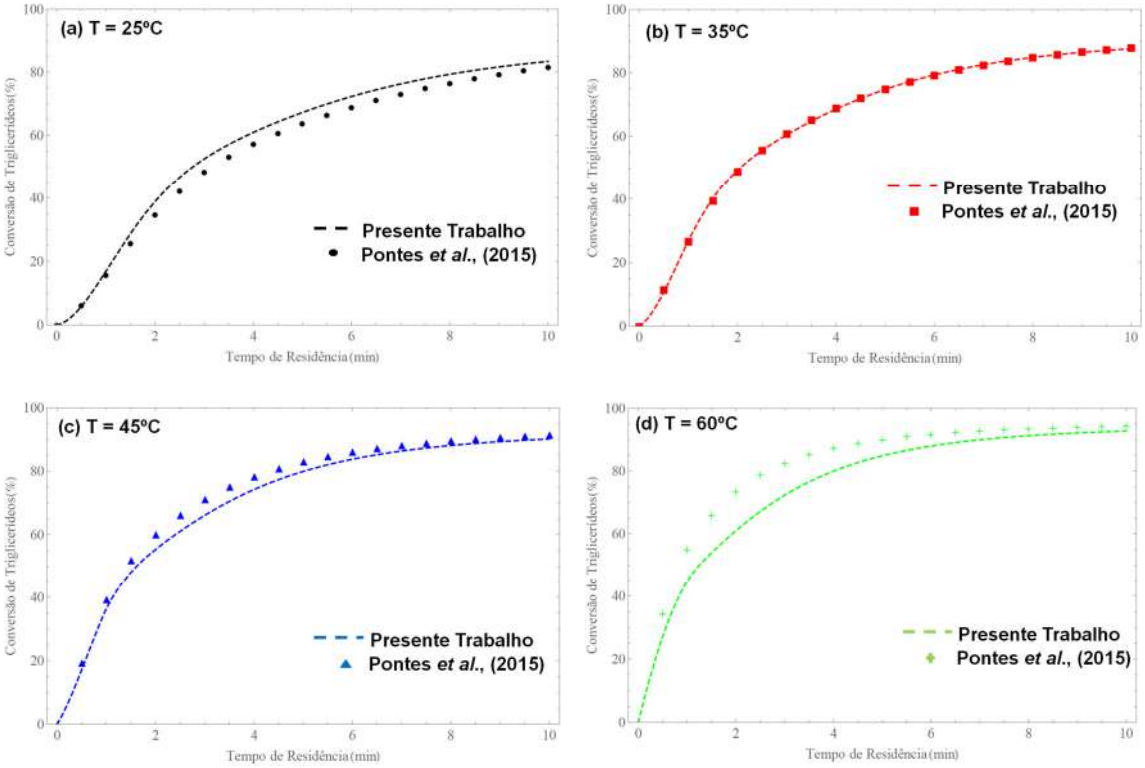


Figura 3.5. Comparação entre a solução numérica para o modelo simplificado via CIEA (presente trabalho) e a solução disponível na literatura via GITT do problema tridimensional (Pontes *et.al.* 2015), para o perfil erfil da conversão de triglicerídeo ao longo do tempo de residência em um microrreator de secção quadrada de 400x400μm para diferentes temperaturas.

Nas Tabelas 3.9, 3.10, 3,11 e 3.12 são apresentados os valores da conversão de triglicerídeo em diferentes tempos de residência para as temperaturas de 25ºC, 35ºC, 45ºC e 60ºC, respectivamente, e o erro percentual comparado com os valores apresentados pela literatura (Pontes *et al.*, 2015). Como pode ser visto, na Tabela 3.9 nota-se uma boa concordância dos resultados com erro percentual máximo de 11,69% no tempo de 2 min e mínimo de 2,13% no tempo de 10 min. Na Tabela 3.10 observa-se também uma boa concordância dos resultados com um erro percentual máximo de 7,96% no tempo de 0,5min e mínimo de 0,08% no tempo de 7 min. Na Tabela 3.11 é também observada uma boa concordância dos resultados com um erro percentual

máximo de 11,72% no tempo de 0,5min e mínimo de 1,59% no tempo de 10 min. E, por fim, na Tabela 3.12 nota-se também uma boa concordância dos resultados com um erro percentual máximo de 21,24% no tempo de 0,5min e mínimo de 1,95% no tempo de 10 min.

Tabela 3.9 – Comparação dos valores da conversão de triglicerídeo para diferentes tempos de residência e o erro percentual comparado com os valores obtidos por Pontes *et al*. (2015) em um microrreator de secção quadrada de 400x400μm na temperatura de 25ºC.

Tempo (min)	Conversão de Triglicerídeos (%) Pontes *et al.,* (2015)	Conversão de Triglicerídeos (%) Presente Trabalho	Erro Relativo (%)
0,5	5,79	6,2	6,58
1	16,87	15,76	7,06
2	38,87	34,80	11,69
3	52,5	48,43	8,41
4	60,94	57,34	6,29
5	67,27	63,82	5,4
6	72,33	69,0	4,83
7	76,31	73,23	4,20
8	79,37	76,68	3,51
9	81,69	79,46	2,80
10	83,43	81,69	2,13

Tabela 3.10 – Comparação dos valores da conversão de triglicerídeo para diferentes tempos de residência e o erro percentual comparado com os valores obtidos por Pontes *et al*. (2015) em um microrreator de secção quadrada de 400x400μm na temperatura de 35ºC.

Tempo (min)	Conversão de Triglicerídeos (%) Pontes *et al.,* (2015)	Conversão de Triglicerídeos (%) Presente Trabalho	Erro Relativo (%)
0,5	10,68	11,61	7,96
1	27,03	26,83	0,75
2	49,39	49,07	0,65
3	60,55	61,04	0,81
4	68,62	69,08	0,66
5	74,82	75,04	0,29
6	79,36	79,44	0,098
7	82,59	82,66	0,08
8	84,87	85,02	0,18
9	86,47	86,76	0,33
10	87,61	88,06	0,52

Tabela 3.11 – Comparação dos valores da conversão de triglicerídeo para diferentes tempos de residência e o erro percentual comparado com os valores obtidos por Pontes *et al*. (2015) em um microrreator de secção quadrada de 400x400μm na temperatura de 45ºC.

Tempo (min)	Conversão de Triglicerídeos (%) Pontes *et al.,* (2015)	Conversão de Triglicerídeos (%) Presente Trabalho	Erro Relativo (%)
0,5	17,22	19,51	11,72
1	36,47	39,51	7,70
2	55,35	60,33	8,25
3	66,13	71,37	7,33
4	74,25	78,56	5,48
5	79,94	83,22	3,94
6	83,78	86,30	2,91
7	86,36	88,37	2,27
8	88,11	89,82	1,90
9	89,31	90,85	1,69
10	90,15	91,60	1,59

Tabela 3.12 – Comparação dos valores da conversão de triglicerídeo para diferentes tempos de residência e o erro percentual comparado com os valores obtidos por Pontes *et al*. (2015) em um microrreator de secção quadrada de 400x400μm na temperatura de 60ºC.

Tempo (min)	Conversão de Triglicerídeos (%) Pontes *et al.,* (2015)	Conversão de Triglicerídeos (%) Presente Trabalho	Erro Relativo (%)
0,5	27,24	34,58	21,24
1	44,79	55,22	18,89
2	60,98	73,67	17,23
3	72,34	82,79	12,62
4	79,98	87,58	8,67
5	84,86	90,30	6,02
6	87,96	91,95	4,34
7	89,95	93,01	3,29
8	91,26	93,72	2,63
9	92,13	94,22	2,22
10	92,74	94,58	1,95

A principal consequência positiva da validação deste modelo simplificado, aqui proposto, reside na possibilidade do uso desta solução direta no processo de estimativa das constantes cinéticas, com baixos tempos computacionais, uma vez que em geral a solução de problemas inversos são tarefas computacionalmente caras ja que faz-se necessário a solução do problem direto inúmeras vezes.

CAPÍTULO 4 - **ESTIMATIVA DAS CONSTANTES CINÉTICAS**

As constantes cinéticas são parâmetros de fundamental importância nos modelos matemáticos que descrevem a reação de transesterificação de um óleo vegetal e um álcool na presença de um catalisador. A determinação dessas constantes cinéticas nesses modelos é bastante importante e normalmente essas constantes cinéticas são ajustadas até a solução das equações cinéticas corresponderem aos dados experimentais (Noureddini e Zhu, 1997).

Este capítulo tem como objetivo mostrar as estimativas destas constantes cinéticas utilizando a metodologia de problemas inversos, onde a partir de um modelo matemático, que descreve a transferência de massa com reação de transesterificação, e medidas experimentais da concentração final das espécies será possível estimar essas constantes cinéticas.

Na literatura poucos trabalhos reportam sobre a investigação teórica-experimental dessas constantes cinéticas principalmente na microescala e utilizando a rota etílica. A Tabela 4.1 mostra valores de constantes cinéticas na macroescala e na microescala tanto na rota etílica quanto na rota metílica. Todavia, Richard *et al.*, (2013) comentam que é muito difícil comparar valores de constantes cinéticas com outros trabalhos, uma vez que, os experimentos são realizados sob condições diferentes (catalisadores diferentes, óleos diferentes, razões molares diferentes e temperaturas de reação diferentes). Uma comparação da solução do modelo direto utilizando as constantes cinéticas para a rota etílica na macroescala e na microescala, descritas na Tabela 4.1, não foi possível, uma vez que, na literatura consultada para a elaboração desta tese não foram encontrados trabalhos que reportem todas as informações dos parâmetros de entrada necessários para a solução do modelo direto.

Neste capítulo serão apresentadas a análise de sensibilidade necessária na estimativa dos parâmetros, o método de Monte Carlo via Cadeia de Markov (Markov Chain Monte Carlo - MCMC), utilizado como metodologia de problemas inversos para estimar as constantes cinéticas, e as estimativas das constantes cinéticas utilizando medidas simuladas do modelo matemático do problema direto, que foi o modelo simplificado e reformulado via CIEA descritos através das equações (3.17), e medidas simuladas do modelo tridimensional, mostrado no sistema de equações (3.3).

Tabela 4.1 – Comparação das constantes cinéticas na macroescala e na microescala utilizando as rotas etílicas e metílicas a partir de dados da literatura.

Parâmetros	**Rota Metilica Macroescala[(a)]**	**Rota Metilica Microescala[(b)]**	**Rota Etilica Macroescala[(c)]**	**Rota Etilica Microescala[(d)]**
Óleo	Soja	Soja	Mamona	Girassol
Álcool	Metanol	Metanol	Etanol	Etanol
Catalisador	NaOH / 0,2wt%	NaOH / 1wt%	NaOH / 1wt%	EtONa / 1wt%
Temperatura	50ºC	25ºC	50ºC	65ºC
Agitação	300rpm	-	400rpm	-
$\mathbf{k_1}$	$8{,}33\times10^{-4}$	$4{,}37\times10^{-3}$	$7{,}92\times10^{-3}$	$5{,}0\times10^{-2}$
	$[L^2/mol^2.s]$	[L/mol.s]	[L/mol .s]	$[L^2/mol^2.s]$
$\mathbf{k_2}$	$1{,}83\times10^{-3}$	$9{,}62\times10^{-3}$	$9{,}483\times10^{-4}$	$1{,}0\times10^{-10}$
	$[L^2/mol^2.s]$	[L/mol.s]	[L/mol.s]	$[L^2/mol^2.s]$
$\mathbf{k_3}$	$3{,}58\times10^{-3}$	$1{,}88\times10^{-2}$	$2{,}29\times10^{-2}$	$1{,}5\times10^{-1}$
	$[L^2/mol^2.s]$	[L/mol.s]	[L/mol.s]	$[L/mol^2.s]$
$\mathbf{k_4}$	$2{,}05\times10^{-2}$	$1{,}07\times10^{-1}$	$1{,}92\times10^{-2}$	$7{,}0\times10^{-2}$
	$[L^2/mol^2.s]$	[L/mol.s]	[L/mol.s]	$[L^2/mol^2.s]$
$\mathbf{k_5}$	$4{,}03\times10^{-3}$	$2{,}12\times10^{-2}$	$5{,}75\times10^{-4}$	$5{,}0\times10^{-2}$
	$[L^2/mol^2.s]$	[L/mol.s]	[L/mol.s]	$[L^2/mol^2.s]$
$\mathbf{k_6}$	$1{,}17\times10^{-4}$	$9{,}0\times10^{-4}$	$7{,}0\times10^{-4}$	$1{,}5\times10^{-4}$
	$[L^2/mol^2.s]$	[L/mol.s]	[L/mol.s]	$[L^2/mol^2.s]$

FONTE: (a) Noureddini e Zhu, 1997; (b) Al-Dhubabian, 2005; (c) Silva *et al.,* 2008; (d) Richard *et al.,* 2013;

4.1 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

Em geral, problemas inversos são matematicamente classificados como mal-postos. Para um problema envolvendo uma equação diferencial ser considerado bem-posto, sua solução deve existir, ser única e ser estável (Orlande *et. al.*, 2011). Em muitos casos, a solução do problema inverso existe e tal fato é justificado através da existência do fenômeno físico no qual o problema aparece. No entanto, só existe demonstração matemática da unicidade da solução do problema inverso para alguns casos especiais e geralmente este critério não é satisfeito (Orlande *et. al.*, 2011).

Deste modo antes de se passar para a etapa de implementação de um método de solução de problemas inversos deve-se fazer um estudo de sensibilidade do problema aos parâmetros desconhecidos, de modo a ajudar a identificar as condições de melhor estimabilidade destes parametros. Neste sentido, a matriz de sensibilidade, eq. 4.1, tem um importante papel no problema de estimativa de parâmetro, e apresenta-se aqui uma breve discussão sobre a significância matemática e física dos coeficientes de sensibilidade e os métodos para calculá-los (Ozisik & Orlande, 2000).

O coeficiente de sensibilidade, J_{ij}, como definido na equação (4.2), é uma medida da sensibilidade do potencial a ser estimado $\overline{\overline{F}}s_i$ com respeito às variações no parâmetro P_j. Pequenos valores de magnitude de J_{ij} indicam que grandes variações em P_j causam pequenas mudanças em $\overline{\overline{F}}s_i$. Nestes casos as estimativas dos parâmetros P_j pode ser extremamente difícil, basicamente porque um mesmo valor do potencial pode ser obtido para uma grande faixa de valores de P_j. De fato, quando os coeficientes de sensibilidade são pequenos tem-se que o determinante de $\mathbf{J}^T\mathbf{J}$ é aproximadamente zero, $|\mathbf{J}^T\mathbf{J}| \approx 0$, e neste caso o problema inverso é considerado mal-condicionado (Ozisik & Orlande, 2000). Pode ainda ser mostrado que $|\mathbf{J}^T\mathbf{J}|$ é nulo quando uma coluna de **J** pode ser expressa como uma combinação linear de outras colunas. Sendo assim, é desejável ter coeficientes de sensibilidade linearmente

independentes e de grandes magnitudes, para que uma estimativa acurada dos parâmetros possa ser obtida.

$$\mathbf{J}(\mathbf{P}) = \left[\frac{\partial \bar{\bar{\mathbf{F}}}_{\mathbf{s}}^{\mathbf{T}}(\mathbf{P})}{\partial \mathbf{P}} \right]^{\mathbf{T}} \tag{4.1}$$

$$J_{i,j} = \frac{\partial \bar{\bar{F}}_{s_{i,j}}}{\partial P_j} \tag{4.2}$$

onde s = TG, A, DG, MG, B, GL, e onde **P** é o vetor de parâmetros.

Em problemas que envolvem parâmetros com diferentes ordens de magnitude, os coeficientes de sensibilidade com respeito aos vários parâmetros podem ser diferentes em ordens de grandeza, criando assim dificuldades na comparação e identificação da dependência linear. Esta dificuldade pode ser aliviada através de uma análise dos coeficientes de sensibilidade reduzidos dado pela equação (4.3)

$$J_{P_j} = P_j \frac{\partial \bar{\bar{F}}_s}{\partial P_j} \tag{4.3}$$

onde s = TG, A, DG, MG, B, GL.

A maximização de $\left|\mathbf{J}^T\mathbf{J}\right|$ é geralmente utilizada em projetos ótimos de experimentos para estimativa de parâmetros, porque a região de confiança das estimativas é minimizada (Ozisik & Orlande, 2000). Uma abordagem mais detalhada sobre projeto ótimo do experimento será apresentada ainda neste capítulo.

Geralmente a variação temporal dos coeficientes de sensibilidade e do determinante de $\mathbf{J}^T\mathbf{J}$ deve ser examinada antes de se iniciar o procedimento de solução do problema inverso propriamente dito. Tais análises dão, por exemplo, indicações das melhores localizações para os sensores e número de medidas no tempo necessárias na análise inversa, que correspondam a coeficientes de

sensibilidade linearmente independentes com grandes valores absolutos e grandes magnitudes do determinante de $\mathbf{J}^T\mathbf{J}$ (Ozisik & Orlande, 2000).

Existem diferentes abordagens no cálculo dos coeficientes de sensibilidade. Ozisik & Orlande (2000) ilustram três diferentes abordagens incluindo: solução direta analítica, o problema de valor de contorno, e a aproximação por diferenças finitas.

No presente estudo utilizou-se a aproximação por diferenças finitas avançada para a determinação dos coeficientes de sensibilidade aproximando as derivadas de primeira ordem que aparecem na própria definição dos coeficientes de sensibilidade eq. (4.2), segundo a equação (4.4).

$$J_{i,j} \cong \frac{\bar{\bar{F}}_s\left(P_1,P_2,...,P_j+\varepsilon P_j,...,P_{N_p}\right)-\bar{\bar{F}}_s\left(P_1,P_2,...,P_j,...,P_{N_p}\right)}{\varepsilon P_j} \tag{4.4}$$

onde ε é a perturbação do parâmetro e N_p é o número de parâmetros.

Vale notar que a aproximação dos coeficientes de sensibilidade dada pela equação (4.4) requer o cálculo adicional de N_p-vezes da solução do problema direto.

Neste trabalho, os parâmetros estimados **P**=[$\bar{k}_1$, $\bar{k}_2$, $\bar{k}_3$, $\bar{k}_4$, $\bar{k}_5$, $\bar{k}_6$], foram os expoentes das constantes cinéticas, uma vez que as constante cinética originais podem ser expressas na forma dada pela equação (4.5). A explicação para esta escolha reside na análise de sensibilidade do problema, que mostrou uma maior estimabilidade para os coeficientes expoente na base 10, do que para as próprias constantes cinéticas, e será apresentado a seguir, na subsecção 4.31.

$$k_i = 10^{\bar{k}_i} \qquad \text{para } i=1,2,....,6 \tag{4.5}$$

No processo de estimativa foram utilizadas medições de concentração médias das espécies envolvidas na reação de transesterificação (TG, DG, MG, B, GL) obtidas na

saída do microcanal em X=1. Foram inicialmente utilizadas medidas experimentais simuladas e posteriormente medidas experimentais reais.

4.2 PROBLEMA INVERSO: MÉTODO DE MONTE CARLO VIA CADEIA DE MARKOV

Problemas de estimativa de parâmetros são, de um modo geral, resolvidos através da minimização de uma função objetivo. Na solução de problemas de estimativa de parâmetros onde se faz necessário à utilização de procedimentos numéricos de minimização, o papel do método de otimização é encontrar estes parâmetros desconhecidos.

Todavia, esta tarefa pode ser muito difícil. Pode haver uma quantidade muito grande de dados experimentais, os modelos podem ter comportamentos complexos, a função objetivo pode ter múltiplos mínimos locais, os parâmetros podem ser correlacionados, o número de parâmetros pode ser elevado, etc. Devido a estas dificuldades, foi proposta na literatura uma infinidade de métodos diferentes de otimização, cada qual com suas particularidades, e a eficiência desses métodos pode variar muito de problema para problema. Assim, não existe um único método de otimização que seja capaz de resolver todos os problemas de estimação. Alguns métodos são muito eficientes em certos problemas, mas não são capazes de solucionar um outro problema com características um pouco diferentes.

Dentre os métodos de minimização encontrados na literatura tem-se os métodos determinísticos, que geralmente se baseiam em procedimentos iterativos e utilizam-se das derivadas de primeira e segunda ordem da função objetivo (Ozisik & Orlande, 2000). Outros métodos utilizam apenas a informação disponível na primeira derivada da função objetivo (isto é, o vetor gradiente). Como o vetor gradiente indica a direção e o sentido em que a função aumenta com maior taxa, a busca numérica deve seguir o seu sentido contrário para que a função seja minimizada.

Outra classe são os métodos estocásticos de otimização, que são caracterizados pela realização de um grande número de avaliações da função objetivo em toda a região de busca, de forma a aumentar a probabilidade de encontrar o ótimo global da função objetivo. Além disso, estes métodos não precisam de uma estimativa inicial muito precisa da solução e não utilizam as derivadas para chegar ao ponto ótimo, evitando assim muitas das dificuldades associadas aos métodos mais tradicionais. São, portanto, algoritmos adequados para lidar com funções objetivo fortemente não lineares e para problemas onde não estão disponíveis boas estimativas iniciais para os parâmetros. Dentre os métodos estocásticos, encontram-se o método de Monte Carlo via Cadeia de Markov – MCMC, implementado no presente estudo.

Além disso, Colaço *et al.* (2006) chamam a atenção para uma terceira classe de métodos conhecida como métodos híbridos que combinam os métodos determinísticos e os métodos estocásticos a fim de aproveitar as vantagens específicas de cada um. Os métodos híbridos geralmente empregam os métodos estocásticos para localizar a região de mínimo global e então mudam para os métodos determinísticos para encontrar a solução mais rapidamente.

4.2.1 Inferencia Bayesiana : Método Monte Carlo via Cadeia de Markov (MCMC)

Assim como na inferência frequentista, a inferência Bayesiana trabalha na presença de observações **Y** cujos valores são inicialmente incertos e descritos através de uma distribuição de probabilidade com densidade ou função de probabilidade $f(\mathbf{Y}/\mathbf{P})$.

A inferência Bayesiana contém dois ingredientes: a distribuição das observações $f(\mathbf{Y}/\mathbf{P})$ e a distribuição de probabilidade $p(\mathbf{P})$. Olhando para o primeiro como função do vetor dos parametros **P,** obtém-se a função de verosimilhança de **P**, $p(\mathbf{Y}/\mathbf{P})$ que

fornece informação sobre a chance de cada valor de **P** ter levado àquele valor observado para **Y**. O segundo ingrediente é chamado de densidade *a priori,* pois contém a distribuição de probabilidade de **P** antes da observação do valor de **Y**. Colocado desta forma é razoável que o processo de inferência seja baseado na distribuição de probabilidade de **P** após observar o valor de **Y**, que passa a fazer parte do conjunto de informação disponível. Essa distribuição de probabilidade, $p(\mathbf{P}|\mathbf{Y})$, é chamada de distribuição *a posteriori* em direta oposição *a priori* e pode ser obtida através do teorema de Bayes, equação 4.6. Uma vez obtida a distribuição *a posteriori,* pode-se procurar sumarizar a informação nela contida através de algumas medidas, em particular podem ser calculadas medidas de localização para fornecer uma idéia de possíveis valores centrais e de dispersão, para dar uma idéia da variabilidade associada à situação descrita pela *posteriori*. As principais medidas de posição são a média, a moda e a mediana, e as principais medidas de dispersão são a variância e o desvio-padrão. Uma relação dessas medidas e a relação delas com regras de decisão é dada por Migon & Gamerman (1999):

$$p(\mathbf{P}|\mathbf{Y}) = \frac{p(\mathbf{Y}|\mathbf{P})p(\mathbf{P})}{p(\mathbf{Y})} = \frac{1}{const}p(\mathbf{Y}|\mathbf{P})p(\mathbf{P}) \tag{4.6}$$

Assim, a função de densidade de probabilidade *posteriori* pode ser escrita como sendo proporcional ao produto da verossimilhança e da distribuição *a priori*:

$$p(\mathbf{P}|\mathbf{Y}) \propto p(\mathbf{Y}|\mathbf{P})p(\mathbf{P}) \tag{4.7}$$

Sendo assim, assumindo que os dados do potencial desejado, no presente estudo concentração média das espécies, são independentes e identicamente distribuídos (i.i.d.), a verossimilhança pode ser escrita como:

$$p(\mathbf{Y}|\mathbf{P}) = \frac{1}{\left(2\pi\sigma_{\mathbf{Y}}^2\right)^{-1/2}} \mathrm{Exp}[\frac{\left(\mathbf{Y} - \bar{\bar{F}}_s(\mathbf{P})\right)^T \left(\mathbf{Y} - \bar{\bar{F}}_s(\mathbf{P})\right)}{2\sigma_{\mathbf{Y}}^2}] \tag{4.8}$$

onde $\bar{\bar{F}}_s(\mathbf{P})$ é a concentração média da espécie, s, calculada em função dos parâmetros a serem estimados, e **Y** é o vetor das concentrações medidas. Nesta etapa do presente trabalho as concentrações ditas experimentais foram na verdade obtidas através de dados experimentais simulados, perturbados por um erro com média centrada no valor exato da concentração média da espécie e variância constante e conhecida. Todavia, no capitulo 7 serão mostrados resultados das estimativas para o caso do uso de dados experimentais reais obtidos com experimentos no dispositivo de múltiplos reatores.

A quantidade desconhecida no problema de transferência de massa aqui abordado são as constantes cinéticas da reação quimica, representado na seção anterior como k_i , para i=1,2,....,6. Lembre-se, todavia, que na abordagem adotada na solução do problema inverso, baseada na análise de sensibilidade, optou-se por re-escrever estas constantes na forma de expoentes de uma base 10; tem-se então que em último plano as quantidades desconhecidas são os expoente desta representação (equação 4.5).

Quando não é possível a obtenção das correspondentes distribuições marginais analiticamente tem-se a necessidade de fazer uso de algum método baseado em simulação.

A inferência baseada em técnicas de simulação utiliza amostras da *posteriori* $p(\mathbf{P}|\mathbf{Y})$ para extrair informação a respeito de **P**. Obviamente, como uma amostra é sempre um substituto parcial da informação contida em uma densidade, métodos baseados em simulação são inerentemente aproximados e devem apenas ser utilizados quando for constada a impossibilidade de extração analítica de informação da *posteriori*, como é o caso no presente estudo.

Infelizmente, segundo Gamerman & Lopes (2006), para a maioria dos problemas de relevância prática é complicado fazer uma geração da *posteriori* $p(\mathbf{P}|\mathbf{Y})$. Portanto, são necessários métodos mais sofisticados que permitam a obtenção de uma amostra de $p(\mathbf{P}|\mathbf{Y})$, como por exemplo, a técnica baseada em simulação via cadeias de Markov. O método numérico mais utilizado para explorar o espaço de estados da *posteriori* é a simulação de Monte Carlo. A simulação de Monte Carlo é baseada em uma grande amostra da função densidade de probabilidade (neste caso, a função de densidade de probabilidade da *posteriori* $p(\mathbf{P}/\mathbf{Y})$). Várias estratégias de amostragem são propostas na literatura, entre elas, o Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov (MCMC), adotado pelo presente trabalho, onde a idéia básica é simular um "passeio aleatório" no espaço de $p(\mathbf{P}|\mathbf{Y})$ que converge para uma distribuição estacionária, que é a distribuição de interesse no problema.

O método de Monte Carlo via Cadeia de Markov é uma versão iterativa dos métodos de Monte Carlo tradicionais. A idéia é obter uma amostra da distribuição a posteriori e calcular estimativas amostrais das características desta distribuição usando técnicas de simulação iterativa, baseadas em cadeias de Markov.

Uma cadeia de Markov é um processo estocástico $\{P_0, P_1,...\}$ tal que a distribuição de P_i, dados todos os valores anteriores $P_0, ..., P_{i-1}$, depende apenas de P_{i-1}. Ou seja, interpreta-se o fato de um processo satisfazer a propriedade de Markov (eq.4.9) como que, dado o presente, o passado é irrelevante para se prever a sua posição num instante futuro (Gamerman & Lopes, 2006).

$$p(\mathbf{P}_i \in A | \mathbf{P}_0,...,\mathbf{P}_{i-1}) = p(\mathbf{P}_i \in A | \mathbf{P}_{i-1}) \tag{4.9}$$

onde A aqui é o espaço amostral.

Uma cadeia de Markov é mais precisamente definida pela sua probabilidade de transição $p(i,j)=p(i\rightarrow j)$, a qual define a probabilidade de que o processo, estando no estado e_i mova-se para o estado e_j em um único passo, conforme segue:

$$p(i,j) = p(i \rightarrow j) = p(\mathbf{P}_{t+1} = e_j \big| \mathbf{P}_t = e_i) \tag{4.10}$$

Os métodos MCMC requerem, para que se obtenha uma única distribuição de equilíbrio, que a cadeia de Markov seja (Ehlers, 2003):

- homogênea, isto é, as probabilidades de transição de um estado para outro sejam invariantes;
- irredutível, isto é, cada estado pode ser atingido a partir de qualquer outro em um número finito de iterações;
- aperiódica, isto é, não haja estados absorventes;

Assim, uma condição suficiente para se obter uma única distribuição estacionária é que o processo atenda à seguinte equação de balanço:

$$p(i \rightarrow j) p_i(\mathbf{P} \big| \mathbf{Y}) = p(j \rightarrow i) p_j(\mathbf{P} \big| \mathbf{Y}) \tag{4.11}$$

onde $p(\mathbf{P}_i/\mathbf{Y})$ e $p(\mathbf{P}_j/\mathbf{Y})$ são as probabilidades dos estados distintos da distribuição de interesse.

Uma questão importante de ordem prática é como os valores iniciais influenciam o comportamento da cadeia. A idéia é que conforme o número de iterações aumente, a cadeia gradualmente converge para uma distribuição de equilíbrio. Assim, em aplicações práticas é comum que os estados iniciais sejam descartados, como se formassem uma amostra de aquecimento. O problema então consiste em construir algoritmos que gerem cadeias de Markov cuja distribuição converge para a distribuição de interesse. Os algoritmos MCMC mais comumente utilizados são o Metropolis-Hastings (aqui empregado) e o Amostrador de Gibbs (Ehlers, 2004).

4.2.1.1 MCMC – Algoritmo Metropolis-Hastings

A cadeia de Markov segundo o nome genérico de Metropolis-Hastings advém dos artigos de Metropolis *et.al.* (1953) e Hastings (1970). Esses trabalhos foram considerados básicos para a identificação do método embora, na opinião de Gamerman & Lopes (2006), os trabalhos de Barker (1995) e Peskun (1973) tenham trazidos contribuições relevantes.

O algoritmo de Metropolis-Hastings usa a mesma idéia dos métodos de rejeição, i.e. um valor é gerado de uma distribuição auxiliar e aceito com uma dada probabilidade. Este mecanismo de correção garante a convergência da cadeia para a distribuição de equilíbrio. Ou seja, o algoritmo agora inclui uma etapa adicional, aonde o mecanismo de transição depende de uma proposta de transição e de uma etapa posterior de avaliação da densidade de equilíbrio, mas esta está representada na transição global através da probabilidade de aceitação.

O algoritmo de Metropolis-Hastings faz uso de uma função densidade de probabilidade auxiliar, $q(\mathbf{P}^*/\mathbf{P})$, da qual seja fácil obter valores amostrais. Supondo que a cadeia esteja em um estado $\mathbf{P}$, um novo valor candidato, $\mathbf{P}^*$, será gerado da distribuição auxiliar $q(\mathbf{P}^*/\mathbf{P})$, dado o estado atual da cadeia $\mathbf{P}$, onde $\mathbf{P}$ é o vetor dos parâmetros em estudo.

O novo valor $\mathbf{P}^*$ é aceito com probabilidade dada pela equação (4.12), onde a razão que aparece nesta equação é chamada por Hastings (1970) de razão de teste, hoje chamada de razão de Hastings "*RH*":

$$RH(\mathbf{P},\mathbf{P}^*) = \min\left[1, \frac{p(\mathbf{P}^* \mid \mathbf{Y})q(\mathbf{P}^* \mid \mathbf{P})}{p(\mathbf{P} \mid \mathbf{Y})q(\mathbf{P} \mid \mathbf{P}^*)}\right] \tag{4.12}$$

onde $p(\mathbf{P}/\mathbf{Y})$ é a distribuição *a posteriori* de interesse. Uma observação importante é que só precisamos conhecer $p(\mathbf{P}/\mathbf{Y})$ a menos de uma constante, uma vez que estamos trabalhando com razões entre densidades, e a constante de normalização se cancela.

Em termos práticos, isto significa que a simulação de uma amostra de $p(\mathbf{P}/\mathbf{Y})$ usando o algoritmo de Metropolis-Hastings pode ser esquematizado da seguinte forma (Ehlers, 2004):

1. Inicializa-se o contador de iterações da cadeia $i = 0$ e arbitra-se um valor inicial $\mathbf{P}^{(0)}$.
2. Gera-se um valor candidato $\mathbf{P}^*$ da distribuição $q(\mathbf{P}^*/\mathbf{P})$,.
3. Calcula-se a probabilidade de aceitação $RH(\mathbf{P},\mathbf{P}^*)$ do valor candidato através da eq. (4.12).
4. Gera-se um número randômico u com distribuição uniforme, isto é $u \sim U(0, 1)$,
5. Se $u \leq RH(\mathbf{P},\mathbf{P}^*)$ então aceita-se o novo valor e faz-se $\mathbf{P}^{(i+1)} = \mathbf{P}^*$,. Caso contrário rejeita-se e faz-se $\mathbf{P}^{(i+1)} = \mathbf{P}^{(i)}$.
6. Incrementa-se o contador de i para $i + 1$ e volta-se ao passo 2.

O núcleo de transição q define apenas uma proposta de movimento que pode ou não ser confirmada por $RH(\mathbf{P},\mathbf{P}^*)$. Por este motivo q é normalmente chamado de proposta e, quando olhado como uma densidade (ou distribuição) condicional $q(\mathbf{P}^*/\cdot)$, chamado de densidade (ou distribuição) proposta.

O sucesso do método depende de taxas de aceitação não muito baixas e de propostas fáceis de simular. O método substitui uma geração difícil de $p(\mathbf{P}/\mathbf{Y})$ por várias gerações propostas de q.

O presente trabalho optou por adotar cadeias simétricas ou seja, para o algoritmo de Metropolis-Hastings, a noção de cadeia simétrica é aplicada sobre a transição proposta q. Sendo assim, q define uma transição uniforme em torno das posições anteriores na cadeia, isto é, $q(\mathbf{P}^*/\mathbf{P}) = q(\mathbf{P}/\mathbf{P}^*)$, para todo $(\mathbf{P}^*, \mathbf{P})$. Neste caso a expressão (4.12) reduz-se apenas a razão entre as densidades calculadas nas posições, anterior e proposta, da cadeia, e não depende de q.

Nota-se também que a cadeia pode permanecer no mesmo estado por muitas iterações, e na prática sugere-se monitorar isto calculando a taxa de aceitação, ou seja, a porcentagem média de iterações para as quais novos valores gerados são aceitos. Sendo assim, uma cadeia que não se move, isto é, com baixas taxas de aceitação, deve ser evitada. Para que se tenha convergência para a distribuição de equilíbrio, a cadeia deve ser capaz de percorrer todo o seu domínio. Uma forma de se resolver as baixas taxas de aceitação é fazer com que a cadeia caminhe muito lentamente, isto é se desloque através de movimentos diminutos. Todavia, cadeias com taxas de aceitação muito altas também são indesejadas, uma vez que a cadeia levará muitas iterações para percorrer todo o domínio $p(\mathbf{P})$. Assim, os movimentos da cadeia, determinados por q, devem ser dosados de forma a fazê-la ter deslocamentos grandes, mas que tenham chances reais, determinados pela eq.(4.12), de ser aceitos.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste tópico serão apresentados e discutidos os resultados referentes à análise de sensibilidade e as estimativas dos parâmetros utilizando o método de Monte Carlo via Cadeia de Markov (MCMC).

4.3.1 Análise de sensibilidade

A análise de sensibilidade dos parâmetros foi realizada utilizando a síntese do biodiesel produzido a partir do óleo de soja e do etanol a uma razão molar etanol/óleo de 20/1 em um microcanal de secção quadrada de 400x400μm. A Tabela 4.2 mostra os parâmetros físicos utilizados na simulação das concentrações das espécies, obtidos da literatura (Al-Dhubabian 2005; Noureddini e Zhu, 1997; Santana *et al.*, 2016a).

Tabela 4.2 – Valores dos parâmetros físicos utilizados no problema direto (Al-Dhubabian 2005; Noureddini e Zhu, 1997; Santana et al., 2016a).

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
μ_{TG} [Pa.S]	5,825 x10^{-2}	L[m]	432,6 x10^{-3}
μ_A [Pa.S]	1,1 x10^{-3}	ρ_{TG} [kg/m³]	885
D_A [m³/s²]	1,413x10^{-8}	ρ_A [kg/m³]	786
Q_{TG}/Q_A	0.923	W [m]	400 x10^{-6}
C_{TGo} [mol/m³]	1014	H [m]	400 x10^{-6}
F_{Ao}	1.8443	T [ºC]	25

Como repotado no início deste capítulo, na estimativa de parâmetros é desejável ter coeficientes de sensibilidade linearmente independentes e de grandes magnitudes, para que uma estimativa acurada dos parâmetros possa ser obtida. Os parâmetros a serem determinados neste trabalho são as constantes cinéticas, entretanto, Pontes e Naveira-Cotta (2016) reportam que trabalhar com o expoente dessas constantes, $\overline{k}_i$, reduz a região de busca e a aumenta a possibilidade de identificar combinações de parâmetros que conduzam a melhores resultados. Diante disso, uma análise da magnitude do determinante da matriz $\mathbf{J}^T\mathbf{J}$, ou seja $|\mathbf{J}^T\mathbf{J}|$, foi realizada para decidir se seriam estimadas as constantes cinéticas ou os seus respectivos expoentes. Dessa forma, a magnitude do $|\mathbf{J}^T\mathbf{J}|$ foi calculada tanto para as constantes cinéticas como seus respectivos expoentes utilizando os parâmetros descritos na Tabela 4.2 e considerando a informação da concentração de todas as espécies (TG, DG, MG, B, GL e A). A Tabela 4.3 mostra os valores exatos das constantes cinéticas e dos seus respectivos expoentes obtidos na literatura.

A magnitude do $|\mathbf{J}^T\mathbf{J}|$ referente as constante cinéticas foi 1,84x10^{-5}, enquanto que a magnitude do $|\mathbf{J}^T\mathbf{J}|$ referente aos expoentes dessas constantes foi de 8,074x10^{7}, ou seja, a magnitude do $|\mathbf{J}^T\mathbf{J}|$ dos expoentes dessas constantes foi de 4,37x10^{12} vezes maior que a magnitude do $|\mathbf{J}^T\mathbf{J}|$ das constantes cinética. Diante disso, decidiu-

se que os parâmetros a serem estimados neste trabalho serão os expoentes das constantes cinéticas, $\bar{k}_i$, e os valores das constantes cinéticas serão definidos através da equação (4.5). Tomada essa decisão uma análise de sensibilidade por meio dos coeficientes de sensibilidade reduzidos é feita utilizando os expoentes das constantes cinéticas como parâmetros.

Tabela 4.3 – Valores exatos das constantes cinéticas e dos seus respectivos expoentes. (Al-Dhubabian 2005).

Constante Cinética	**Valor**	**Expoente**	**Valor**
k_1 [mol/(m³.s)]	$4{,}368\times10^{-6}$	$\bar{k}_1$	-5,36
k_2 [mol/(m³.s)]	$9{,}623\times10^{-6}$	$\bar{k}_2$	-5,02
k_3 [mol/(m³.s)]	$1{,}88\times10^{-5}$	$\bar{k}_3$	-4,73
k_4 [mol/(m³.s)]	$1{,}074\times10^{-4}$	$\bar{k}_4$	-3,97
k_5 [mol/(m³.s)]	$2{,}117\times10^{-5}$	$\bar{k}_5$	-4,67
k_6 [mol/(m³.s)]	$9{,}0\times10^{-7}$	$\bar{k}_6$	-6,05

A análise de sensibilidade por meio dos coeficientes de sensibilidade reduzidos é feita utilizando os parâmetros descritos nas Tabelas 4.2 e 4.3. Na Figura 4.1(a-f) são apresentados os gráficos com os seis coeficientes de sensibilidade reduzidos para cada espécie envolvida na reação de transesterificação (TG, A, DG, MG, B, GL) ao longo do tempo de residência na posição X=1 que corresponde a saída do microcanal, onde são obtidas as medidas das concentrações das espécies.

Na análise de sensibilidade dos parâmetros em relação à espécie do triglicerídeo (TG), mostrada na Figura 4.1a, percebe-se que os parâmetros $\bar{k}_1$, $\bar{k}_2$ e $\bar{k}_6$ são linearmente independente (LI) e os demais parâmetros são linearmente dependentes

(LD). A sensibilidade dos parâmetros em relação à espécie diglicerídeo (DG), apresentada na Figura 4.1c, mostra que $\overline{k}_1$ e $\overline{k}_6$ são linearmente independentes e $\overline{k}_2$ e $\overline{k}_5$ são linearmente dependentes entre si, assim como $\overline{k}_3$ e $\overline{k}_4$. A Figura 4.1d mostra à sensibilidade dos parâmetros em relação à espécie monoglicerídeo (MG), e através desta Figura nota-se que $\overline{k}_2$ e $\overline{k}_6$ são linearmente independentes e os demais parâmetros são linearmente dependentes. A sensibilidade dos parâmetros em relação à espécie glicerol (GL) é mostrada na Figura 4.1e, e observa-se que apenas o parâmetro $\overline{k}_6$ é linearmente independente e os demais parâmetros são linearmente dependentes. Por fim, a Figura 4.1f ilustra a sensibilidade dos parâmetros em relação à espécie biodiesel e através desta Figura nota-se que os parâmetros $\overline{k}_1$ e $\overline{k}_6$ são linearmente independentes e os demais são linearmente dependentes. Em relação à espécie álcool (A), Figura 4.1b, percebe-se que a magnitude de todos os coefientes de sensibilidade reduzidos é muito baixa em relação ao perfil de concentração desta especie.

Diante desta análise pode-se concluir que a apenas o parâmetro $\overline{k}_6$ não apresenta dependência linear com os demais parâmetros. Além disso, por meio destas Figuras 4.1, percebemos também que as magnitudes dos coeficientes de sensibilidade reduzidos são elevadas em tempos de residência muito curtos e, além disso, a independência linear só existe nestes tempos. Para tempos mais longos os parâmentos se apresentam como linearmente dependentes. Dessa forma, melhores estimativas para os parâmetros podem ser alcançadas em tempos de residência curtos.

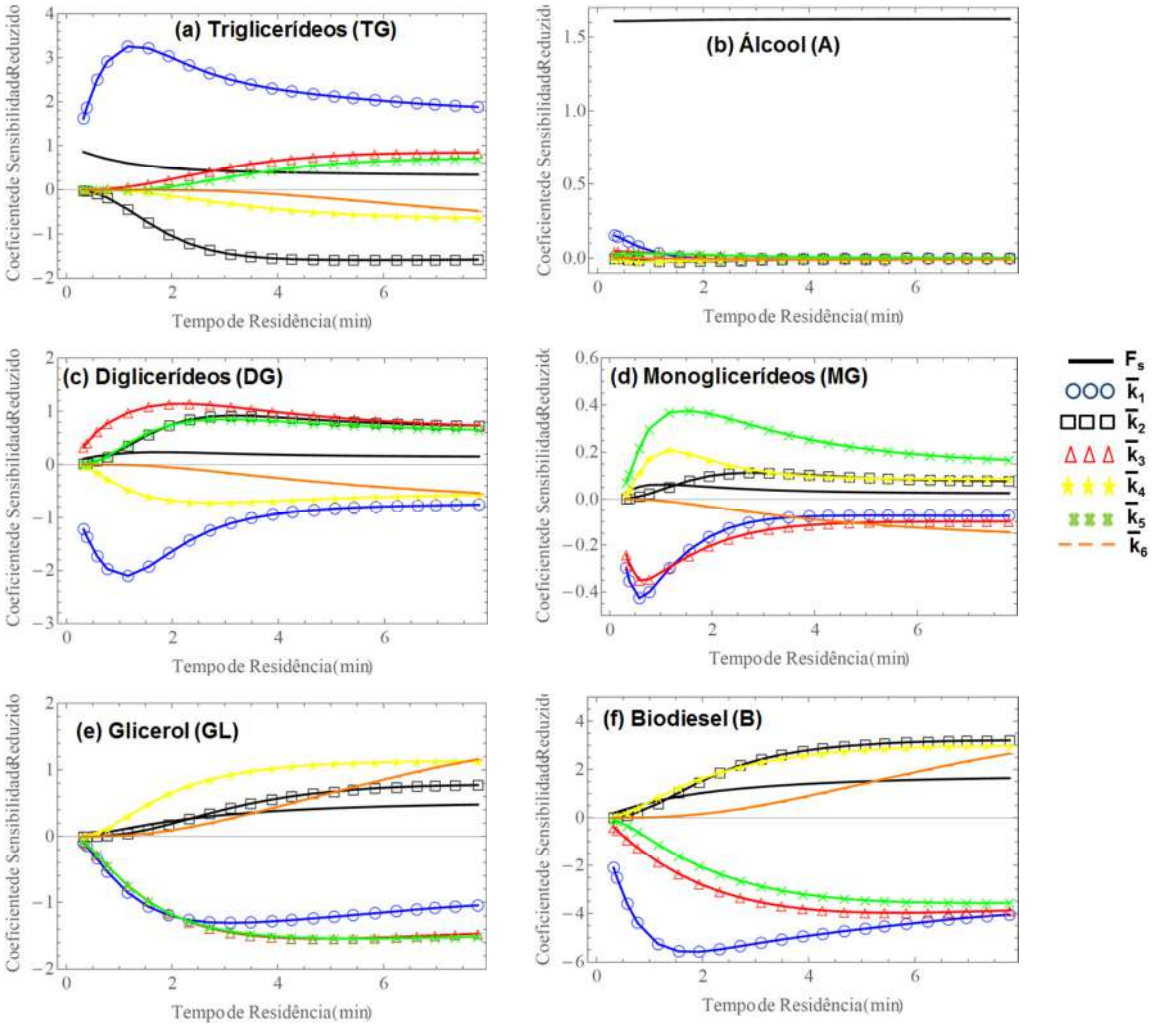


Figura 4.1. Coeficientes de sensibilidade reduzidos ao longo do tempo residência para as espécies envolvidas na reação de transesterificação: (a) Triglicerídeo; (b) Álcool; (c) Diglicerídeo; (d) Monoglicerídeo; (e) Glicerol; e, (f) Biodiesel.

A decisão do conjunto de medidas das concentrações das espécies que serão utilizadas nas estimativas foi realizada por meio da análise da magnitude do $|\mathbf{J}^T\mathbf{J}|$ para cinco diferentes casos. No primeiro caso supoz-se utilizar apenas medidas da espécie B, no segundo caso utilizar as medidas das espécies B e TG, no terceiro caso utilizar as medidas das espécies B, TG, DG e MG, no quarto utilizar as medidas das espécies B, TG, DG, MG e GL e, por fim, no quinto caso utilizar as medidas de todas as espécies (B, A, TG, DG, MG e GL). A Tabela 4.4 resume os casos para cada conjunto de medidas das espécies utilizadas na análise do $|\mathbf{J}^T\mathbf{J}|$.

A Figura 4.2 mostra graficamente o valor do determinante da matriz J^TJ para cada caso descrito na Tabela 4.4. Através da Figura 4.2 e da Tabela 4.4 percebe-se que a magnitude do $|\mathbf{J}^T\mathbf{J}|$ aumenta à medida que a informação das medidas de concentração das espécies vão sendo adicionadas na análise, atingindo a magnitude máxima nos casos AnaDet_4 e AnaDet_5 onde a diferença das magnitudes entre esses casos é despresível. Dessa forma, nota-se a importância das medias das espécies B, TG, DG, MG e GL na estimativa dos parâmetros e que a informação da espécie álcool (A) não é relevante, como pode ser confirmada também na Figura 4.1b que mostra que a magnitude dos coeficientes de sensibilidade é muito pequena em relação às medidas do álcool.

Diante desta análise conclui-se que as melhores estimativas dos parâmetros serão realizadas com as concentrações de todas as espécies TG, A, DG, MG, B e GL, conforme o caso AnaDet_5 da Tabela 4.4. Entretanto, as medidas de concentração do álcool (A) e do glicerol (GL) não serão obtidas, uma vez que, durante o processo experimental de obtenção do biodiesel, o álcool e o glicerol são retirados do produto final da síntese do biodiesel, que contem todas as espécies envolvidas na reação de transesterificação, através dos processos de separação e lavagem dos esteres etílicos (biodiesel) que serão descritos, em detalhes, na secção 5.2.3. Diante disto, as estimativas serão realizadas utilizando o caso AnaDet_3 da Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Casos para cada conjunto de medidas das espécies utilizadas na análise do $|\mathbf{J}^T\mathbf{J}|$ e a magnitude do $|\mathbf{J}^T\mathbf{J}|$.

Casos	**Espécies**	**Determinante J^TJ**
AnaDet_1	B	$6{,}922 \times 10^{-3}$
AnaDet_2	B e TG	2258
AnaDet_3	B, TG, DG e MG	$3{,}821 \times 10^{7}$
AnaDet_4	B, TG, DG, MG e GL	$8{,}073 \times 10^{7}$
AnaDet_5	B, A, TG, DG, MG e GL	$8{,}074 \times 10^{7}$

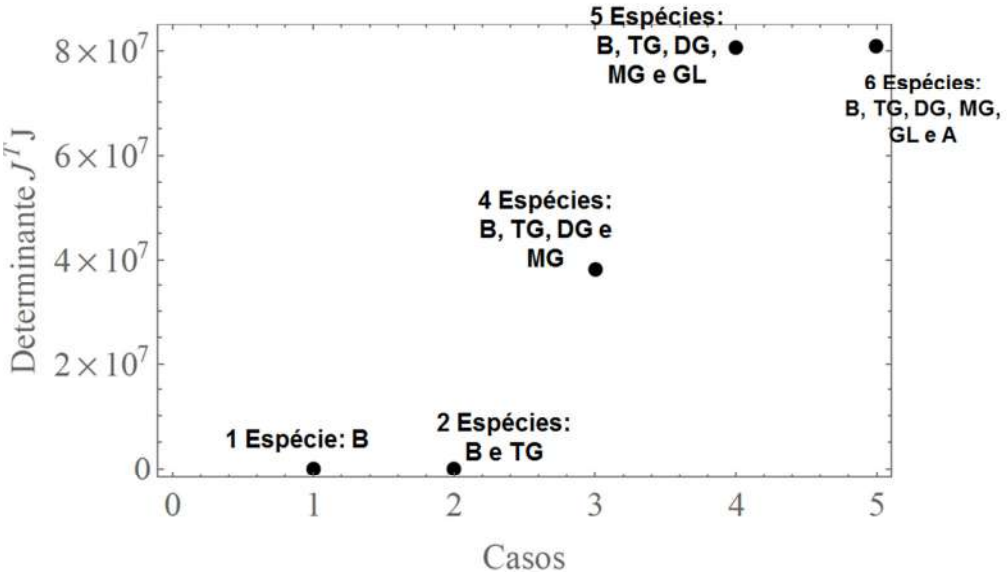


Figura 4.2– Análise da magnitude do $|\mathbf{J}^T\mathbf{J}|$ para obtenção do conjunto de medidas das concentrações das espécies.

4.3.2 Estimativa dos parâmetros

Nesta secção são apresentados e discutidos os resultados obtidos na estimativa dos parâmetros utilizando o método MCMC. Primeiramente foram apresentados os resultados referentes à verificação do código de estimativa, para isso o mesmo modelo simplificado reformulado via CIEA para o problema direto (eqs 3.17), que é usado na geração dos dados experimentais simulados, foi também usado no processo de estimativa. E, em seguida, uma segunda etapa de verificação foi realizada aonde os dados experimentais simuladas foram gerados por um modelo mais completo, tridimensional desenvolvido por Pontes *et al.*, (2015) (Eqs. 3.3), e o modelo direto usado no processo de estimativa foi o modelo simplificado reformulado via CIEA pelo presente estudo (Eqs 3.3).

Assim como na análise de sensibilidade, os parâmetros foram estimados considerando a síntese do biodiesel produzido a partir do óleo de soja e do etanol a uma razão molar etanol/óleo de 20/1 em um microcanal de secção quadrada de

400x400μm e os parâmetros físicos utilizados nas estimativas dos expoentes das constantes cinéticas que foram mostrados na Tabela 4.2, são aqui re-apresentados.

Tabela 4.5 – Re-apresentação da Tabela 4.2 mostrando os valores dos parâmetros físicos utilizados no problema direto (Al-Dhubabian 2005; Noureddini e Zhu, 1997; Santana et al., 2016a).

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
μ_{TG} [Pa.S]	5,825 x10^{-2}	**L[m]**	432,6 x10^{-3}
μ_A [Pa.S]	1,1 x10^{-3}	**ρ_{TG} [kg/m³]**	885
D_A [m³/s²]	1,413x10^{-8}	**ρ_A [kg/m³]**	786
Q_{TG}/Q_A	0,923	**W [m]**	400 x10^{-6}
C_{TGo} [mol/m³]	1014	**H [m]**	400 x10^{-6}
F_{Ao}	1,8443	**T [ºC]**	25

4.3.2.1 Verificação do Código Computacional com Crime Inverso

Apesar de não permitir a avaliação do modelo matemático do problema direto, a utilização do *crime inverso*, ou seja, empregar o mesmo modelo matemático para gerar medidas simuladas e para resolver o problema inverso, possui a vantagem de permitir comparar os valores estimados para as constantes com os valores exatos que foram usados para gerar os dados experimentais simulados, e por isso foi usado na verificação do processo de estimativa.

As medidas simuladas foram geradas adicionando erros gaussianos com média zero e desvio padrão constante na concentração das espécies. Dessa forma as medidas simuladas são geradas a partir da equação (4.13):

$$\overline{\overline{\overline{F}}}_{s,med} = \overline{\overline{\overline{F}}}_{s,exato} + \sigma_{s,med} \cdot r \qquad (4.13)$$

onde $\overline{\overline{F}}_{s,med}$ é as medidas das concentrações das espécies calculadas contendo erros randômicos, $\overline{\overline{F}}_{s,exato}$ é as medidas simuladas exatas das concentrações das espécies, $\sigma_{s,med}$ é o desvio padrão dos erros das medidas e r é a variável randômica com distribuição normal, média zero e desvio padrão unitário.

Para a construção do vetor de medidas experimentais simuladas foi considerado disponíveis medidas das concentrações do triglicerídeo (TG), diglicerídeo (DG), monoglicerídeo (MG) e biodiesel (B) (correspondente ao caso AnaDet_3 da Tabela 4.4) para sete diferentes tempos de residência (0,582min, 0,776min, 1,552min, 2,325min, 3,892min, 6,245min e 7,783min), cujas as vazões volumétricas da espécie triglicerídeo são (0,0923ml/min, 0,0692ml/min, 0,0346ml/min, 0,0231ml/min, 0,0138ml/min, 0,0086ml/min, 0,0069ml/min).

Considerou-se um desvio padrão para as medidas de 5% da concentração máxima de cada espécie, uma vez que, as medidas experimentais reais apresentam um desvio padrão em torno de 5% da concentração máxima das espécies. A Tabela 4.6 mostra o desvio padrão para as espécies envolvidas e a Tabela 4.7 mostra os valores das medidas simuladas das concentrações de cada espécie, neste caso de verificação do problema inverso com crime inverso na estimativa dos parâmetros.

Tabela 4.6 – Desvio padrão das medidas das concentrações das espécies utilizadas nas estimativas dos parâmetros para a verificação dos códigos, via crime inverso.

Espécies	**Desvio Padrão das medidas, $\sigma_{s,med}$**
Triglicerídeos	0,05
Diglicerídeos	0,0116
Monoglicerídoes	0,0031
Biodiesel	0,0819

Tabela 4.7 – Medidas simuladas das concentrações de cada espécie, neste caso de verificação do problema inverso com crime inverso na estimativa dos parâmetros.

tr (min)	Q_{TG} (ml/min)	$\bar{\bar{F}}_{TG,med}$	$\bar{\bar{F}}_{DG,med}$	$\bar{\bar{F}}_{MG,med}$	$\bar{\bar{F}}_{B,med}$
0,582	0,0923	0,7086	0,1469	0,0538	0,3714
0,776	0,0692	0,6963	0,1661	0,0615	0,5318
1,552	0,0346	0,6057	0,2443	0,0587	0,8915
2,325	0,0231	0,5573	0,2261	0,0447	1,1823
3,892	0,0138	0,3966	0,1847	0,0321	1,1468
6,245	0,0086	0,3747	0,1569	0,0256	1,4763
7,783	0,0069	0,331	0,1532	0,0267	1,7002

A Figura 4.3 apresenta as concentrações adimensionais médias exatas de cada espécie, obtidas através do modelo simplificado reformulado via CIEA (eqs 3.17), e as medidas experimentais simuladas com seus respectivos desvios padrões.

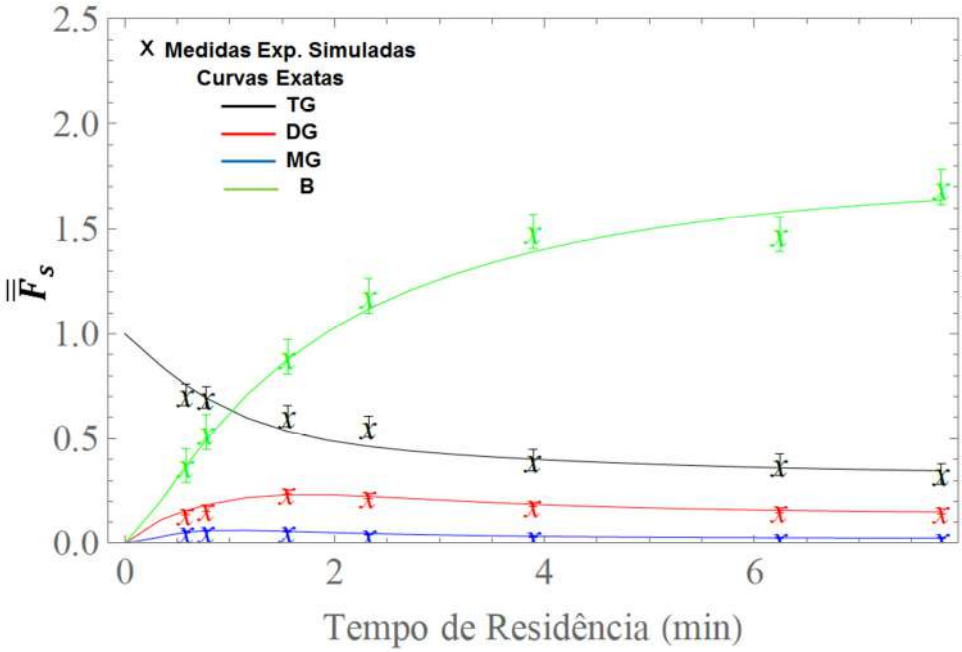


Figura 4.3 – Medidas experimentais simuladas das concentrações das espécies (x) e as concentrações das espécies exatas geradas pelo modelo de EDOs simplificado (linas continuas).

A distribuição de probabilidade a *priori* utilizada para os parâmetros a serem estimados foi uma distribuição uniforme. Esta distribuição a *priori*, pouco informativa, é apropriada para problemas como o problema aqui considerado, uma vez que, apenas é conhecido o intervalo em que os valores dos parâmetros estão inseridos. A distribuição uniforme utilizada neste trabalho possui como limites superior e inferior 0 e -20, respectivamente, que corresponde a valores de constantes cinéticas entre 0 e 1.

Para inicializar a cadeia de Markov foram utilizados valores iguais a 20% pra menos do valor exato dos parâmetros. O valor exato dos parâmetros a serem estimados e os valores inicias são apresentados na Tabela 4.8. A Figura 4.4 mostra uma comparação entre as curvas referentes as concentrações médias das espécies utilizando os valores iniciais dos parâmetros (linhas tracejadas) e as curvas de concentração média das espécies exatas (linhas contínuas).

Tabela 4.8 – Valores exatos e valores iniciais dos parâmetros a serem estimados e os respectivos valores das constantes cinéticas para o para a verificação dos códigos, via crime inverso

Parâmetros (Expoentes)	**Valor Inicial**	**Valor Exato**	**Constante Cinética**	**Valor Inicial**	**Valor Exato**
$\bar{k}_1$	-6,43	-5,36	k_1 **[mol/(m³.s)]**	$3{,}701\times10^{-7}$	$4{,}368\times10^{-6}$
$\bar{k}_2$	-6,02	-5,02	k_2 **[mol/(m³.s)]**	$9{,}549\times10^{-7}$	$9{,}623\times10^{-6}$
$\bar{k}_3$	-5,67	-4,73	k_3 **[mol/(m³.s)]**	$2{,}133\times10^{-6}$	$1{,}88\times10^{-5}$
$\bar{k}_4$	-4,76	-3,97	k_4 **[mol/(m³.s)]**	$1{,}727\times10^{-5}$	$1{,}074\times10^{-4}$
$\bar{k}_5$	-5,61	-4,67	k_5 **[mol/(m³.s)]**	$2{,}46\times10^{-6}$	$2{,}117\times10^{-5}$
$\bar{k}_6$	-7,25	-6,05	k_6 **[mol/(m³.s)]**	$5{,}56\times10^{-8}$	$9{,}0\times10^{-7}$

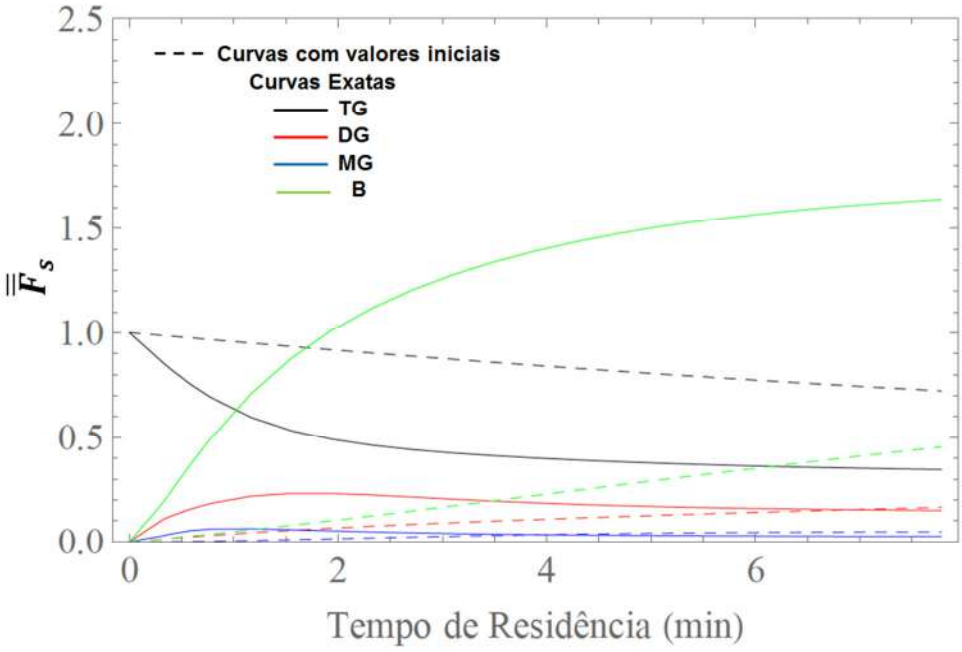


Figura 4.4 – Concentrações das espécies utilizando os valores iniciais dos parâmetros (linhas tracejadas) e as concentrações das espécies exatas geradas pelo modelo de EDOs simplificado (linas continuas) para a verificação dos códigos, via crime inverso.

Na verificação dos códigos, 100.000 estados da cadeia de Markov foram utilizados para analisar a convergência das *posteriores* dos parâmetros. O passo de procura utilizado foi de $2{,}5 \times 10^{-3}$, e, dessa forma, obteve-se uma taxa de aceitação foi de 46,8%.

A Figura 4.5 (a-f) mostra as cadeias de Markov para os parâmetros ao longo dos estados das respectivas cadeias. Nesta figura é possível perceber a convergência de todos os parâmetros mesmo para poucos estados da cadeia de Markov, menos de 5 mil. Na escala gráfica ainda não é possível perceber, mas será apresentado em mais detalhe na Tabela (4.9), que os parâmetros estimados convergem para os valores exatos utilizados na geração dos dados experimentais simulados, verificando assim o código para este caso de crime inverso.

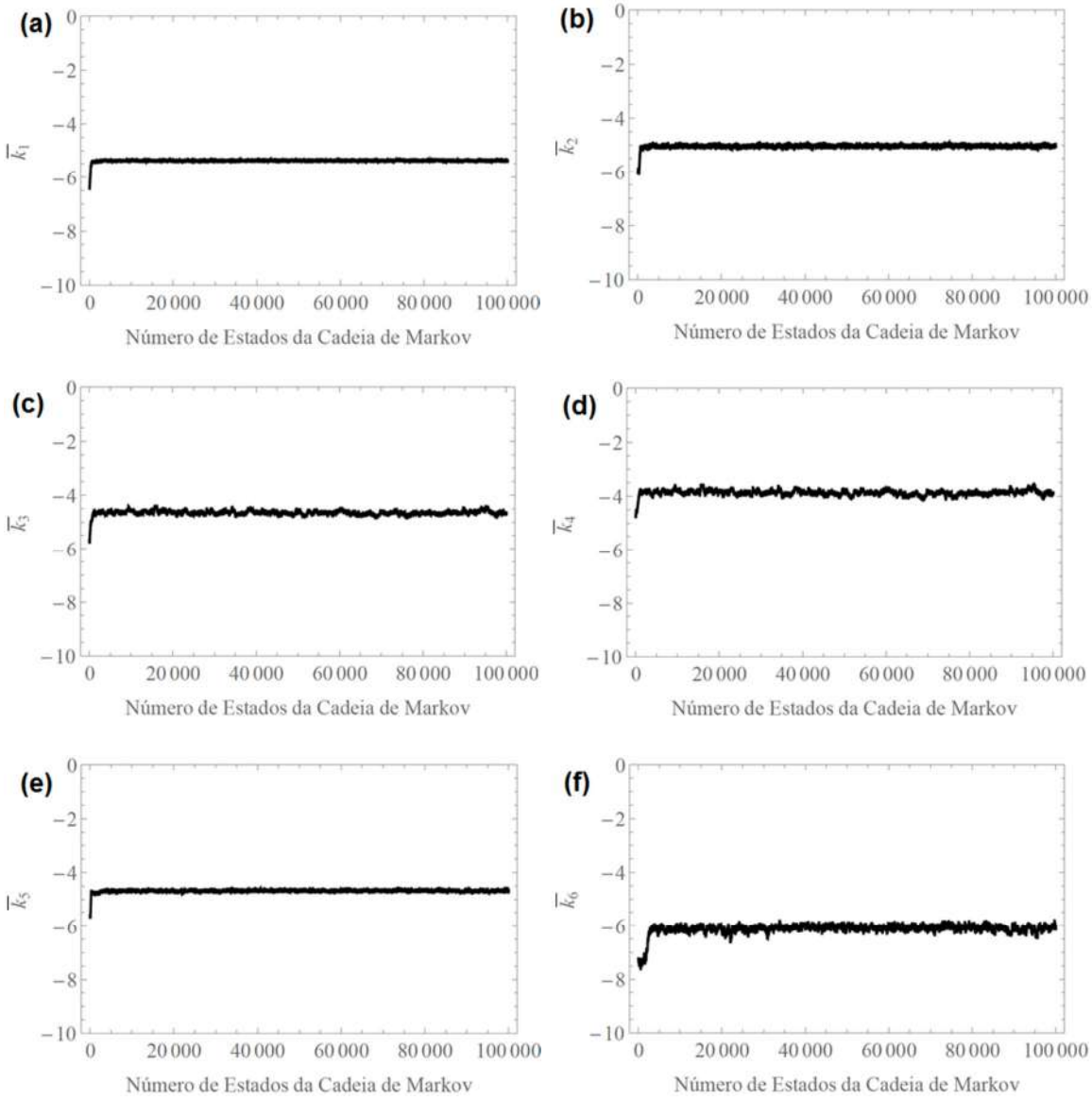


Figura 4.5 – Estados das Cadeias de Markov para os seis parâmetros para a verificação dos códigos, via crime inverso: (a) $\overline{k}_1$; (b) $\overline{k}_2$; (c) $\overline{k}_3$; (d) $\overline{k}_4$; (e) $\overline{k}_5$ e (f) $\overline{k}_6$.

A Figura 4.6 mostra a função objetivo ao longo dos estados da cadeia de Markov, onde percebe a convergência da função objetivo para o seu valor mínimo com pouco estados.

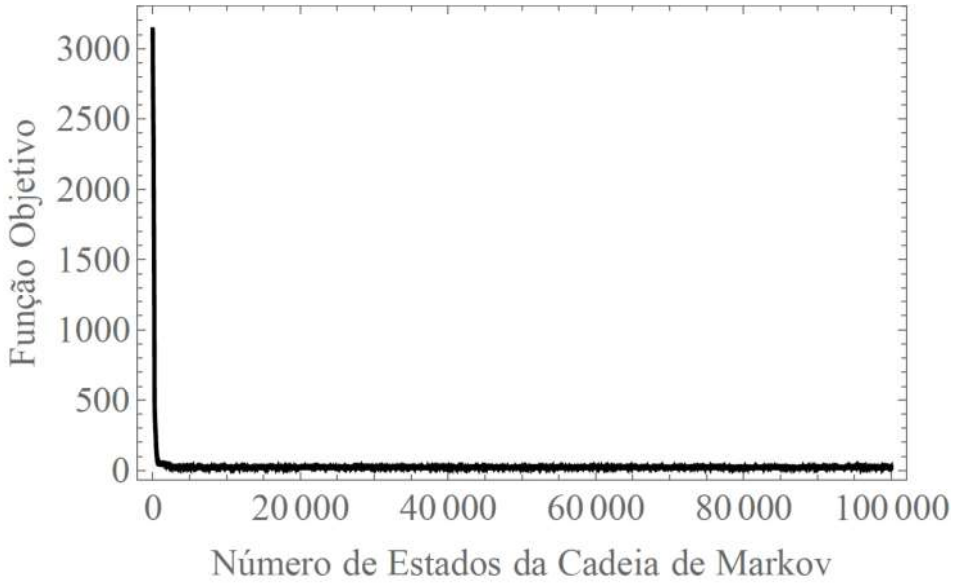


Figura 4.6 – Análise da convergência da função objetivo para a verificação do código de estimativa para o caso de crime inverso.

As estimativas dos parâmetros apresentadas na Tabela 4.9 foram realizadas considerando que as cadeias de Markov tiveram 5.000 estados de aquecimento. As análises foram feitas com médias e quantis de 99% das amostras. A Tabela 4.9 contém as médias dos parâmetros estimados, o valor exato dos parâmetros e o erro percentual entre eles. Nesta Tabela observa-se que o maior erro percentual foi de apenas 2,541% referente ao parâmetro $\overline{k}_4$. Através desta Tabela nota-se uma boa estimativa simultânea dos parâmetros, confirmando a previsão realizada na análise de sensibilidade dos parâmetros. A Tabela 4.10 mostra as médias das constantes cinéticas, obtidas por meio das médias dos parâmetros estimados, o valor exato das constantes cinéticas e o erro percentual entre elas.

Tabela 4.9 – Médias dos parâmetros estimados, o valor exato dos parâmetros e o erro percentual para a verificação dos códigos, via crime inverso.

Parâmetro (Expoentes)	Valor Exato	Valor Estimado	Erro Percentual
$\bar{\mathbf{k}}_1$	-5,36	-5,37	0,133%
$\bar{\mathbf{k}}_2$	-5,02	-5,03	0,327%
$\bar{\mathbf{k}}_3$	-4,73	-4,65	1,681%
$\bar{\mathbf{k}}_4$	-3,97	-3,87	2,541%
$\bar{\mathbf{k}}_5$	-4,67	-4,68	0,118%
$\bar{\mathbf{k}}_6$	-6,05	-6,09	0,723%

Tabela 4.10 – Médias das constantes cinéticas obtidas através dos parâmetros estimados, o valor exato das constantes cinéticas e o erro percentual para a verificação dos códigos, via crime inverso

Constantes Cinéticas	Valor Exato	Valor Estimado	Erro Percentual
$\mathbf{k_1}$	$4{,}368\times10^{-6}$	$4{,}297\times10^{-6}$	0,133%
$\mathbf{k_2}$	$9{,}623\times10^{-6}$	$9{,}266\times10^{-6}$	0,327%
$\mathbf{k_3}$	$1{,}88\times10^{-5}$	$2{,}26\times10^{-5}$	1,681%
$\mathbf{k_4}$	$1{,}074\times10^{-4}$	$1{,}35\times10^{-4}$	2,541%
$\mathbf{k_5}$	$2{,}117\times10^{-5}$	$2{,}09\times10^{-5}$	0,118%
$\mathbf{k_6}$	$9{,}0\times10^{-7}$	$8{,}14\times10^{-7}$	0,723%

A Figura 4.7 mostra os perfis de concentração média estimado ao longo do tempo de residência na saída do microcanal (X=1) para as espécies TG, DG, MG e B. Nesta Figura observa – se bons ajustes entre os perfis das concentrações estimadas das espécies com as medidas simuladas e o perfil exato das concentrações.

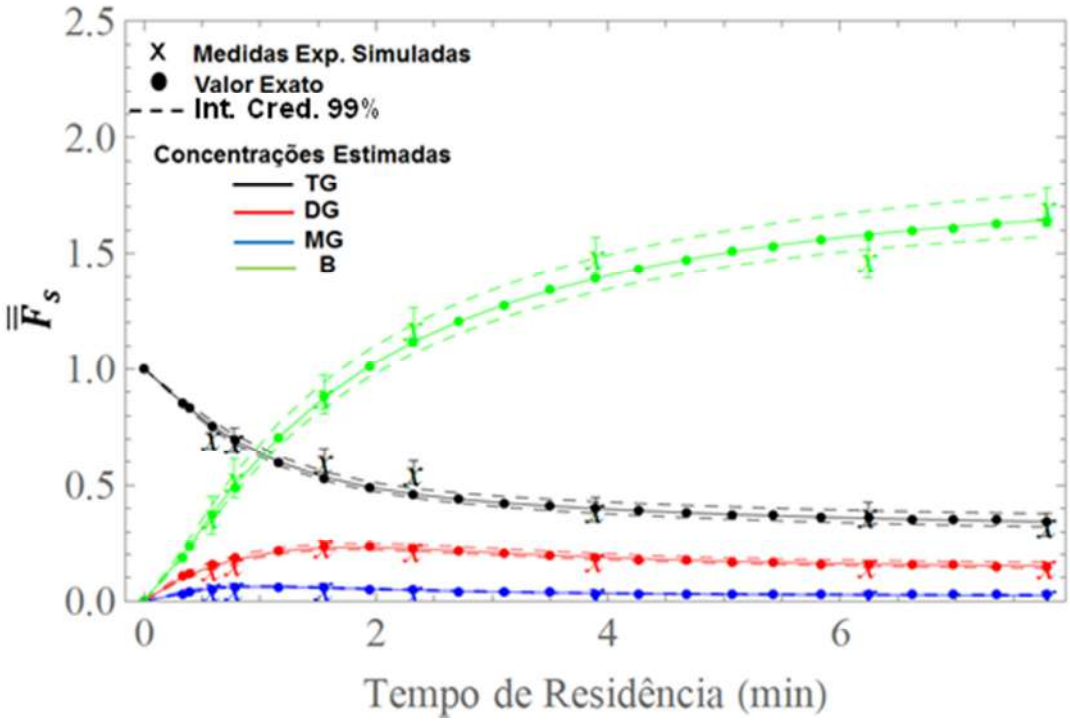


Figura 4.7 – Perfis de concentração das espécie estimadas ao longo do tempo de residência para a verificação dos códigos, via crime inverso.

A Figura 4.8(a-d) mostra os resíduos para a concentração média das espécies estimadas para este caso de verificação dos códigos via crime inverso. Nesta Figura, verifica-se que os resíduos tem baixa magnitude e dessa maneira ratifica-se o bom ajuste entre as concentrações médias das espécies estimadas e concentrações médias exatas.

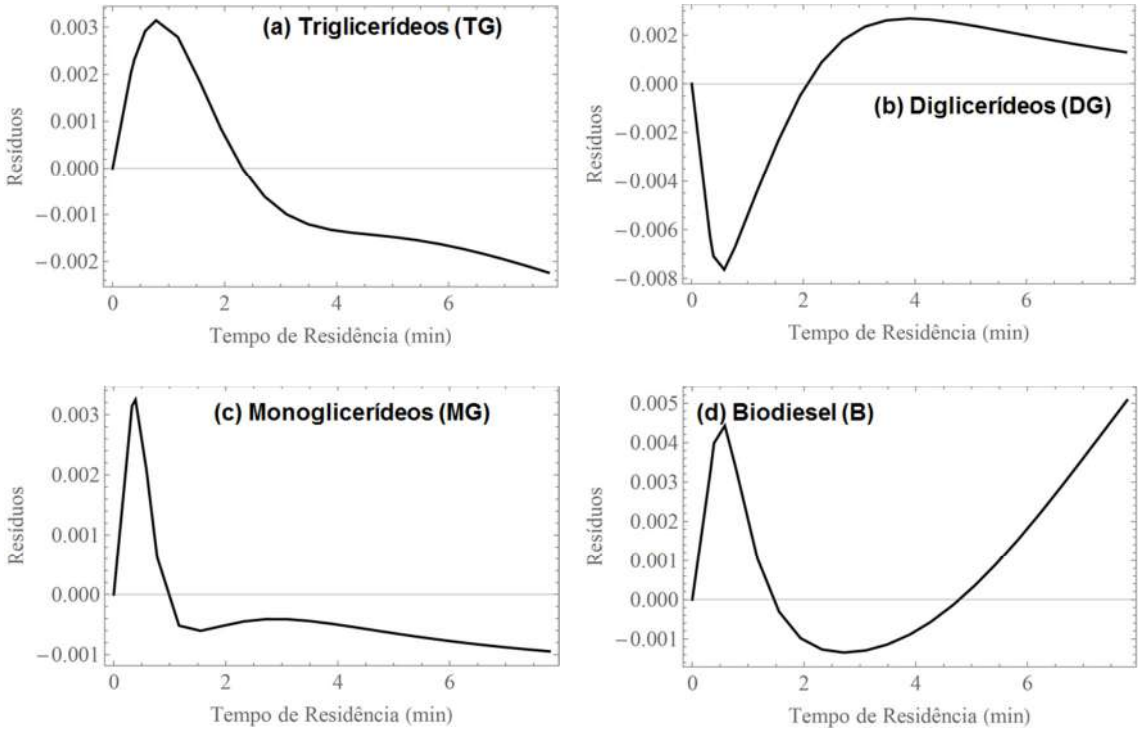


Figura 4.8 – Resíduos para a concentração média das espécies estimadas para verificação dos códigos via crime inverso: (a)Triglicerídeo; (b) Diglicerídeo;(c) Monoglicerídeo; e (d) Biodiesel

4.3.2.2 Verificação do Código Computacional sem Crime Inverso

Para evitar o crime inverso foram utilizadas medidas experimentais simuladas a partir do modelo matemático trimensional difusivo-convectivo-reativo que descreve os fenômenos físicos da síntese do biodiesel desenvolvido por Pontes *et al.*, (2017) e mostrado através do sistema de equações (3.3). Pontes *et al.*, (2015) resolve esse sistema de EDP's por meio da Técnica da Transformada Integral Generalizada (GITT). As medidas experimentais simuladas utilizadas nesta segunda etapa de verificação também foram geradas para as concentrações do triglicerídeo, diglicerídeo, monoglicerídeo e biodiesel (caso AnaDet_3 da Tabela 4.4) e para os mesmos sete diferentes tempos de residência utilizados na verificação do código via crimie inverso (0,582min, 0,776min, 1,552min, 2,325min, 3,892min, 6,245min e 7,783min) e mesmas vazões volumétricas da espécie triglicerídeo (0,0923ml/min, 0,0692ml/min,

0,0346ml/min, 0,0231ml/min, 0,0138ml/min, 0,0086ml/min, 0,0069ml/min). O desvio padrão das medidas foi de 5% do valor máximo das medidas de concentração de cada espécie, simuladas a partir do modelo matemático trimensional desenvolvido por Pontes *et al.*, (2015), e a Tabela 4.11 mostra o desvio padrão para as espécies envolvidas na estimativa dos parâmetros. Nota-se uma diferença dos desvios padrão apresentados para o caso da verificação de código com crime inverso (Tabela 4.6) com os desvios padrão apresentados para este caso. Essa diferença é devido ao fato que as medidas simuladas para o caso da verificação de código com crime inverso foram geradas a partir do modelo simplificado reformulado via CIEA (eqs 3.17) e as medidas simuladas para este caso da verificação de código com crime inverso foram obtidas a partir do modelo matemático trimensional desenvolvido por Pontes *et al.*, (2015) (eqs 3.3).

Tabela 4.11 – Devio padrão das medidas de concentrações das espécies utilizadas nas estimativas dos parâmetros para a verificação dos códigos sem crime inverso.

Espécies	**Desvio Padrão das medidas, $\sigma_{s,med}$**
Triglicerídeos	0,05
Diglicerídeos	0,0114
Monoglicerídoes	0,0032
Biodiesel	0,086

Na Tabela 4.12 são apresentados os valores das medidas experimentais simuladas das concentrações de cada espécie, neste caso de verificação do problema inverso sem crime inverso na estimativa dos parâmetros e a Figura 4.9 mostra as concentrações adimensionais exatas do modelo 3D para cada espécie e as medidas simuladas com seus respectivos desvios padrões.

A distribuição de probabilidade uniforme com limites superior e inferior 0 e -20, respectivamente, foi utilizada como distribuição de probabilidade a *priori*.

O estado inicial utilizado para as cadeias de Markov foram valores iguais a 20% pra menos do valor exato. Os valores exatos dos parâmetros a serem estimados são os mesmo utilizados na verificação do código via crime inverso e são mostradaos na Tabela 4.3.

Tabela 4.12 – Medidas simuladas das concentrações de cada espécie, neste caso de verificação do problema inverso sem crime inverso na estimativa dos parâmetros.

tr (min)	Q_{TG} (ml/min)	$\bar{\bar{F}}_{TG,med}$	$\bar{\bar{F}}_{DG,med}$	$\bar{\bar{F}}_{MG,med}$	$\bar{\bar{F}}_{B,med}$
0,582	0,0923	0,7390	0,1412	0,0494	0,3033
0,776	0,0692	0,6627	0,1881	0,0583	0,5835
1,552	0,0346	0,5735	0,2348	0,0636	0,8052
2,325	0,0231	0,4448	0,2058	0,0502	1,1443
3,892	0,0138	0,4213	0,1918	0,0346	1,4000
6,245	0,0086	0,2371	0,1808	0,0271	1,6584
7,783	0,0069	0,3208	0,1506	0,0304	1,7735

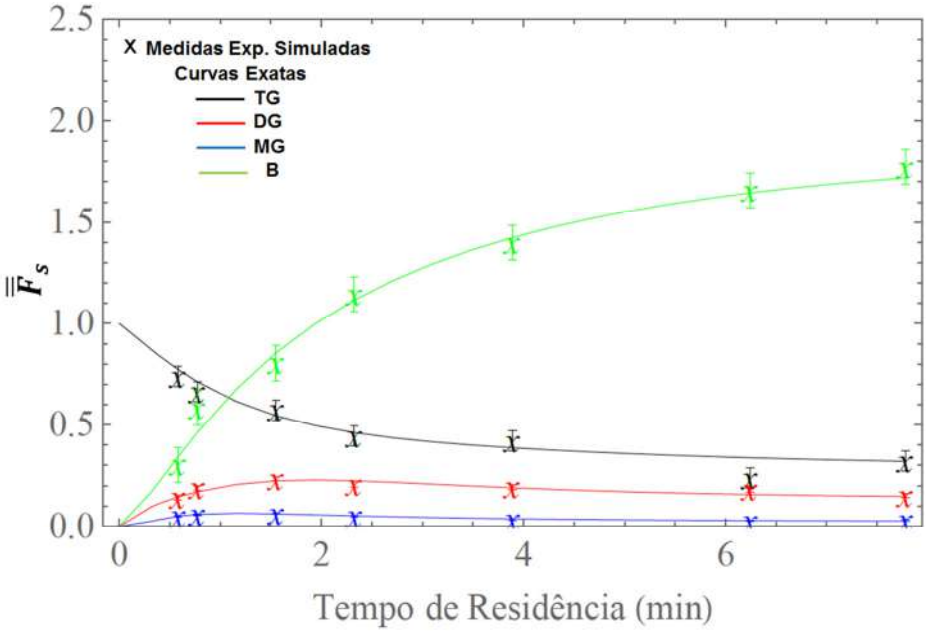


Figura 4.9 – Medidas experimentais simuladas das concentrações das espécies (x) e as concentrações das espécies calculadas com os parâmetros exatos geradas pelo modelo 3D desenvolvido por Pontes *et al.* (2015) (curvas continuas).

Na análise de convergência dos parâmetros foram utiizados 100.000 estados da cadeia de Markov com um passo de procura w = 2,5x10^{-3} e a aceitação foi de 46,14%.

A convergência de cada parâmetro analisada ao longo do número de estados das cadeias de Markov é mostrada na Figura 4.10 (a-f). Na escala gráfica ainda não é possível perceber, mas será apresentado em mais detalhe na Tabela 4.13, que os parâmetros estimados convergem para os valores exatos utilizados na geração dos dados experimentais simulados, verificando assim mais uma vez o código mesmo para o caso sem crime inverso.

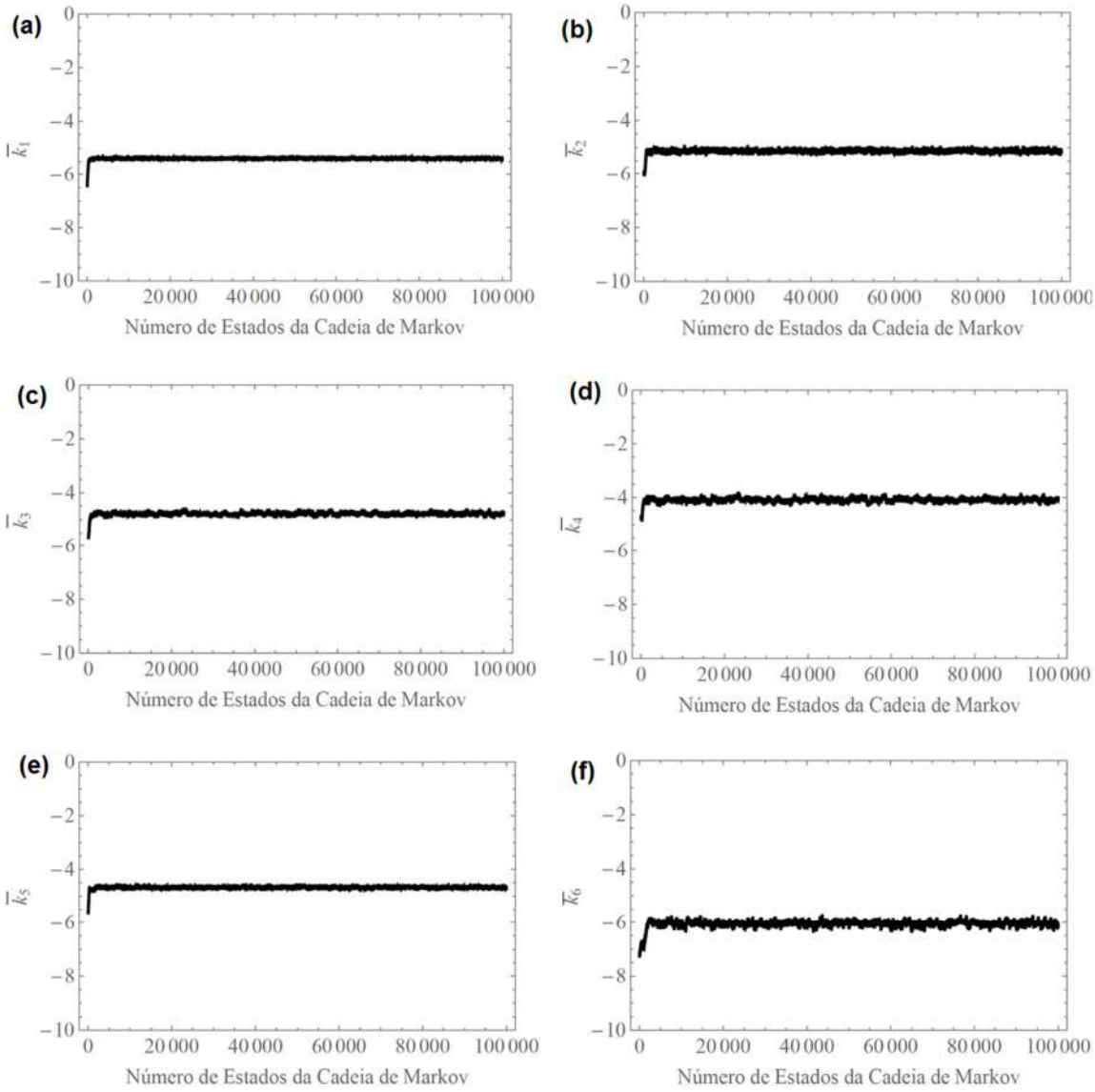


Figura 4.10 – Estados das Cadeias de Markov para os seis parâmetros para o problema inverso sem crime inverso: (a) $\overline{k}_1$; (b) $\overline{k}_2$; (c) $\overline{k}_3$; (d) $\overline{k}_4$; (e) $\overline{k}_5$ e (f) $\overline{k}_6$.

A Figura 4.11 apresenta a convergência da função objetivo ao longo dos estados da cadeia de Markov. Nesta Figura observa-se que a função objetivo atinje seu valor mínimo com poucos estados das cadeias de Markov.

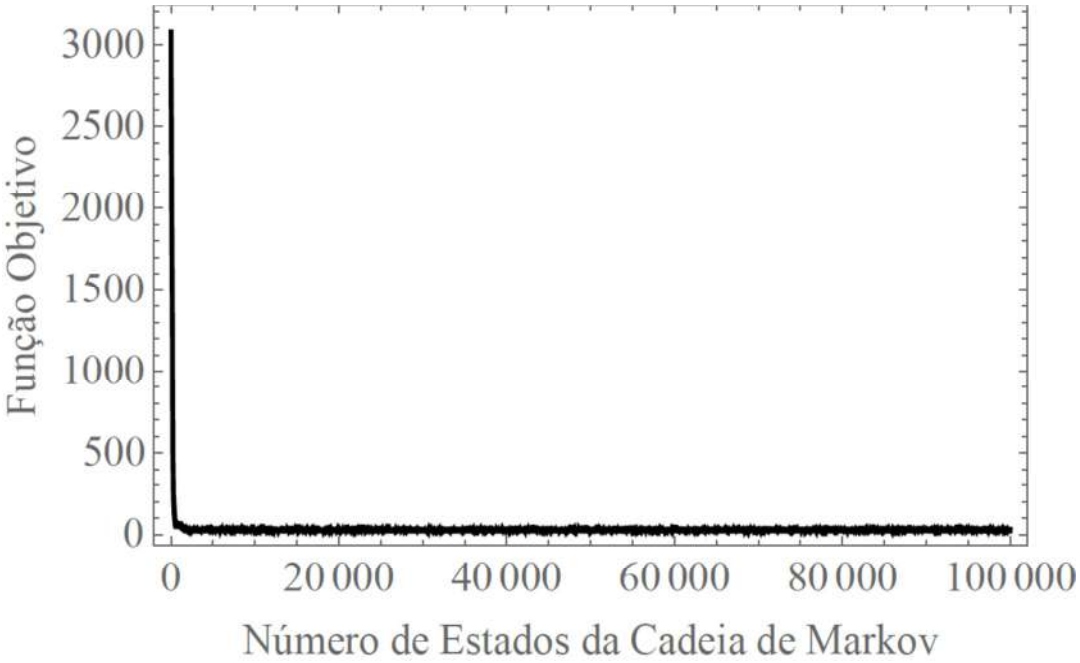


Figura 4.11 – Convergência da função objetivo no problema inverso sem crime inverso.

Com base na análise na evolução das cadeias de Markov convergidas para todos os parâmetros e da função objetivo, considerou-se que as cadeias de Markov tiveram 5.000 estados de aquecimento. As análises das estimativas dos parâmetros foram feitas com médias e quantis de 99% das amostras. A Tabela 4.13 apresenta as médias dos parâmetros estimados, o valor exato dos parâmetros e o erro percentual entre eles. Através desta Tabela nota-se que os valores do erro percentual dos parâmetros estimados variam entre 0,06% para o parâmetro $\overline{k}_5$ e 2,867% referente ao parâmetro $\overline{k}_4$. Diante disso, observa-se uma excelente estimativa dos parâmetros em relação aos valores exatos. Com base nas Tabelas 4.9 e 4.13 nota-se que apesar de pequenos, o erro percentual entre os parâmetros exatos e estimados sem o crime

inverso são maiores quando comparados com o erro percentual da estimativa dos parâmetros na verificação do código, onde se utiliza o crime inverso, como esperado. A Tabela 4.14 mostra as médias das constantes cinéticas, obtidas por meio das médias dos parâmetros estimados, o valor exato das constantes cinéticas e o erro percentual entre elas

Tabela 4.13 – Médias dos parâmetros estimados, o valor exato dos parâmetros e o erro percentual para o problema inverso sem o crime inverso.

Parâmetro	Valor Exato	Valor Estimado	Erro Percentual (%)
$\overline{k}_1$	-5,36	-5,386	0,483
$\overline{k}_2$	-5,02	-5,125	2,170
$\overline{k}_3$	-4,73	-4,777	1,084
$\overline{k}_4$	-3,97	-4,083	2,867
$\overline{k}_5$	-4,67	-4,671	0,060
$\overline{k}_6$	-6,05	-6,039	0,125

Tabela 4.14 – Médias das constantes cinéticas obtidas através dos parâmetros estimados, o valor exato das constantes cinéticas e o erro percentual para a verificação dos códigos, sem crime inverso

Constantes Cinéticas	Valor Exato	Valor Estimado	Erro Percentual
$\mathbf{k_1}$	$4{,}368\times10^{-6}$	$4{,}115\times10^{-6}$	5,793%
$\mathbf{k_2}$	$9{,}623\times10^{-6}$	$7{,}49\times10^{-6}$	22,17%
$\mathbf{k_3}$	$1{,}88\times10^{-5}$	$1{,}67\times10^{-5}$	11,13%
$\mathbf{k_4}$	$1{,}074\times10^{-4}$	$0{,}826\times10^{-4}$	23,05%
$\mathbf{k_5}$	$2{,}117\times10^{-5}$	$2{,}131\times10^{-5}$	0,651%
$\mathbf{k_6}$	$9{,}0\times10^{-7}$	$9{,}158\times10^{-7}$	1,758%

Os perfis de concentração estimadas das espécies TG, DG, MG e B ao longo do tempo de residência e na saída do microcanal (X=1) é mostrado na Figura 4.12, onde nota-se uma excelente concordância das concentrações estimadas com as medidas experimentais simuladas geradas pelo modelo matemático tridimensional e com o as curvas exatas das concentrações reconstruídas com a solução simplificada e as constantes médias estimadas.

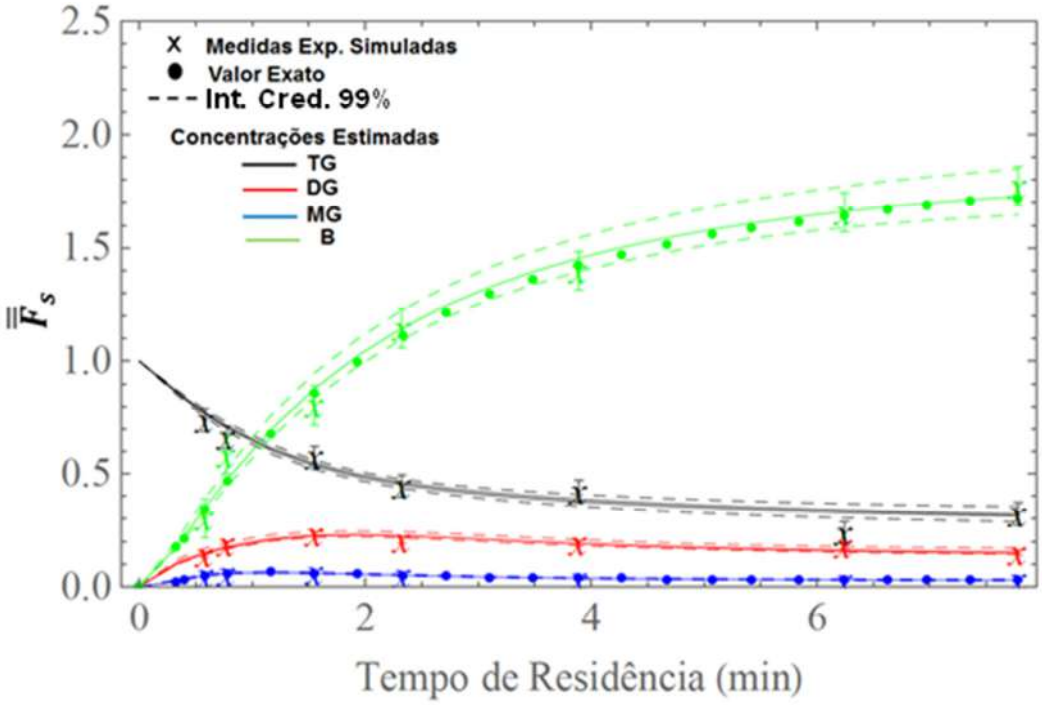


Figura 4.12 – Perfis de concentração das espécie estimadas ao longo do tempo de residência utilizando o problema inverso sem crime inverso

A Figura 4.13(a-d) mostra os resíduos para a concentração média das espécies estimadas para este caso de verificação dos códigos sim crime inverso. Nesta Figura, nota-se que os resíduos possuem baixa magnitude e dessa forma ratifica-se o bom ajuste entre as concentrações médias das espécies estimadas e concentrações médias exatas.

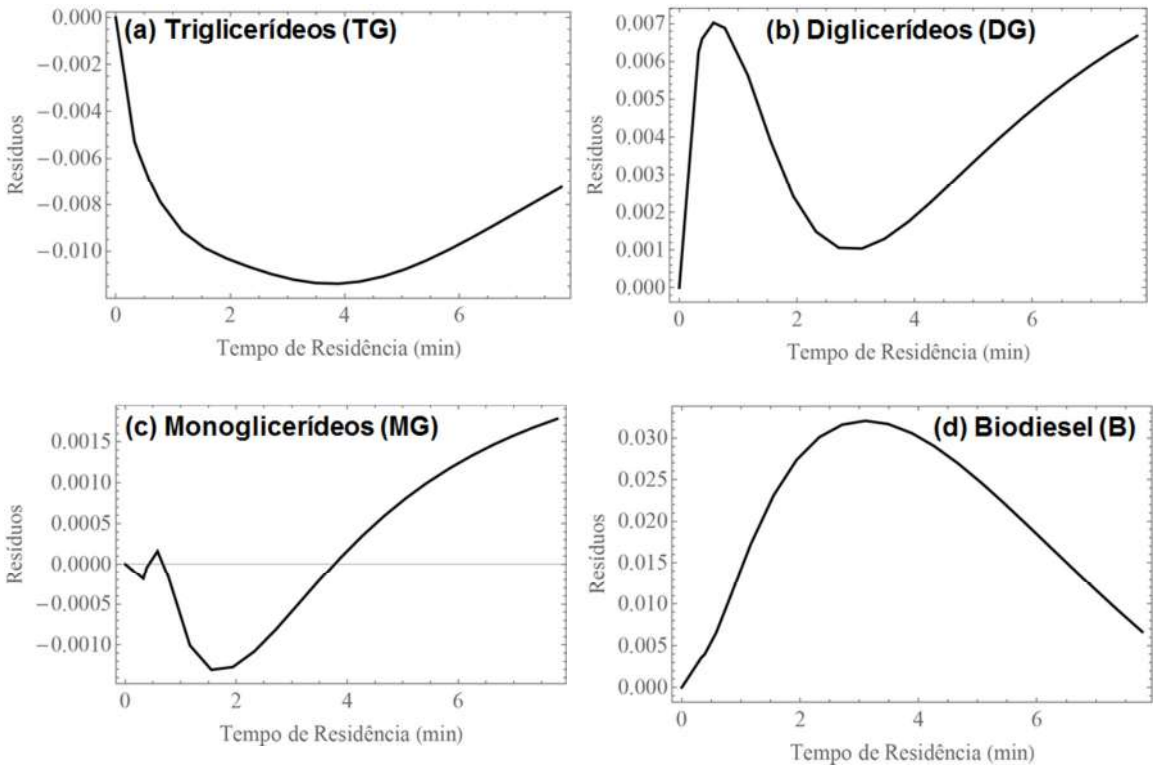


Figura 4.13 – Resíduos para a concentração média das espécies estimadas para verificação dos códigos sem crime inverso: (a)Triglicerídeo; (b) Diglicerídeo;(c) Monoglicerídeo; e (d) Biodiesel

CAPÍTULO 5 - **ANÁLISE EXPERIMENTAL EM UM ÚNICO MICRORREATOR**

Como mencionado nos capítulos anteriores o presente trabalho pretende utilizar a tecnologia dos microrreatores para a produção do biodiesel. Desta forma, a análise experimental será iniciada através da síntese de biodiesel em um sistema contendo apenas um único microrreator metálico. Neste capítulo serão descritos: o processo de fabricação do microrreator, a configuração experimental utilizada na produção do biodiesel e os resultados obtidos. Para este reator conseguiu-se a produção máxima de ésteres etílicos de 93,88% no tempo de reação de 2,33 minutos, utilizando uma razão molar etanol/óleo de 20/1, uma concentração de NaOH de 1,5%wt e a uma temperatura de 51,9ºC.

5.1 **FABRICAÇÃO DO MICRORREATOR**

Neste trabalho, foi construído um microrreator para síntese de biodiesel feito inteiramente em metal. Para a construção deste microrreator foi desenvolvido, um procedimento de fabricação utilizando processos tradicionais micro-usinagem e selagem de materiais metálicos.

Neste procedimento os microcanais foram gravados em uma base de metal por meio da técnica de microfresamento e selados por soldagem usando o estanho como material de adição. Fornecendo dispositivos microfluidicos para possíveis aplicações industriais, tais como os microrreatores para a produção de biodiesel, que requerem altas temperaturas, altas pressões e alta resistência química, quando em operação. As grandes vantagens deste processo de fabricação e procedimento de selagem estão no fato de se tratar de um processo com poucas etapas, simples e de baixo custo e não requerer altas temperaturas (acima de 500ºC) no processo de selagem.

Os detalhes do processo de fabricação do microrreator usando a técnica da microusinagem e o método de selagem por soldagem será descrito ao longo desta secção.

5.1.1 Configuração do microrreator

O microrreator, descrito neste capitulo, é composto de duas placas, uma base, na qual a estrutura dos microcanais é gravada, e uma tampa usada para selar o dispositivo. O metal utilizado foi o latão e as placas, base e tampa, possuem a forma retangular com 25mm de largura, 40mm de comprimento e 3mm de espessura.

O microrreator consiste basicamente de dois canais de acesso de comprimento de 5,85mm que convergem para um canal principal de mistura com um comprimento de 395,35mm, a junção nos canais de acesso ao canal principal de mistura se da através de uma junção tipo “Y”. Todos os canais possuem uma secção quadrada de 0,4x0,4mm. As duas conexões de entrada e a única conexão de saída para o exterior consiste de pinos com diâmetro de 1,0mm e altura de 1,5mm. Esses pinos são compostos de furos de 0,4 mm que permitem a passagem do fluido para o interior do microcanal. As três conexões foram feitas na face externa da placa da base. A Figura 5.1 (a) mostra o desenho esquematico do dispositivo e a Figura 5.1 (b) mostra as posições das conexões na superfície externa da placa da base.

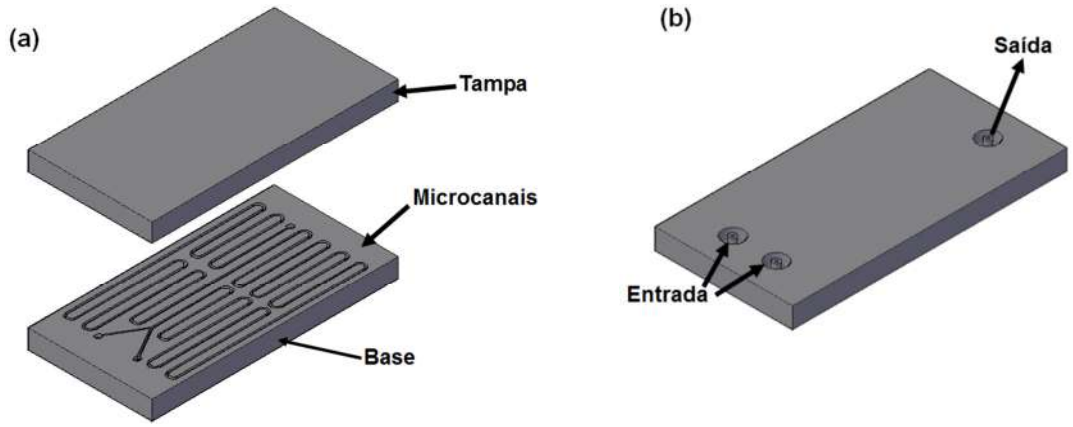


Figura 5.1 – (a) Desenho esquemático do microrreator (base e tampa);
(b) Detalhamento das conexões de entrada e saída localizada na superfície externa da placa da base.

5.1.2 Microfabricação do microrreator

Os microcanais foram construídos por meio do processo de microusinagem, onde utilizou-se uma microfresadora com controle numérico computadorizado (Micro CNC Minitech Machinery), que possui uma velocidade máxima de rotação de 60.000 rpm e um precisão de deslocamento de 1µm. A Microfresadora CNC Minitech Machinery utilizada neste trabalho é mostrada na Figura 5.2.

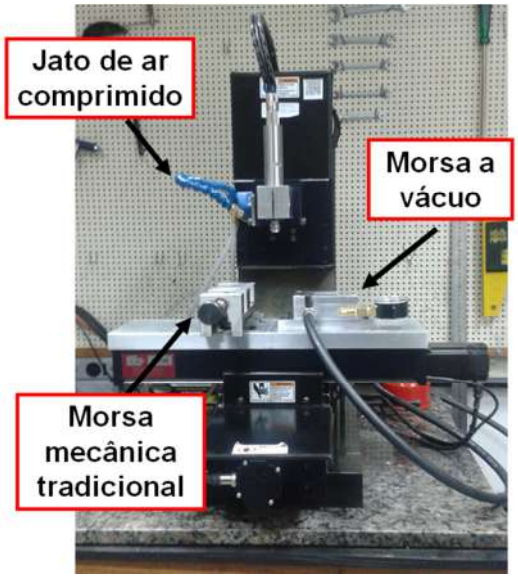


Figura 5.2 – Microfresadora CNC Minitech Machinery

O procedimento de fabricação iniciou com a etapa de faceamento em que uma fina camada de material é removida de toda a superfície de cada placa de modo a garantir a planicidade e a perpendicularidade dos planos em relação ao eixo de rotação da peça de trabalho e a uniformidade das superfícies do substrato. O padrão do microcanal foi desenhado no software gráfico AutoCAD 2012 (AutoDesk®) que pode ser importado para o software MecSoftVisualCAD 2012. Neste software, o operador pode inserir por sua vez, parâmetros tais como: diâmetro da ferramenta, avanço da ferramenta, velocidades de corte e de avanço, profundidade de corte, entre outros, para gerar o código de usinagem (GCODE) que contém a sequência específica de cortes e movimentos necessários para transferir o padrão do microcanal ao substrato.

O processo de fabricação utilizado para a fabricação do microrreator é mostrado esquematicamente na Figura 5.3 e consiste basicamente de cinco etapas:

1 - Preparação das superficies da base e da tampa;

2 - Construção de uma cavidade para controle da camada de estanho;

3 - Deposição de uma fina camada de estanho;

4 - Gravação dos microcanais na placa da base usando a microfresadora;

5 - Selagem das duas placas.

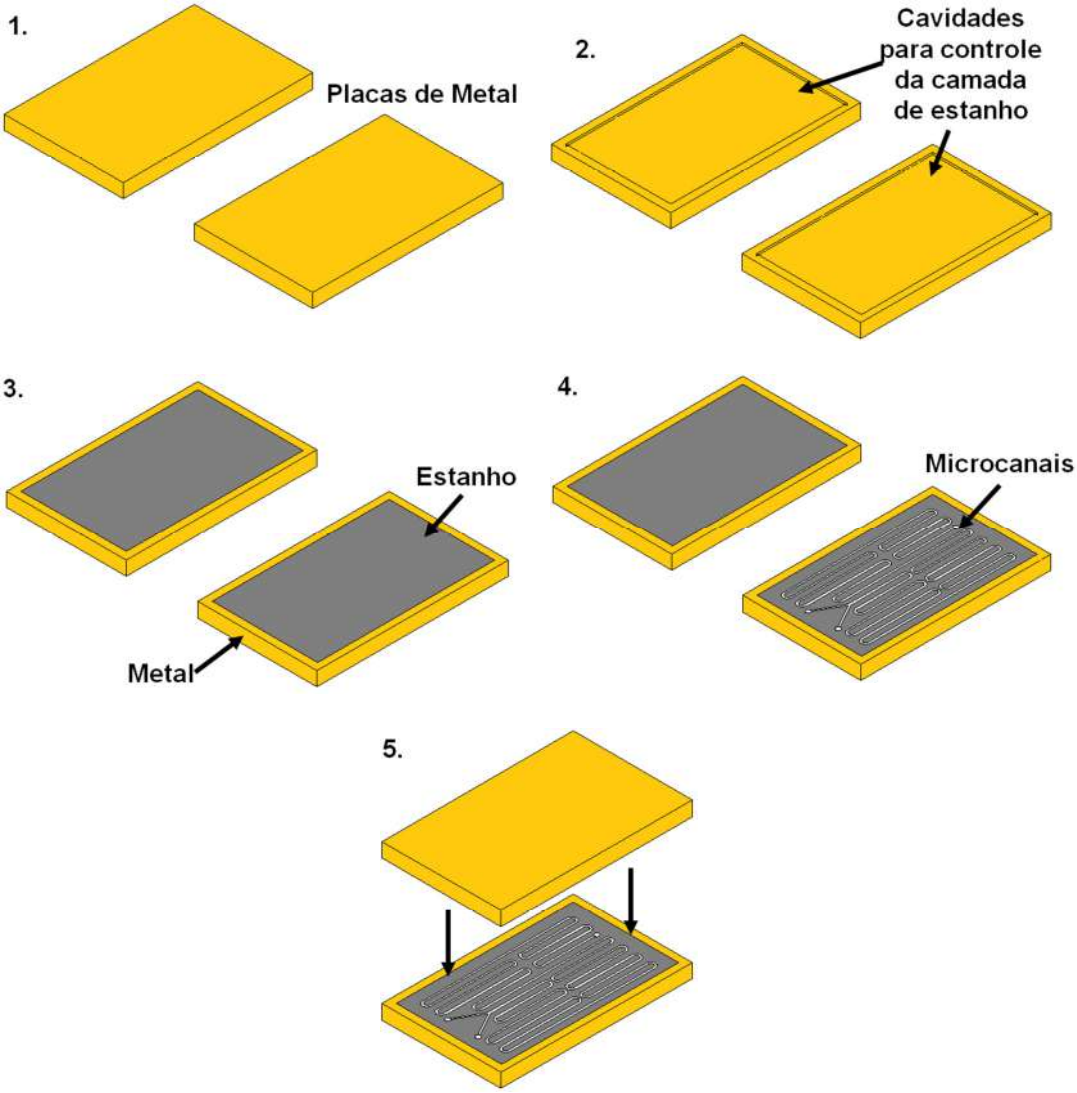


Figura 5.3 – Representação esquemática do processo de microfabricação para o microrreator feito todo em metal (1 – preparação da superfície; 2 – construção da cavidade para controle da camada de estanho; 3 - deposição do estanho sobre a superfície; 4 – gravação dos microcanais na placa da base; 5 – selagem do microdispositivo).

A primeira etapa do processo, preparação das superfícies, tem a finalidade de remover as imperfeições das superfícies das placas da base e da tampa, e para tanto, as placas são primeiramente fixadas na morsa mecânica tradicional (mostrada na Figura 5.2) e depois é feito um faceamento usando um fresa com 3mm de diâmetro, com rotação de 9.000rpm, velocidade de corte de 84,78m/min, velocidade de avanço de 80mm/min e profundidade de corte de 0,2mm. A Figura 5.4 (a) mostra a operação de faceamento. Embora esta etapa possa ser realizada utilizando ferramenta de

faceamento convencionais não específicas para a microfabricação, à escolha desta ferramenta leva a um melhor acabamento superficial.

A segunda etapa do processo consiste na construção de uma cavidade em cada placa com o objetivo de limitar a camada de estanho que será depositada. A cavidade é feita no centro da placa e possui forma retangular com 22mm de largura, 37mm de comprimento e 0,035mm de profundidade. O fresamento da cavidade é feito logo após o faceamento, sem retirar a placa fixada na morsa mecânica, com a mesma fresa utilizada no faceamento e os mesmo parâmetros de usinagem. O fresamento da cavidade é mostrado na Figura 5.4 (b).

Na terceira etapa, etapa de deposição da camada de estanho, as duas placas, uma de cada vez, são apoiadas em um ferro de solda de 320W e são aquecidas a uma temperatura acima de 200ºC (temperatura suficiente para fundir e manter o estanho no estado líquido). Com a placa apoiada sobre o ferro de solda o estanho é derretido no interior da cavidade, feita na segunda etapa, e espalhado com uma régua metálica sobre toda a cavidade (Figua 5.4 (c)). Em seguida as placas são resfriadas a temperatura ambiente para solidificar o estanho.

Na quarta etapa, mostrada na Figura 5.4 (d), a placa da base, com a superfície estanhada, é fixada na morsa mecânica e são feitos os furos das conexões de entrada e saída do microssistema por meio do processo de furação usando uma broca de 0,4mm, com rotação de 15.000rpm, velocidade de corte de 18,84m/min, velocidade de avanço de 4mm/min e avanço de 0,5mm. Depois que os furos são feitos, na mesma face da placa, o microcanal é gravado sobre a superfície estanhada por meio do processo de fresamento usando uma fresa de 0,4mm, com rotação de 15.000rpm, velocidade de corte 18,84m/min e velocidade de avanço de 50mm/min. Na gravação do microcanal foram realizadas duas passadas com a profundidade de corte de 0,15mm e uma passada com a profundidade de corte de 0,1mm, totalizando uma profundidade de 0,4mm. Após a gravação dos microcanais, na face externa da placa da base, são feitos os pinos das conexões de entrada e saída do microrreator. Os

pinos são construídos desbastando a superfície em volta do furo e formando uma cavidade com diâmetro interno de 1,0mm e externo de 3,0mm e com 1,5mm de profundidade, que permitirá acesso a fixação das mangueiras. Para fazer essa cavidade utilizou uma fresa com diâmetro de 1mm e as mesmas velocidades de rotação e de corte utilizadas no processo de faceamento. A Figura 5.5 (e) mostra os furos e os pinos das conexões.

Finalmente, o dispositivo é selado colocando a base sobre a tampa (evitando que o estanho ao ser aquecido escoe para o microcanal e venha a entupir o canal) e pressionando uma contra a outra em uma prensa térmica e pneumática (PLS 150 By Metalnox) a uma pressão de 85 psi e temperatura de 230ºC por aproximadamente 75min (Figura 5.4 (e)). Vale ressaltar que como as conexões de entrada e saída são feitas na mesma placa em que os microcanais são gravados (placa da base), elimina a necessidade de um perfeito alinhamento das placas da base e da tampa. Depois, deixam-se as placas esfriarem até a temperatura ambiente enquanto mantém a pressão de 85 psi. Deste modo as duas placas passam a estar seladas devido ao recozimento das duas camadas de estanho que estão contidas originalmente em cada placa.

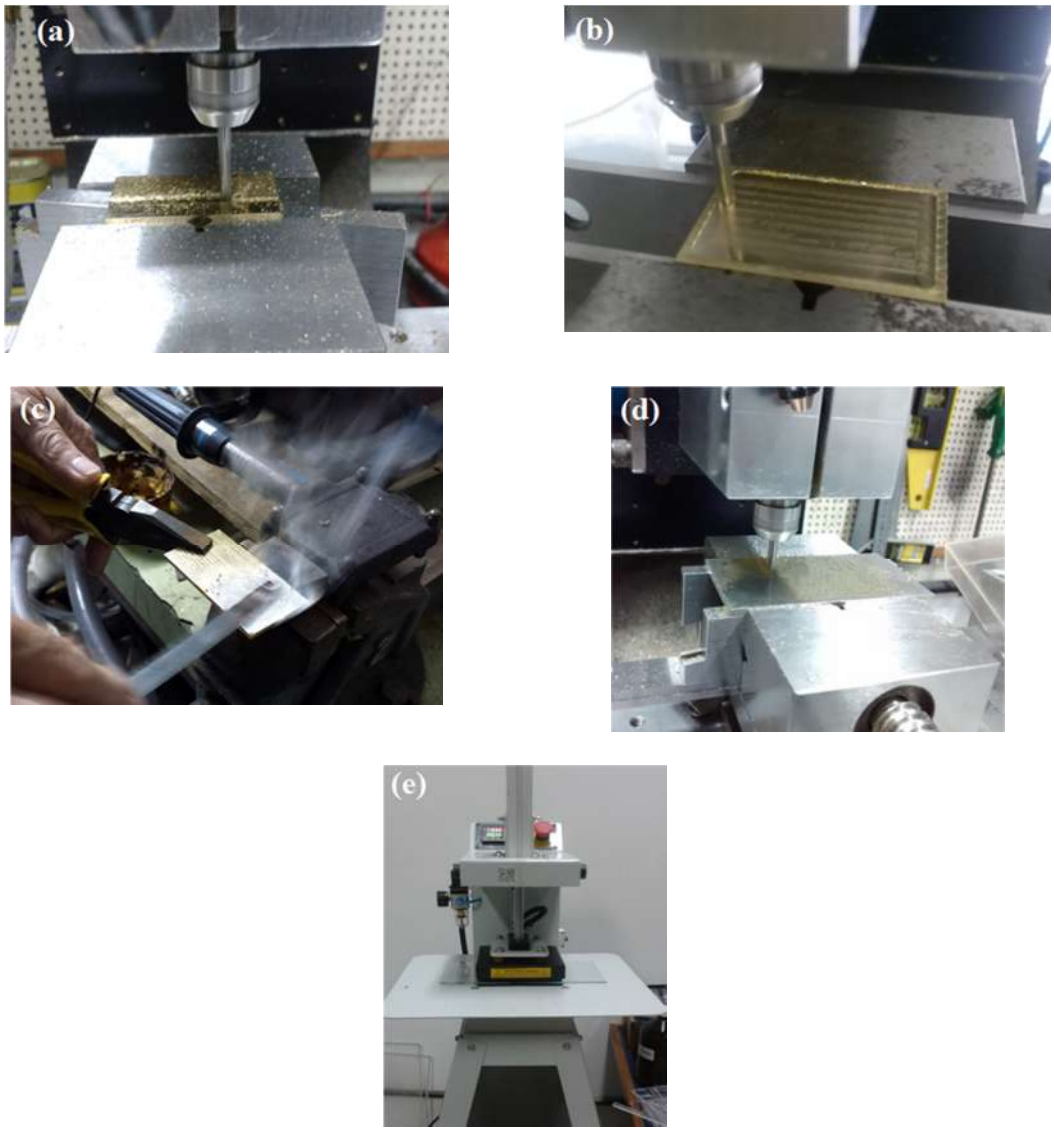


Figura 5.4 – Operações de usinagem usadas na fabricação dos microrreatores: (a) Faceamento; (b) desbaste da cavidade para contole da camada de estanho; (c) deposição e espalhamento do estanho; (e) fresamento dos microcanais; (f) selagem do microdispositivo.

A Figura 5.5 mostra a placa da base nos vários estágios do processo de fabricação, descrito na Figura 5.4. A FIgura 5.5 (a) mostra a placa de metal depois do faceamento, a Figura 5.5 (b) mostra a cavidade para controle da camada de estanho, a Figura 5.5 (c) mostra a placa de metal depois da deposição do estanho em uma das suas superfícies, a Figura 5.5 (d) mostra os microcanais gravados e a Figura 5.5 (e) ilustra a face externa da placa da base e os detalhes de seus três furos e pinos de comunicação.

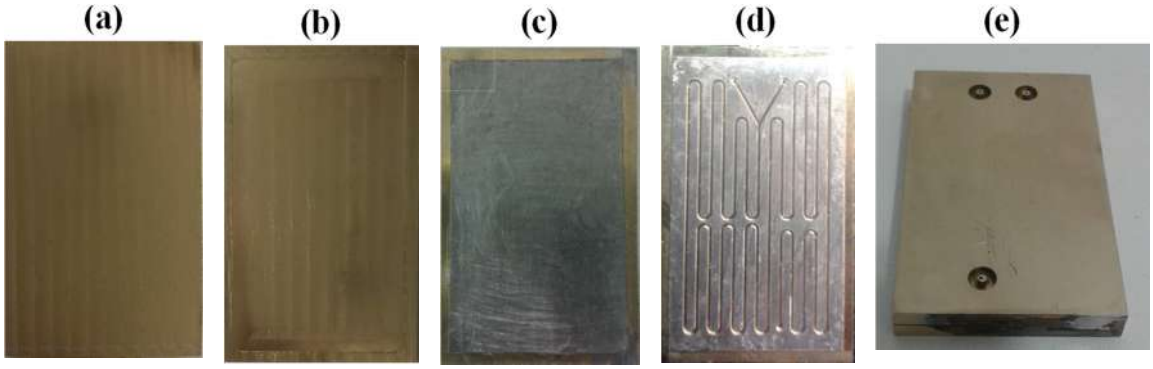


Figura 5.5 – Etapas da fabricação do dispositivo todo em metal: (a) placa de metal depois do procedimento de faceamento; (b) placa de metal com a cavidade para controle da camada de estanho; (c) a superfície da placa com a camada de estanho; (d) a placa da base com o microcanal usinado sobre a superfície que contem a camada de estanho; e (e) a face externa com os três furos e pinos de comunicação.

5.2 APARATO EXPERIMENTAL

Esta secção tem como objetivo apresentar a bancada experimental montada no contexto do presente estudo, para realizar a análise da síntese de biodiesel no microrreator fabricado pela técnica de micro-fresamento. Serão descritos: os materiais utilizados na síntese de biodiesel, o procedimento experimental adotado e o procedimento de medição das amostras de biodiesel produzido nos casos experimentais estudados.

5.2.1 Bancada Experimental

O desenho esquemático da bancada experimental que foi montada e testada para realizar a síntese de biodiesel no microrreator, é apresentado na Figura 5.6, e a foto desta bancada montada é mostrada na Figura 5.7.

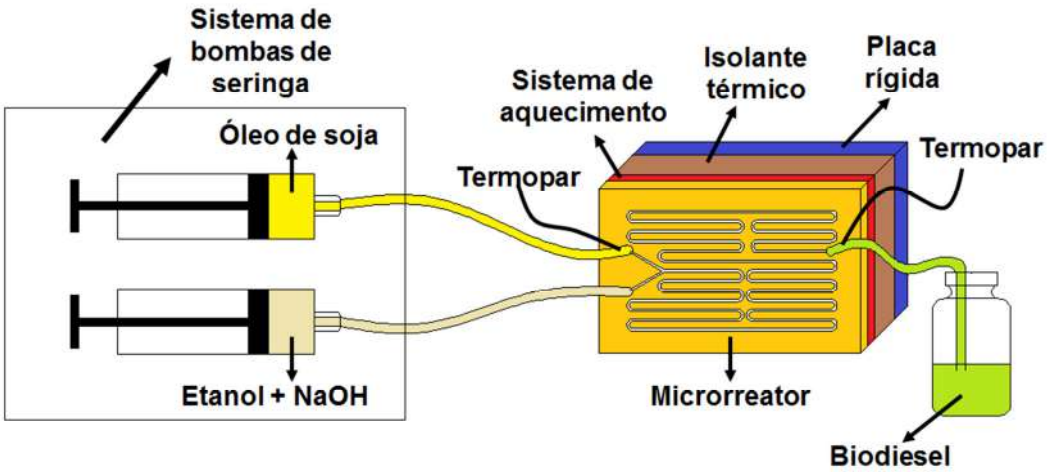


Figura 5.6 – Desenho esquemático do conjunto experimental utilizada na síntese do biodiesel.

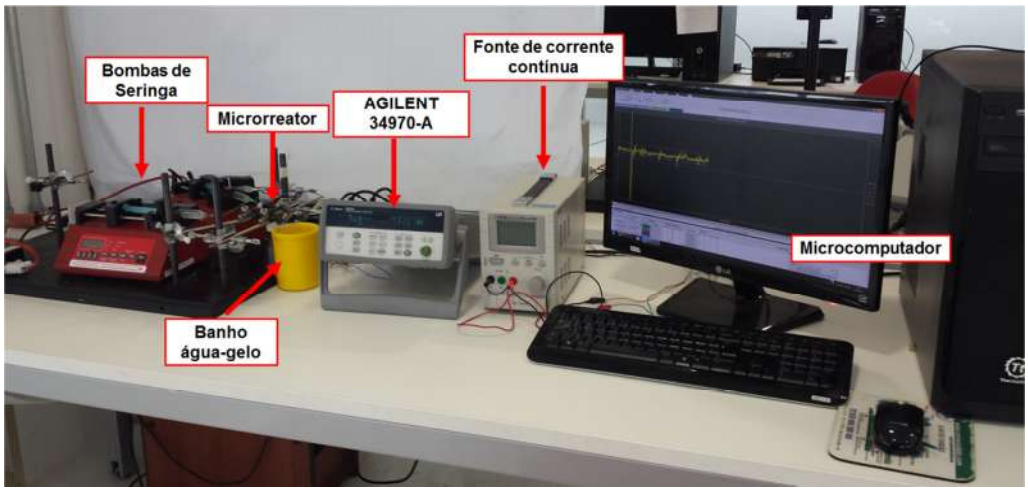


Figura 5.7 – Bancada experimental utilizada na síntese do biodiesel.

Os principais componentes da bancada experimental são:

- O microssistema que consiste no microrreator metálico fabricado segundo o procedimento descrito na seção 5.1 deste trabalho;
- O sistema de aquecimento consiste em uma resistência elétrica de forma retangular do tipo “Skin heater” de corrente contínua de 10 Ohms acoplada a um fluxímetro, para medição do fluxo de calor que irá ser fornecido ao microrreator pela resisitencia elétrica, um termopar que foi fabricado juntamente com a resistência elétrica e desta forma permite medir a temperatura na própria resistência elétrica e uma placa de alumínio com a

finalidade de uniformizar o fluxo de calor e dar rigidez ao sistema. Essa resistência elétrica será usada para fornecer calor para a reação química e desta forma permitir a análise da influência do aumento da temperatura na eficiência da reação de transesterificação do biodiesel. O sistema de aquecimento é colocado em contato com o microrreator, sendo posicionado logo abaixo do microrreator como pode ser observado na Figura 5.6, sendo representada pela camada vermelha. O sistema de aquecimento possui o formato retangular com 25mm de largura, 40mm de comprimento e 1,0mm de espessura. Para diminuir a resistência térmica de contato entre o microrreator e a resistência térmica foi utilizada pasta térmica. A Figura 5.8 (a), mostra um desenho esquemático do sistema de aquecimento (resistência eletrica + fluxímetro + termopar + placa de alumínio) e a Figura 5.8 (b) foto desse sistema de aquecimento.

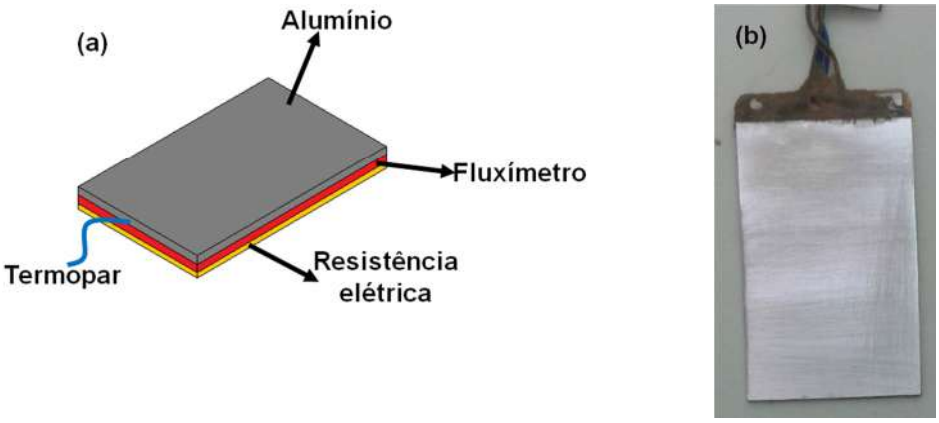


Figura 5.8 – Sistema de aquecimento utilizado no fornecimento de calor à síntese de biodiesel. (a) desenho esquematico das várias camadas que compõem o sistema de aquecimento; (b) foto do sistema de aquecimento - vista superior do lado que contem a resistencia elétrica.

Abaixo do sistema de aquecimento (resistência + fluxímetro + termopar) é usado uma camada do isolante térmico lã de rocha de 10mm e logo após uma placa de teflon é usada para dá rigidez ao conjunto (microrreator - resistência térmica - isolante). A Figura 5.9 (a) mostra em detalhes a localização dos componentes desse conjunto e a

Figura 5.9 (b) mostra esse conjunto montado e fixado por meio de quatro pinças de fixação.

Figura 5.9 – (a) Desenho esquemático da montagem do conjunto (microrreator – resistência elétrica –isolante – placa de teflon); (b) Imagem do conjunto fixado a quatro pinças de fixação.

- Duas bombas de seringa de vazões controladas (modelo NE 1000 – New Era Pump Systems Inc.), sendo que uma bomba é utilizada para bombear a corrente do óleo vegetal para o microrreator e a outra é utilizada para bombear a corrente da mistura álcool + catalisador;
- Um recipiente para coletar o produto final da reação de transesterificação imerso em banho com água e gelo para finalizar a reação de transesterificação, uma vez que, essa reação é reversível. O recipiente para coletar o produto final da reação de transesterificação e o banho com água e gelo são também mostrados em detalhe na Figura 5.10;
- Uma fonte simples de corrente contínua (modelo PS-4100 da ICEL) com tensão controlada (0 – 30V) e corrente máxima de 3A, que permite a variação da potência aplicada na resistência elétrica;
- Um sistema de aquisição de dados (Agilent 34970-A), para leitura dos dados fornecidos pelos termopares e pelo fluxímetro;
- Um microcomputador para aquisição e tratamento de dados;
- Além do termopar para medir a temperatura na resistência elétrica, mais três termopares são usados, sendo um localizado na entrada da corrente de óleo

no microrreator (na mangueira de entrada da corrente de óleo que conecta a bomba ao microrreator), outro localizado na saída do microrreator (na mangueira de saída do microrreator) e o último medindo a temperatura ambiente. Todos os termopares utilizando neste experimento são do tipo T (Cobre-Constantan).

A Figura 5.10 mostra detalhadamente o microrreator, a resistência elétrica utilizada no aquecimento do reator e o recipiente para coletar o produto final da reação de transesterificação imerso em um banho água e gelo.

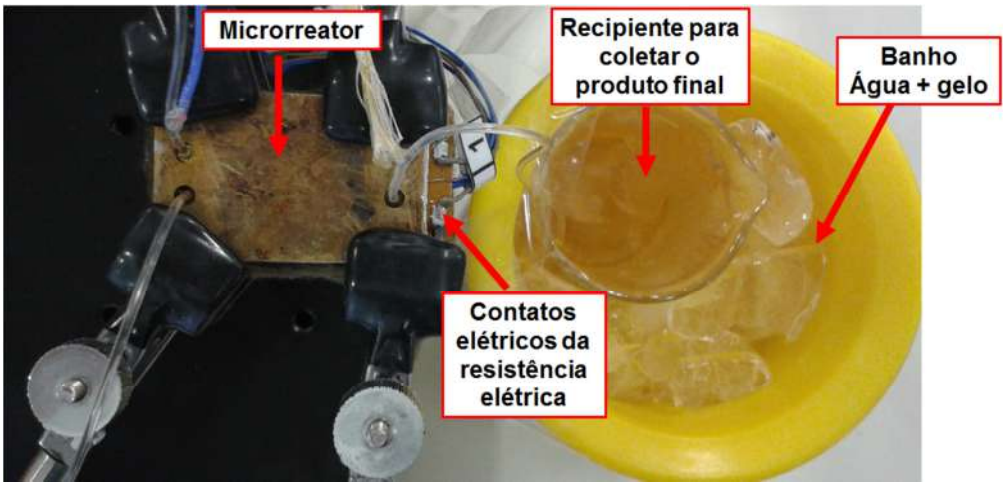


Figura 5.10 – Imagem detalhada da localização do microrreator, da resistência elétrica e do recipiente para coletar o produto final da reação de transesterificação imerso em banho água + gelo.

5.2.2 Materiais

A matéria-prima utilizada na síntese de biodiesel foi o óleo vegetal de soja de grau alimentício com acidez menor que 0,3 %, comprado em um mercado local. O álcool utilizado foi o etanol absoluto (99 GI) comprado na B'Herzog e o hidróxido de sódio (NaOH) em lentilhas foi utilizado como catalisador e foi comprado na Petroquimios.

5.2.3 Procedimento Experimental da Produção de Biodiesel

O passo-a-passo do procedimento experimental e apresentado a seguir:

1) A primeira etapa do procedimento experimental é a preparação da solução de etanol com o catalisador NaOH. Como a porcentagem da concentração de catalisador é referente à massa do óleo, a quantidade de catalisador foi calculada de acordo com a vazão mássica do óleo de soja que é introduzida no microrreator. O catalisador e etanol são misturados em um Becker por meio de um agitador magnético;
2) Em seguida as vazões desejadas para a solução etanol/hidróxido de sódio e para o óleo de soja são setadas nas bombas de seringa;
3) Em seguida são ligadas as bombas de seringa e a solução etanol/hidróxido de sódio e o óleo de soja são bombeados para o interior do microssistema onde as correntes são misturadas por difusão.
4) Em seguida a tensão é setada na fonte de corrente contínua e a resistência elétrica é então ligada, aquecendo o microrreator;
5) O produto final da mistura, que é composto pelo biodiesel, glicerol, sabões e excessos de catalisador e álcool, é coletado em um recipiente imerso em banho com gelo+água que é usado para finalizar a reação de transesterificação. O produto coletado é apresentado na Figura 5.11.

Figura 5.11 – Produto final da reação de transesterificação

6) O produto coletado é colocado em um funil de separação e é deixado para que a separação entre as duas fases aconteça por decantação, como pode ser visto em detalhe, o biodiesel e as espécies intermediárias (TG, DG e MG) não convertidas em biodiesel concentra-se no topo e uma solução contendo glicerol, sabões e excessos de catalisador e álcool concentra-se abaixo (Figura 5.12). Após o repouso de 30 minutos, a solução contendo glicerol e as impurezas são retiradas, permanecendo apenas o biodiesel e as espécies intermediárias (TG, DG e MG) não convertidas em biodiesel.

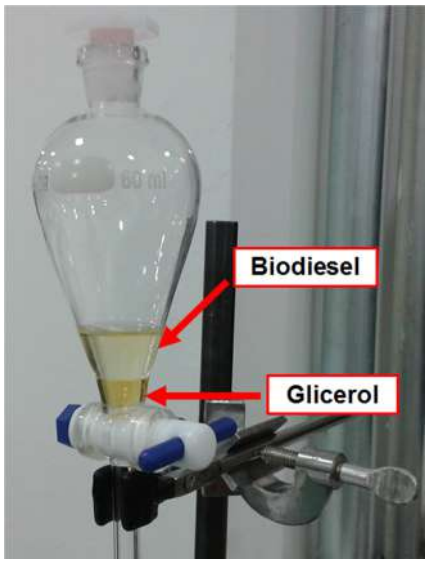


Figura 5.12 – Processo de separação do produto final da reação de transesterificação.

7) Em seguida o biodiesel é submetido ao processo de lavagem, que tem o objetivo de purificar o biodiesel, removendo resíduos de sabões, ácidos graxos, glicerol e outras impurezas. O procedimento de lavagem do biodiesel é uma etapa crítica da produção, e por este motivo seu procedimento merece destaque e é detalhado a seguir.

7.1) Após retirar o glicerol, água destilada a 75ºC é misturada ao biodiesel em um funil de separação;

7.2) Deixa a mistura (biodiesel-água) em repouso durante 30 minutos com o objetivo de promover a completa separação das fases. A Figura 5.13(a) mostra as duas fases separadas, o biodiesel no topo e a água com impurezas abaixo. Nesta Figura é possível observar a água com uma coloração branca referente às impurezas presentes no biodiesel (resíduos de sabões, ácidos graxos, glicerol e outras impurezas);

7.3) A água com as impurezas é removida e o seu pH é medido por meio fitas medidoras de pH. Se o pH não estiver em torno de 7 (que é o pH próximo ao da água destilada), significa que ainda existe impurezas, e então são feita outras lavagens, seguindo as etapas 7.1, 7.2 e 7.3., até que pH da água fique em torno de 7.

Neste trabalho, foram realizadas quatro lavagens para cada experimento. As quatro lavagens, com as fases decantadas são mostradas na Figura 5.13.

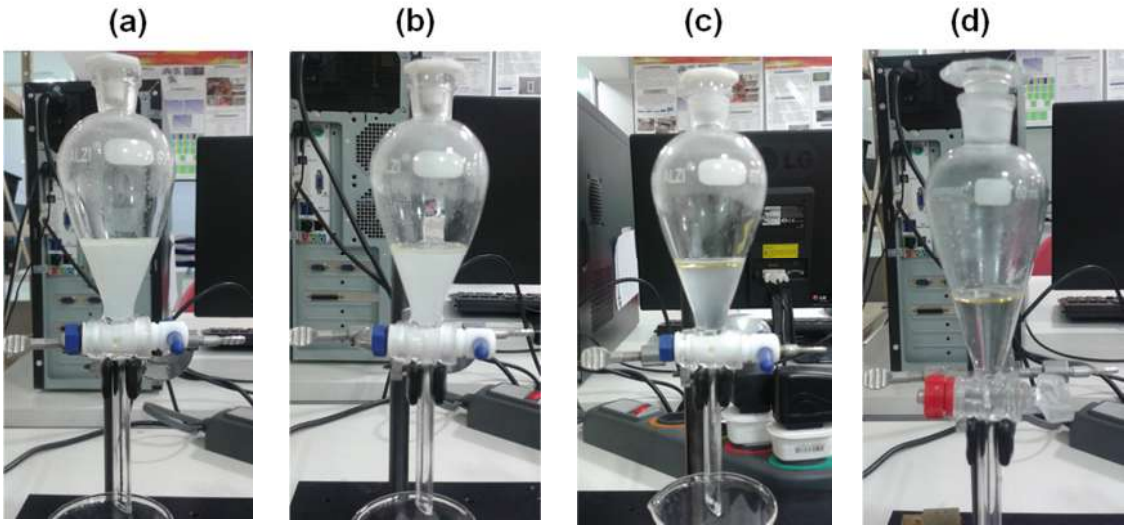


Figura 5.13 – Lavagens do ésteres etílicos: (a) 1ª Lavagem; (b) 2ª lavagem; (c) 3ª lavagem e (d) 4ª lavagem;

8) Finalmente, os ésteres lavados são secados em uma estufa a uma temperatura de aproximadamente 105ºC durante 30 minutos para que os resíduos de água remanescente das lavagens sejam eliminados.

5.2.4 Análise do Biodiesel

As análises dos ésteres etílicos foram feitas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) em colaboração com o Laboratório de Combustíveis e Derivados de Petróleo (LABCOM), sob a coordenação do Prof. Luiz Antônio d'Avila, com a ajuda da pesquisadora Cristiane Gimenes de Souza e do estagiário Tiago Bim. As análises por CLAE foram realizadas em uma coluna da Thermo Scientific, modelo Acclaim™ 120, de 250 mm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro interno, com fase C18 de 5 µm de tamanho de partícula com 120 Å de diâmetro de poro ligada a uma pré coluna da Thermo Scientific, modelo Acclaim, com fase C18, 1 cm de comprimento. A fase móvel foi composta de metanol (A) e uma mistura de i-propanol/n-hexano (5:4, v/v) (B) e filtradas em mebrana de PTFE da Millipore (Bedford, EUA) com 0,5 µm de poro de 47 mm de diâmetro. As análises foram realizadas a temperatura de 40ºC com vazão de 1

ml/min e detecção UV a 205 nm. O equipamento de CLAE da Thermo Scientific, modelo Ultimate™ 3000, mostrado na Figura 5.14, foi utilizado na análise do presente tralhado. Este equipamento é composto por quatro bombas, um detector por varredura de espectro ultravioleta modelo DAD - 3000 e um injetor automático WPS-3000SL. Antes de inserir as amostras no equipamento, cada amostra foi diluida na proporção de 3% (p/v) em i-propanol/n-hexano (5:4, v/v) e o tempo total de corrida de cada análise foi de cerca de 40 min.

Figura 5.14 – CLAE da Thermo Scientific, modelo Ultimate™ 3000

Cada amostra foi analisada três vezes e assim foram obtidos três cromatogramas de cada amostra para uma avaliação estatística do procedimento de medição. Nesses cromatogramas os componentes de cada amostra, correspondentes aos picos, foram identificados e as áreas desses picos foram obtidas pelo software Chromeleon 6.80.

A Figura 5.15 ilustra um típico cromatograma a ser analisado. Nesta Figura, é possível observar tanto a identificação dos componentes da amostra de biodiesel

correspondentes aos picos, como por exemplo, o pico do componente éster etílico do ácido linoléico (EeL), como os grupos (triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos ou ésteres) em que esses componentes estão inseridos. Neste cromatograma também é possível identificar a área ocupada por cada componente. A fim de exemplificar, a área identificada com a cor vermelha corresponde a área do componente EeL, e, assim, como o componente EeL, cada componente terá sua respectiva área. A Tabela 5.1 mostra os componentes identificados, suas respectivas nomenclatura, o grupo correspondente e o número de ligações duplas de cada componente.

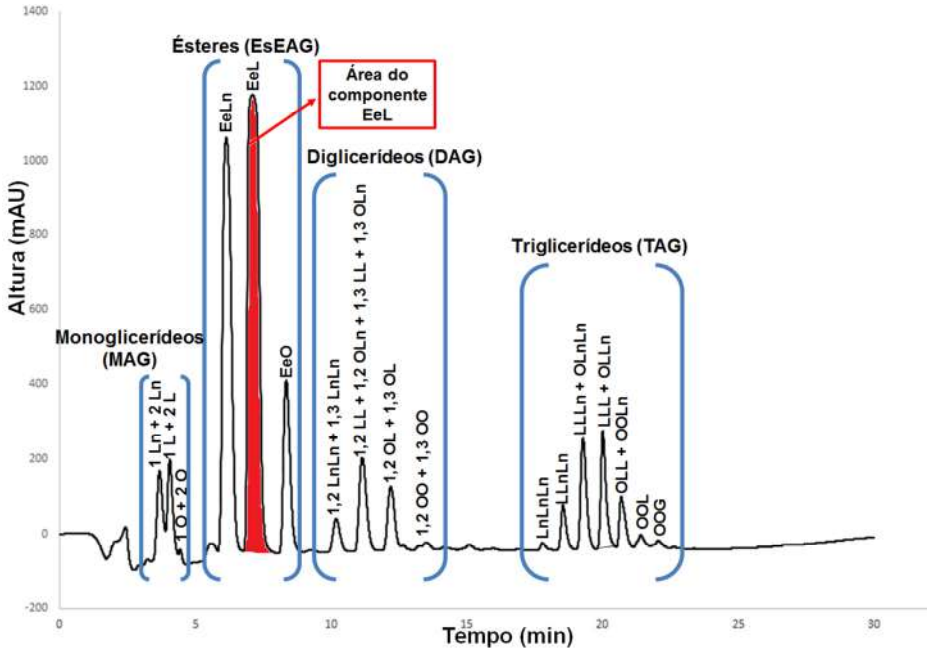


Figura 5.15 – Cromatograma de uma amostra de biodiesel com os componentes identificados e os grupos correspondentes.

Tabela 5.1 – Momenclatura, notação e número de ligações duplas (N.L.D.) dos componentes do cromatograma mostrado na Figura 5.15.

Grupos	Nomenclatura	Notação	N.L.D.
Monoglicerídeos (MG)	Monolinolenina	Ln	3
	Monolinoleína	L	2
	Monooleína	O	1
Ésteres (EE)	Éster etílico de ácido linolênico	EeLn	3
	Éster etílico de ácido linoléico	EeL	2
	Éster etílico de ácido oléico	EeO	1
Diglicerídeos (DG)	Dilinolenina	LnLn	6
	Linoleoil-linolenoil-glicerol	LLn	5
	Dilinoleína	LL	4
	Oleoil-linolenoil-glicerol	OLn	4
	Oleoil-linoleoil-glicerol	OL	3
	Dioleína	OO	2
Triglicerídeos (TG)	Trilinolenina	LnLnLn	9
	Dilinolenoil-linoleoil-glicerol	LLnLn	8
	Dilinoleoil-linolenoil-glicerol	LLLn	7
	Dilinolenoil-oleoil-glicerol	OLnLn	7
	Trilinoleína	LLL	6
	Oleoil-linoleoil-linolenoil-glicerol	OLLn	6
	Dilinoleoil-oleoil-glicerol	OOL	5
	Dioleoil-linolenoil-glicerol	OOLn	5
	Dioleoil-linoleoil-glicerol	OOL	4
	Trioleína	OOO	3
	Dioleoil-gadoleoil-glicerol	OOG	3

A quantificação dos ésteres etílicos foi obtido utilizando a equação (5.1), desenvolvida por Andrade *et al.* (2011), para a determinação e caracterização dos EE por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

$$C_{EE} = 100 \times \left(\frac{Ac_{EE}}{Ac_{EE} + Ac_{MG} + (2Ac_{DG}) + (3Ac_{TG})} \right) \tag{5.1}$$

Ac é a área corrigida de cada de grupo de componentes presente nas amostra de biodiesel. Essa área corrigida de cada grupo é determinada atraves do somatório da razão entre área de cada componente (A) e o número de ligações dupla (NLD) do componente, ou seja,

$$Ac_{GRUPO} = \sum \frac{A_{componente}}{NLD_{componente}} \tag{5.2}$$

5.2.5 Casos Experimentais

Neste trabalho, foram analisados os principais fatores que afetam a síntese do biodiesel a partir do óleo de soja e do etanol, utilizando o hidróxido de sódio como catalisador. Sendo assim, quatro classes de experimentos foram realizadas: na primeira classe de experimentos foi analisada a influência da temperatura de reação, onde se variou a temperatura de reação e deixou constante a razão molar etanol/óleo, a concentração de catalisador e o tempo de residência; na segunda classe de experimentos analisou-se a influência da razão molar etanol/óleo variando a razão molar etanol/óleo e fixando a temperatura de reação, a concentração de catalisador e o tempo de residência; na terceira classe de experimentos foi analisado o efeito do tempo de residência, onde se variou o tempo de residência e fixou-se a temperatura de reação, a razão molar etanol/óleo e a concentração de catalisador; e na quarta classe de experimentos analisou-se o efeito da concentração de catalisador, de forma

que, a concentração de catalisador foi variada e permaneceu constante a temperatura de reação, a razão molar etanol/óleo e o tempo de residência.

Os casos experimentais de cada classe de experimentos serão mostrados nas Tabelas a seguir e para um melhor entendimento foram denominados “Casos UR”, se referindo ao grupo de experimentos realizados no dispositivo com apenas um Único Reator, seguido do número da classe de experimentos. Dessa forma, os casos experimentais em que será analisada a influência da temperatura na síntese do biodiesel (1ª classe de experimentos) serão denominados “Casos UR 1”, na análise da influência da razão molar etanol/óleo (2ª classe de experimentos) os casos experimentais serão denominados “Casos UR 2”, na análise da influência do tempo de residência (3ª classe de experimentos) os casos experimentais serão denominados “Casos UR 3”, e por fim, os casos experimentais onde se analisará a influência da concentração de catalisador (4ª classe de experimentos) serão denominados “Casos UR 4”.

A Tabela 5.2 mostra as configurações experimentais para análise do efeito da temperatura na síntese do biodiesel. Nesta análise os experimentos foram realizados a uma razão molar etanol/óleo de 12/1, com concentração de hidróxido de sódio de 1%wt (baseado na massa do óleo) e no tempo de residência de 8,15 minutos, cujas vazões do óleo e do álcool são de 0,380ml/h e 0,247ml/h, respectivamente. Neste trabalho a temperatura de reação será considerada como sendo a temperatura medida pelo termopar localizado na resistência elétrica que fornece calor a reação.

Tabela 5.2 – Casos Experimentais para a análise do efeito da temperatura na síntese do biodiesel para um único microrreator utilizando uma razão molar etanol/óleo de 12/1, concentração de NaOH de 1%wt e tempo de residência de 8,15 minutos

Casos	**Tensão na resistência elétrica**	**Temperatura de reação (ºC)**
Caso UR 1.1	0 V	24,8±0,4ºC
Caso UR 1.2	3,0 V	35,3±0,1ºC
Caso UR 1.3	4,0 V	48,9±0,2ºC
Caso UR 1.4	5,0 V	50,2±0,1ºC
Caso UR 1.5	5,6 V	61,1±0,2ºC

De acordo com a estequiometria da reação de transesterificação apenas 3 mols de etanol para cada mol de óleo é requerido. Contudo, é necessário uma razão molar etanol/óleo maior para direcionar a reação para o final e produzir mais ésteres etílicos. A Tabela 5.3 mostra as configurações experimentais para análise do efeito da razão molar etanol/óleo na síntese do biodiesel. Nesta análise os experimentos foram realizados a uma temperatura de 54,0 ± 2,4ºC, com concentração de hidróxido de sódio de 1%wt (baseado na massa do óleo) e no tempo de residência de aproximadamente 7,85 minutos, cuja vazão volumétrica do óleo é de 0,380ml/h e a vazão do álcool é variada conforme a razão molar. Vale ressaltar que à informação da razão molar etanol/óleo é inserida no modelo matemático apresentado neste trabalho por meio da razão entre as vazões volumétricas do óleo (triglicerídeo) e do álcool (etanol), ou seja, Q_{TG}/Q_A. A razão volumétrica dos fluidos é utilizada para determinar a altura da camada de triglicerídeo.

Tabela 5.3 – Casos Experimentais para a análise da razão molar etanol/óleo para um único microrreator utilizando uma temperatura de reação de 54,0ºC, concentração de NaOH de 1%wt e tempo de residência de 7,85 minutos

Casos	**Razão Molar etanol/óleo**	**Vazão do Etanol + NaOH (mL/h)**	**Altura da Camada de TG H_{TG}(m)**	**Altura da Camada de Etanol H_A(m)**
Caso UR 2.1	12/1	0,247	$3,26x10^{-4}$	$0,74x10^{-4}$
Caso UR 2.2	16/1	0,330	$3,17x10^{-4}$	$0,83x10^{-4}$
Caso UR 2.3	20/1	0,412	$3,1x10^{-4}$	$0,9x10^{-4}$
Caso UR 2.4	25/1	0,515	$3,03x10^{-4}$	$0,97x10^{-4}$

A análise do tempo de residência foi realizada com duas configurações experimentais diferentes: Na primeira configuração, os experimentos foram realizados a temperatura ambiente (aproximadamente 25ºC), a uma razão molar etanol/óleo de 12/1, com concentração de hidróxido de sódio de 1% wt (baseado na massa do óleo) e em sete tempos de residência (0,815min; 2,44min; 4,07min; 6,52min; 8,15min; 10,6min e 12,2min). Na segunda configuração os experimentos foram realizados a temperatura de 51,9 ± 2,1ºC, a uma razão molar etanol/óleo de 20/1, com concentração de hidróxido de sódio de 1,5% wt (baseado na massa do óleo) e em sete tempos de residência (0,776min; 1,55min; 2,33min; 3,1min; 3,88min; 6,21min e 7,76min). As Tabelas 5.4 e 5.5 mostram as vazões volumétricas para o óleo e para o álcool para a primeira e a segunda configuração respectivamente.

Tabela 5.4 – Casos Experimentais para análise do tempo de residência para um único microrreator utilizando a primeira configuração: Temperatura ambiente, razão molar etanol/óleo de 12/1 e concentração de NaOH 1,0%wt.

Casos	Tempo de Residência (min)	Vazão do Óleo (mL/h)	Vazão do Etanol + NaOH (mL/h)
Caso UR 3.1	0,815	3,802	2,472
Caso UR 3.2	2,44	1,276	0,824
Caso UR 3.3	4,07	0,760	0,494
Caso UR 3.4	6,52	0,475	0,309
Caso UR 3.5	8,15	0,380	0,247
Caso UR 3.6	10,6	0,292	0,190
Caso UR 3.7	12,2	0,253	0,165

Tabela 5.5 – Casos Experimentais para análise do tempo de residência para um único microrreator utilizando a segunda configuração: Temperatura 51,9ºC, razão molar etanol/óleo de 20/1 e concentração de NaOH 1,5%wt;

Casos	Tempo de Residência (min)	Vazão do Óleo (mL/h)	Vazão do Etanol + NaOH (mL/h)
Caso UR 3.8	0,776	3,802	4,12
Caso UR 3.9	1,55	1,901	2,060
Caso UR 3.10	2,33	1,267	1,373
Caso UR 3.11	3,1	0,950	1,03
Caso UR 3.12	3,88	0,760	0,824
Caso UR 3.14	6,21	0,475	0,515
Caso UR 3.15	7,76	0,380	0,412

Para análise do efeito da concentração de catalisador na síntese do biodiesel, os experimentos foram realizados a temperatura de 54,9 ± 0,9ºC, a uma razão molar etanol/óleo de 12/1, com concentração de hidróxido de sódio de 0,5, 1,0 e 1,5%wt (baseado na massa do óleo) e no tempo de 8,15 minutos, cujas vazões do óleo e do álcool são de 0,380ml/h e 0,412ml/h, respectivamente. A Tabela 5.6 apresenta os casos experimentais para análise do efeito da concentração de catalisador na síntese do biodiesel.

Tabela 5.6 – Casos Experimentais para análise da concentração de NaOH para um único microrreator utilizando a temperatura de 54,9ºC, uma razão molar etanol/óleo de 12/1, e no tempo de residência de 8,15 minutos.

Casos	**Concentração de NaOH**
Caso UR 4.1	0,5 wt%
Caso UR 4.2	1,0 wt%
Caso UR 4.3	1,5 wt%

Os valores dos números de Reynolds foram calculados com base nas vazões volumétricas do óleo de soja e do etanol para os casos da Tabela 5.4, onde os experimentos foram realizados a temperatura ambiente (aproximadamente 25ºC) e a uma razão molar etanol/óleo de 12/1. A massa específica do óleo e do etanol foi de 885 kg/m³ e 786 kg/m³, respectivamente, e as viscosidades dinâmicas do óleo e do etanol foram de 5,825 x 10^{-2} Pa.s e 1,1 x 10^{-3} Pa.s, respectivamente. A Tabela 5.7 apresenta os valores dos números de Reynolds, o tempo de residência e as vazões do óleo e do álcool.

Tabela 5.7 – Número de Reynolds baseados nas vazões volumétricas do óleo de soja e do etanol para os experimentos realizados a temperatura ambiente e a uma razão molar etanol/óleo de 12/1.

Tempo de Residência (min)	Vazão do Óleo (mL/h)	Vazão do Etanol + NaOH (mL/h)	Reynolds para o óleo	Reynolds para o álcool
0,815	3,802	2,472	0,0442	1,895
2,44	1,276	0,824	0,0147	0,632
4,07	0,760	0,494	0,0088	0,379
6,52	0,475	0,309	0,0055	0,237
8,15	0,380	0,247	0,0044	0,189
10,6	0,292	0,190	0,0034	0,146
12,2	0,253	0,165	0,0029	0,126

Os valores dos números de Reynolds para os casos experimentais com temperatura de reação acima da temperatura ambiente não foi possível serem calculados porque na literatura consultada para a elaboração desta tese não foram encontrados os valores da viscosidade dinâmica e da massa específica do etanol para temperatura acima da temperatura ambiente.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES DA PRODUÇÃO DO BIODIESEL EM UM ÚNICO MICRORREATOR

5.3.1 Microfabricação

Depois que o microcanal foi gravado na placa da base estanhada, imagens microscópicas de vários pontos da superfície foram obtidas com um microscópio digital

HIROX 3D KH-8700 para avaliar a qualidade da usinagem e quantificar as dimensões dos microcanais.

A Figura 5.16 (a) mostra o microcanal gravado na superfície da placa da base do microdispositivo. Uma imagem ampliada da região mostrada dentro do retângulo na Figura 5.16 (a) é mostrada na Figura 5.16 (b). As larguras do canal nesta região foram analisadas e medidas, e um exemplo das imagens 3D geradas, incluindo uma medição de perfil ao longo da largura do canal, é mostrada na Figura 5.16 (c). Depois de 40 medições em diferentes posições ao longo do comprimento total do microcanal, a largura média do canal foi de 401 ± 4μm, e a profundidade média do microcanal foi 396,4 ± 1.42μm.

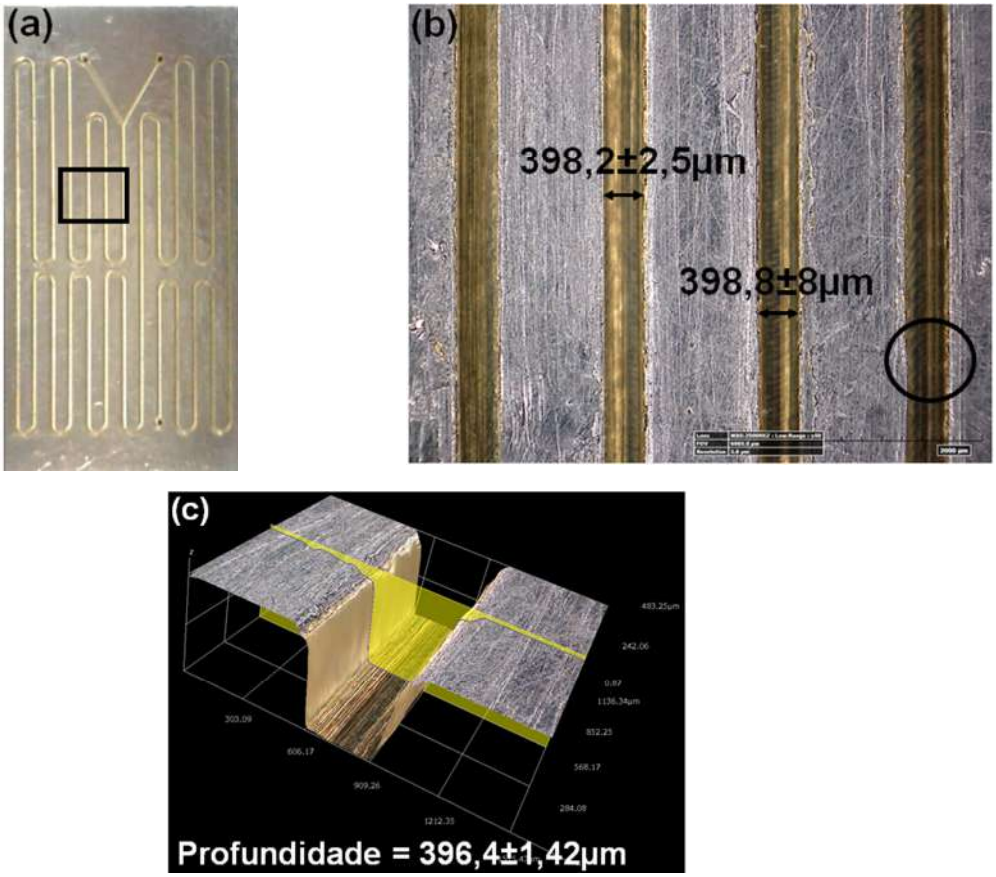


Figura 5.16 – Imagens microscópicas de microcanais depois da usinagem; (a) Região do microssistema onde as dimensões foram obtidas; (b) Imagens microscópica da região quadrada indicada em (a); (c) Perfil da profundidade do microcanal dentro da região circular indicada em (b)

A qualidade da selagem e o dispositivo final foram verificados através de uma análise destrutiva, cortando completamente o dispositivo selado ao longo da linha tracejada mostrada na Figura 5.17 (a) e examinando a secção transversal do microcanal. Imagens microscópicas da secção transversal foram obtidas para verificar a qualidade do processo de selagem e dimensões finais dos microcanais (Figura 5.17 (b)). Depois de 15 medições, a largura média do microcanal foi 377,8 ± 10,2µm, e a altura média do microcanal foi 390,7 ± 44,3µm. Esta redução nas dimensões é devido ao processo de selagem, onde uma pequena porção de estanho ocupa uniformemente parte do canal levando a esta redução das dimensões pretendidas para os canais, como pode ser visto em detalhe na Figura 5.18. A altura média do excesso de estanho no interior dos canais foi estimada em 62,25 ± 5,68µm, e a camada de estanho entre a base e a tampa, mostrada na Figura 5.19, tem espesssura média estimada em 44,75 ± 10µm. Em todos os dispositivos e canais analisados nenhuma obstrução, bloqueando completamente o canal, foi encontrada.

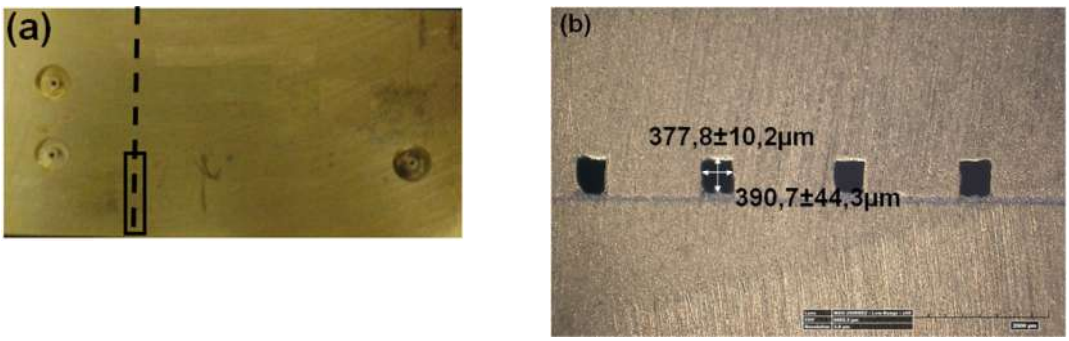


Figura 5.17 – (a) Imagem externa do dispositivo selado indicando a região onde o dispositivo foi seccionado e as imagens microscópicas foram obtidas; (b) Imagem microscópica da secção transversal.

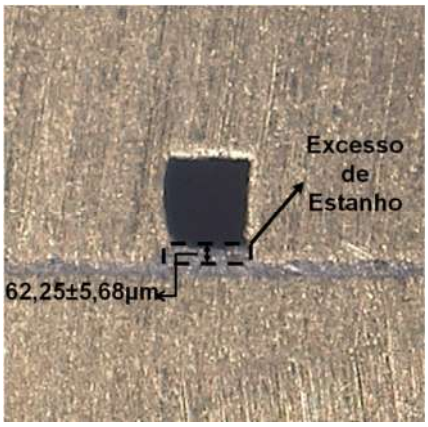


Figura 5.18 – Imagem ampliada do segundo microcanal da Figura 5.17 (b) mostrando o excesso de estanho dentro do microcanal.

Figura 5.19 – Imagem detalhada da camada de estanho.

5.3.2 Síntese do Biodiesel

Como ja foi comentado, na realização dos experimentos, optou-se pela síntese do biodiesel a partir do óleo de soja e do etanol, utilizando o hidróxido de sódio como catalisador. Os efeitos da temperatura de reação, razão molar etanol/óleo, tempo de residência e concentração de catalisador em relação a produção de ésteres etílicos foram avaliados com a finalideade de estudar a influência desses fatores na síntese do biodiesel.

Três repetições experimentais da síntese do biodiesel foram realizadas utilizando temperatura ambiente, razão molar etanol/óleo de 12/1, concentração de catalisador

de 1,0wt% e um tempo de residência de 8,15 minutos, cujas vazões volumétricas do óleo e do álcool são de 0,380ml/h e 0,247ml/h, respectivamente, foram utilizadas para calcular o desvio padrão (σ=2,83%). Foi assumido que todos os experimentos apresentam o mesmo desvio padrão.

O efeito da temperatura na produção de ésteres etílicos é mostrado na Figura 5.20 e os valores da produção de ésteres etílicos e da conversão de triglicerídeos para cada caso estudado, já mencionado na Tabela 5.2, é mostrado na Tabela 5.8. Através da Figura 5.20 observa-se que a produção de ésteres etílicos aumentam de 59,23% para 76,59% com aumento da temperatura de 24,8 para 35,3ºC e permance praticamente constante até 50,2ºC. Quando a temperatura é aumentada para 61,1 ºC a produção de ésteres etílicos decresce para 65,8%, onde é observado o aparecimento de bolhas que surge devido a evaporação do álcool provocando a diminuição da produção dos ésteres etílicos.

Tabela 5.8 – Produção de Ésteres Etílicos em relação a variação da temperatura de reação para um único microrreator utilizando uma razão molar etanol/óleo de 12/1, concentração de NaOH de 1%wt e tempo de residência de 8,15 minutos.

Casos	**Tensão na resistência elétrica**	**Temperatura de reação**	**Produção de Ésteres Etílicos**	**Conversão de Triglicerídeos**
Caso UR 1.1	0 V	24,8±0,4ºC	59,23%	84,79%
Caso UR 1.2	3,0 V	35,3±0,1ºC	76,59%	90,38%
Caso UR 1.3	4,0 V	48,9±0,2ºC	70,88%	90,32%
Caso UR 1.4	5,0 V	50,2±0,1ºC	74,63%	86,7%
Caso UR 1.5	5,6 V	61,1±0,2ºC	65,81%	83,83%

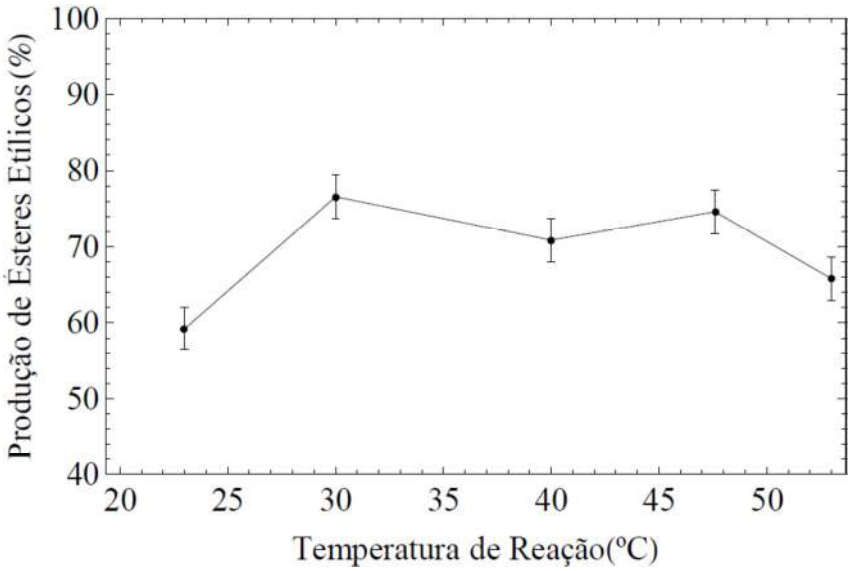


Figura 5.20 – Influência da temperatura na produção dos ésteres etílicos para um único microrreator utilizando uma razão molar etanol/óleo de 12/1, concentração de NaOH de 1%wt e tempo de residência de 8,15 minutos

O efeito da razão molar na produção de ésteres etílicos é mostrado na Figura 5.21 e os valores da produção dos ésteres etílicos e da conversão de triglicerídeos bem como cada caso estudado (já mencionado na Tabela 5.3) é mostrado na Tabela 5.9. Através da Figura 5.21 observa-se que os rendimenteos de ésteres etílicos aumentam de 74,7% para 87,2% quando a razão molar etanol/óleo é aumenta de 12/1 para 20/1 quando permance praticamente constante até a razão molar de 25/1.

Tabela 5.9 – Produção de Ésteres etílicos e conversão de triglicerídeos em relação a razão molar etanol/óleo óleo para um único microrreator utilizando uma temperatura de reação de 54,0ºC, concentração de NaOH de 1%wt e tempo de residência de 7,85 minutos

Casos	Razão Molar etanol/óleo	Vazão do Etanol + NaOH	Produção de Ésteres Etílicos	Conversão de Triglicerídeos
Caso UR 2.1	12/1	0,247 mL/h	74,7%	89,36%
Caso UR 2.2	16/1	0,330 mL/h	79,3%	97,43%
Caso UR 2.3	20/1	0,412 mL/h	88,37%	99,33%
Caso UR 2.4	25/1	0,515 mL/h	85,79%	99,11%

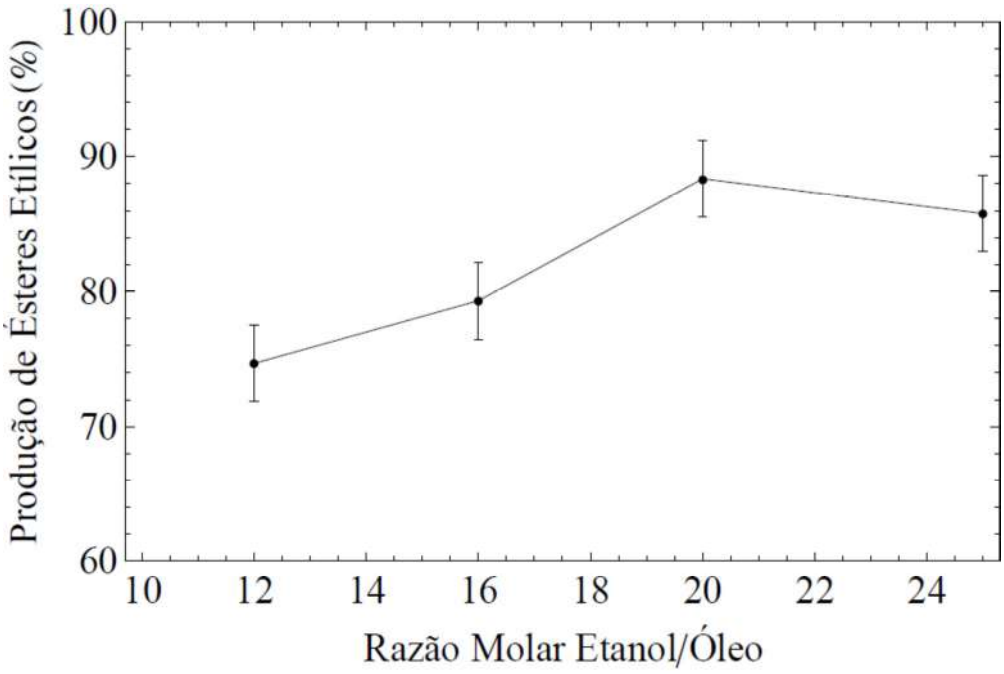


Figura 5.21 – Influência da razão molar etanol/óleo na produçãodos ésteres etílicos para um único microrreator utilizando uma temperatura de reação de 54,0ºC, concentração de NaOH de 1%wt e tempo de residência de 7,85 minutos.

O efeito do tempo de residência na produção de ésteres etílicos a uma temperatura ambiente, razão molar etanol/óleo de 12/1 e concentração de NaOH de 1,0 wt% é mostrado na Figura 5.22, e os valores da produção de ésteres etílicos e da conversão de triglicerídeos referentes a cada caso estudado (mencionados na Tabela 5.4) é mostrado na Tabela 5.10. Nesta figura observa-se um aumento da conversão dos ésteres etílico de 30,56% a 58,37% com o aumento do tempo de residência de 0,815 min a 8,15 min, onde atinge a conversão máxima (58,37%). Dos 8,15 min aos 12,2 min ocorre uma diminição da conversão dos esteres etílicos de 58,37 a 47,2%. Essa diminuição pode ser explicada pela possibilidade de ter ocorrido a saponificação do biodiesel com o NaOH (Sun *et al.*, 2008).

Tabela 5.10 – Rendimentos de Ésteres Etílicos e conversão de triglicerídeos na análise do tempo de residência para um único microrreator a temperatura ambiente, razão molar etanol/óleo de 12/1 e concentração de NaOH 1,0%wt.

Casos	Tempo de Residência (min)	Vazão do Óleo (mL/h)	Vazão do Etanol + NaOH (mL/h)	Rendimento de Ésteres Etílicos (%)	Conversão de Triglicerídeos (%)
Caso UR 3.1	0,815	3,802	2,472	30,56	65,44
Caso UR 3.2	2,44	1,276	0,824	45,57	80,57
Caso UR 3.3	4,07	0,760	0,494	46,93	81,18
Caso UR 3.4	6,52	0,475	0,309	55,69	81,7
Caso UR 3.5	8,15	0,380	0,247	58,37	84,89
Caso UR 3.6	10,6	0,292	0,190	52,87	82,76
Caso UR 3.7	12,2	0,253	0,165	46,39	83,49

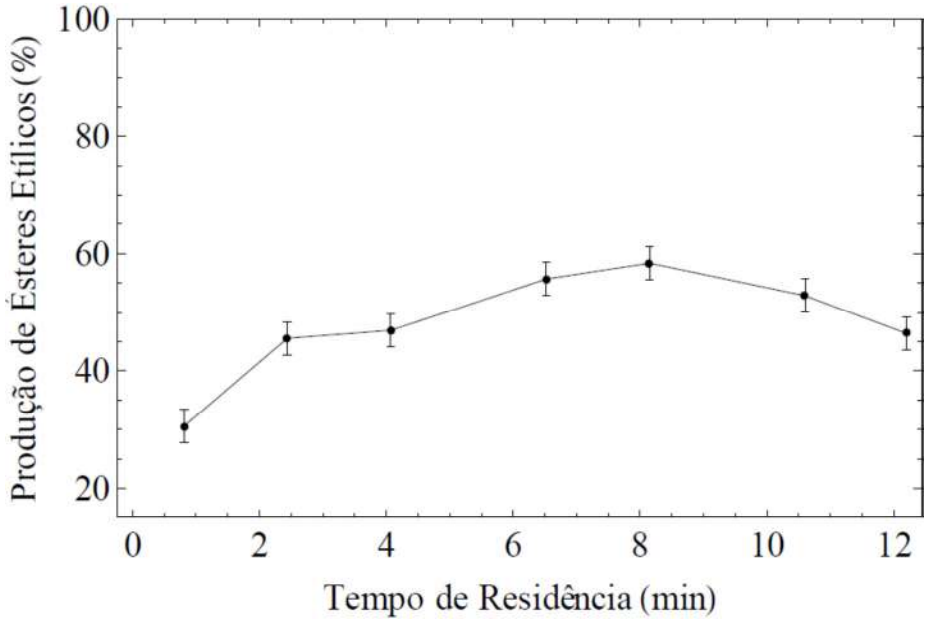


Figura 5.22 – Influência do tempo de residência na produção de ésteres etílicos para um único microrreator a temperatura ambiente, razão molar etanol/óleo de 12/1 e concentração de NaOH 1,0%wt.

O efeito do tempo de residência na produção de ésteres etílicos foi novamente realizado com a melhor configuração experimental obtida a partir dessa primeira

análise. Então, experimentos foram conduzidos a uma temperatura de 51,9 ± 2,1ºC, razão molar etanol/óleo de 20/1, concentração de NaOH de 1,5 wt% e em sete diferentes tempos de residência (0,776min, 1,55min, 2,33min, 3,1min, 3,88min, 6,21min e 7,76min). Esses experimentos foram realizados com finalidade de se obter o maior rendimento de ésteres etílicos no menor tempo de residência. A Tabela 5.11 mostra os valores da produção de ésteres étilicos e da conversão de triglicerídeos para os tempos de residências estudados. A Figura 5.23 apresenta o efeito do tempo de residência na produção de ésteres etílicos com a condição experimental supracitada e observa-se que a produção de ésteres etílicos permaneu praticamente constante ao longo do tempo e foi obtida uma produção de 92,56% de estéres etílicos em apenas 0,776 minuto. A produção máxima de ésteres etílicos para essa configuração experimental foi de 93,88% no tempo de reação de 2,33 minutos.

Tabela 5.11 – Valores da produção de ésteres etílicos e da conversão de triglicerídeos para análise do tempo de residência para um único microrreator utilizando uma temperatura 51,9ºC, razão molar etanol/óleo de 20/1 e concentração de NaOH 1,5%wt.

Casos	**Tempo de Residência (min)**	**Vazão do Óleo (mL/h)**	**Vazão do Etanol + NaOH (mL/h)**	**Produção de Ésteres Etílicos (%)**	**Conversão de Triglicerídeos (%)**
Caso UR 3.8	0,776	3,802	4,12	92,56	99,56
Caso UR 3.9	1,55	1,901	2,060	92,64	99,43
Caso UR 3.10	2,33	1,267	1,373	93,88	99,93
Caso UR 3.11	3,1	0,950	1,03	83,43	99,77
Caso UR 3.12	3,88	0,760	0,824	91,93	99,91
Caso UR 3.14	6,21	0,475	0,515	88,62	99,92
Caso UR 3.15	7,76	0,380	0,412	88,4	99,33

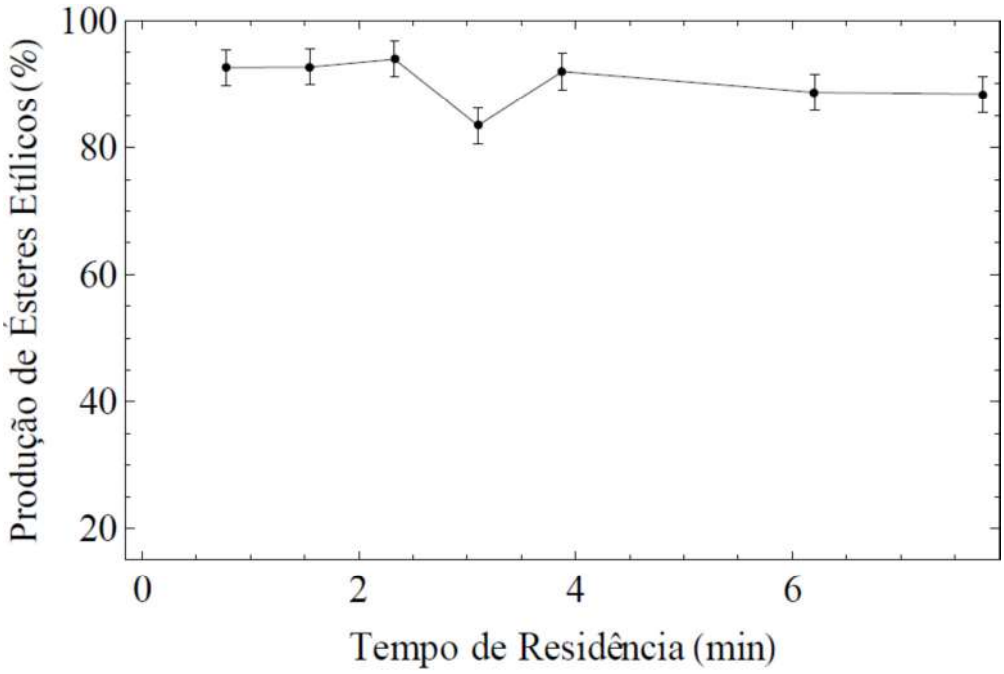


Figura 5.23 – Influência do tempo de residência na produção de ésteres etílicos para um único microrreator utilizando uma temperatura 51,9ºC, razão molar etanol/óleo de 20/1 e concentração de NaOH 1,5%wt.

Na análise do efeito da concentração de catalisador na produção de ésteres etílicos os experimentos foram conduzidos usando três diferentes concentrações de NaOH (0,5, 1,0 e 1,5 wt% baseado na massa do óleo de soja). O efeito da concentração de NaOH na produção de ésteres etílicos é mostrado na Figura 5.24 e os valores da produção de ésteres etílicos e da conversão de triglicerídeos bem como cada caso estudado é mostrado na Tabela 5.12. Através da Figura 5.24 observa-se um aumento nos rendimentos de ésteres etílicos de 45,2% para 74,7% a medida que a concentração de NaOH é aumenta de 0,5 para 1,0 wt% e depois permance constante até a concentração de NaOH de 1,5wt%.

Tabela 5.12 – Produção de Ésteres etílicos e conversão de triglicerídeos em relação a concentração de NaOH para um único microrreator utilizando a temperatura de 54,9±0,9ºC, uma razão molar etanol/óleo de 12/1, e no tempo de residência de 8,15 minutos

Casos	Concentração de NaOH	Produção de Ésteres Etílicos (%)	Conversão de Triglicerídeos (%)
Caso UR 4.1	0,5 wt%	45,16	72,05
Caso UR 4.2	1,0 wt%	74,7	89,36
Caso UR 4.3	1,5 wt%	74,8	94,83

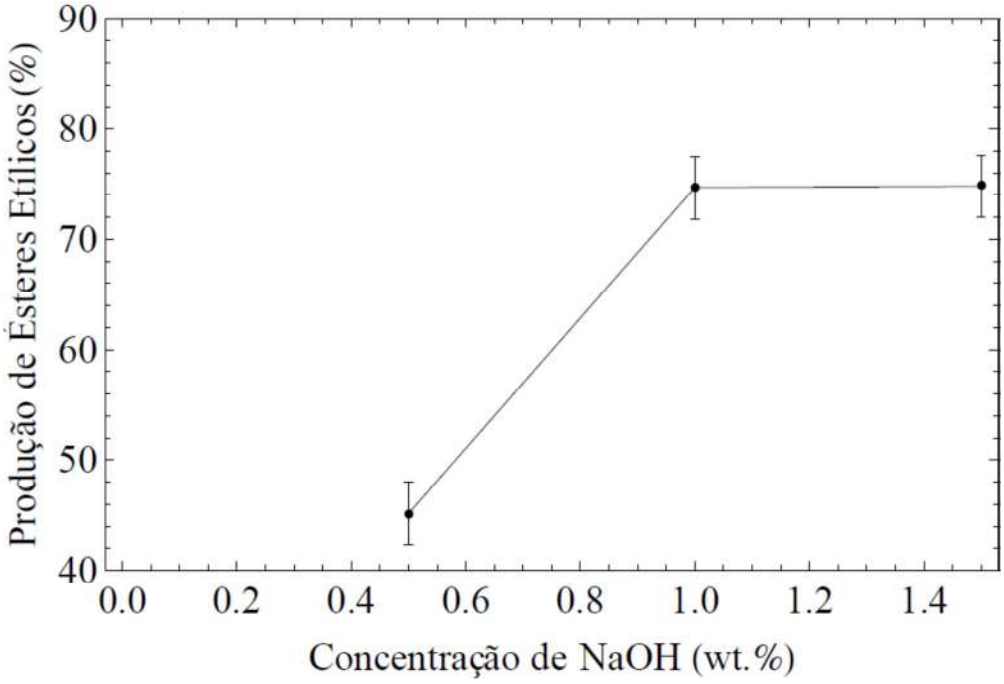


Figura 5.24 – Influência da concentração de NaOH na produção de ésteres etílicos em para um único microrreator utilizando a temperatura de 54,9±0,9ºC, uma razão molar etanol/óleo de 12/1, e no tempo de residência de 8,15 minutos

CAPÍTULO 6 - ANÁLISE EXPERIMENTAL COM MÚLTIPLOS MICRORREATORES ACOPLADOS A MICROTROCADORES DE CALOR

Após a ánalise da produção de biodiesel em um dispositivo contendo apenas um microrreator, será analisada a produção de biodiesel em um dispositivo composto por múltiplos microrreatores acoplados a múltiplos microtrocadores de calor, fabricados empregando a técnica da manufatura aditiva, que possibilita a construção dos microrreatores e dos microtrocadores de calor no mesmo substrato diminuindo a resistência térmica de contato. Os vários microrreatores contidos no dispositivo tem a finalidade de escalonar a produção de biodiesel, uma vez que, um único microrreator produz uma diminuta quantidade de biodiesel. A finalidade dos microtrocadores de calor é fornecer o calor necessário à reação através do aproveitamento do calor rejeitado de outro processo térmico, e dessa forma diminuir os custos com o aquecimento da reação. A síntese do biodiesel foi realizada neste dispositivo usando a rota etílica e uma produção de ésteres etílicos de 99,61% foi alcançada, em um tempo de residência, 34,9s.

Neste capítulo serão descritos: o processo de fabricação do dispositivo, a configuração experimental utilizada na produção do biodiesel nesse dispositivo e os resultados obtidos.

6.1 FABRICAÇÃO DO DISPOSITIVO

Para as análises escalonadas da síntese do biodiesel, o dispositivo construído com múltiplos microrreatores foi feito em um único substrato metálico, via técnica da manufatura aditiva, eliminando assim a etapa de selagem o que possibilitou a

construção do dispositivo de maneira simples (com poucas etapas de fabricação), automatizado e com boa precisão.

Esta técnica de fabricação possibilita a construção de dispositivos microfluidicos com possiveis aplicações industriais, como os dispositivos microfluidicos para a produção de biodiesel, que requerem altas temperaturas, altas pressões e alta resistência química aos reagentes.

Os detalhes do processo de fabricação do dispositivo microfluidico usando a técnica da manufatura aditiva serão descritos ao longo desta secção.

6.1.1 Configuração do dispositivo microfluidico

O dispositivo microfluidico, que será descrito neste capitulo, é composto por 10 microrreatores e 11 microtrocadores de calor. Os microrreatores estão dispostos paralelamente e intercalados pelos microtrocadores de calor, ou seja, o dispositivo é estruturado com um microtrocador de calor na parte inferior do dispositivo, que é sobreposto por um microrreator, que será sobreposto por outro microtrocador de calor, e assim sucessivamente, até finalizar a estrutura do dispositivo com um microtrocador de calor. Essa disposição dos microtrocadores de calor intercalando os microrreatores facilita o aquecimento do dispositivo e consequentemente facilita o aquecimento da reação de transesterificação. A Figura 6.1 a ilustra a estrutura externa do dispositivo e a Figura 6.1b mostra a disposição dos microrreatores e dos microtrocadores de calor e toda a estrutura interna do microdispositivo.

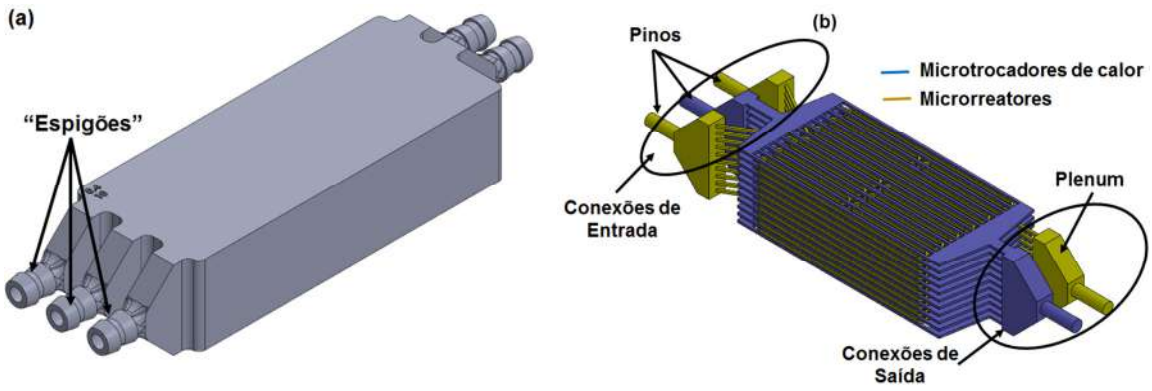


Figura 6.1 – Desenho esquemático da estrutura do dispositivo mostrando: (a) a estrutura externa do dispositivo e (b) as configurações internas dos microrreatores, dos microtrocadores de calor e as conexões do dispositivo.

Cada microrreator consiste basicamente de dois canais de acesso com entradas no formato "Y" e comprimento de 13,34mm que convergem para um canal principal de mistura com um comprimento de 432,57mm e secção quadrada de 0,4x0,4mm, numa estrutura muito similar ao microrreator simples apresentado no capitulo anterior, que também tinha entradas em formato "Y", mas menores comprimentos de canal de entrada e canal principal de mistura, respectivamente, 5,85mm e 395,35mm. Esses aumentos nos comprimentos dos canais de entrada e no canal principal foram decorrentes a mudança no tipo de conexão dos microcanais com o mundo exterio. No microrreator simples apresentado no capitulo anterior a conexão era feita diretamente pela tampa, e na presente configuração de múltiplos reatores as conexões foram feitas lateralmente o que veio a aumentar os comprimentos dos canais de entrada e saída. A Figura 6.2 mostra em detalhes o design e as dimensões do microrreator.

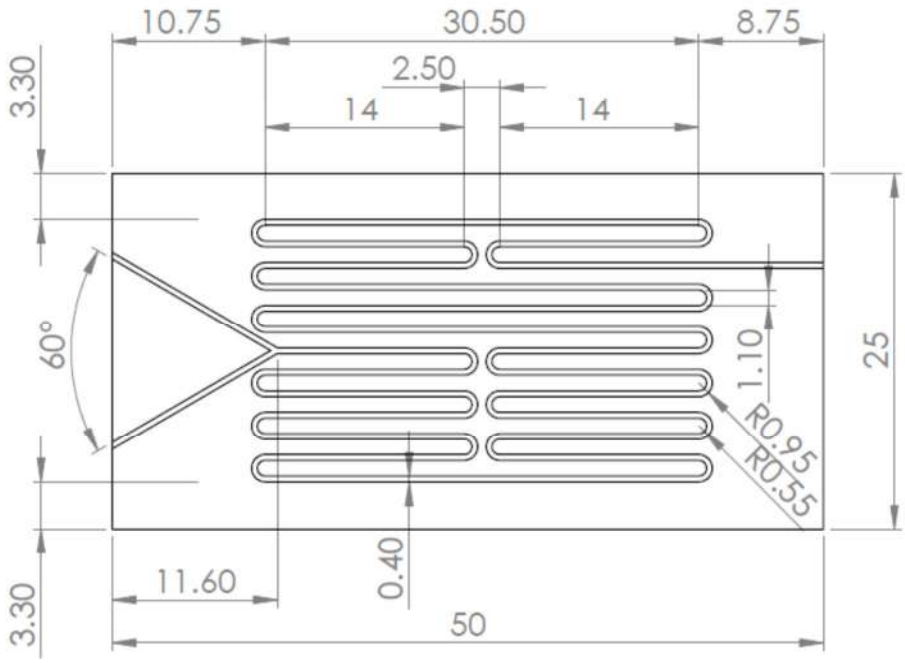


Figura 6.2 – Desenho esquemático e as dimensões dos microrreatores.

Cada microtrocador de calor é composto basicamente por dois plenos, um na entrada que tem a função de distribuir o fluido de aquecimento aos 13 microcanais, que estão dispostos paralelamente em toda a surperfície do microtrocador, e outro na saída do microtrocador de calor que tem a função de recolher e direcionar o fluido do aquecimento para a saída do dispositivo. Cada microtrocador de calor tem um canal acesso de 5,04mm de comprimento e 1,8mm de largura. Cada microcanal contido no microtrocador de calor possui o comprimento de 13,34mm e secção quadrada de 0,4x0,4mm. A Figura 6.3 mostra em detalhes o design e as dimensões dos microtrocadores de calor.

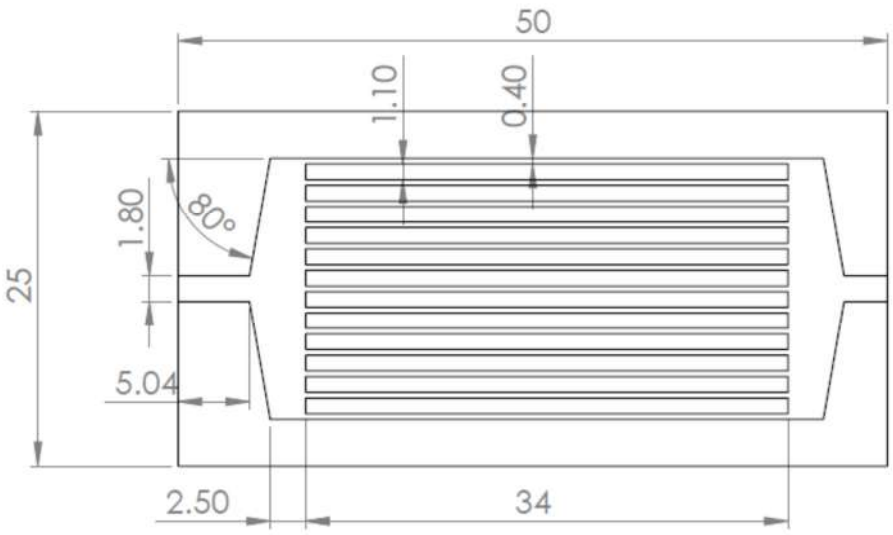


Figura 6.3 – Desenho esquemático e as dimensões dos microtrocadores de calor.

O dispositivo é conectado ao meio exterior através de três conexões de entrada, onde duas permitem o acesso aos microrreatores e uma permite o acesso aos microtrocadores de calor, e duas conexões de saída para o exterior, onde uma permite a saída do produto final da reação vindo dos microrreatores e a outra que permite a saída do fluido utilizado no aquecimento. Essas conexões são formadas por pinos seguidos de plenos, onde os pinos são responsáveis pela conexão do dispositivo com o meio exterior, enquanto que os plenos tem a função de distribuir os fluidos nos canais de acesso tanto dos microrreatores quanto dos microtrocadores de calor. Na Figura 6.1a é possível visualizar as conexões externas do dispositivo com o meio externo formada por pinos e plenos. Os pinos possuem diâmetro interno de 2,0mm e diâmetro externo de 3,50mm, com compimento de 6mm, que são as dimensões necessárias para a conexão com as mangueiras. A superfície externa desses pinos foi construída na forma de “expigão” para uma melhor aderência com a mangueira como pode ser vista em destaque na Figura 6.1a.

6.1.2 Microfabricação do dispositivo

Em colaboração com a Divisao de Tecnologias Tridimensionais do Centro de Tecnologia da Informação Renato Acher – CTI, em Capinas/SP, sob a coordenado do pesquisador e diretor da divisão Jorge Vicente Lopes da Silva e da sua equipe os pesquisadores Paulo Inforçatti, Izaque Maia,o dispositivo foi construído por meio de uma técnica de manufatura aditiva conhecida como Fusão Seletiva a Laser (FSL) do inglês Selective Laser Melting (SLM), onde se utilizou o equipamento de fusão seletiva a laser (Mlab Cusing R), que possui um laser de fibra de Itérbio de 100 Watts. A máquina de fusão seletiva a laser Mlab Cusing R do fabricante Concepy Laser é mostrada na Figura 6.4

Figura 6.4 – Equipamento de fusão seletiva a laser Mlab Cusing R – Adaptado de https://www.concept-laser.de/en/products/machines.html

O procedimento de fabricação iniciou com a etapa de criação do desenho CAD 3D do dispositivo na plataforma gráfica SOLIDWORKS® que permite exportar o desenho em formato .STL para uma plataforma de pré-processamento da impressora 3D, chamada Magics RP. Nesta plataforma de pré-processamento o operador entra com os parâmetros necessários para iniciar a impressão, como orientação de impressão,

velocidade, potência e frequência de pulsação do laser. A Figura 6.5 abaixo ilustra a tela deste software de pré-processamento aonde pode se observar que os dispositivos foram fabricados alinhados verticalmente. E na Figura 6.6 tem-se uma imagem que ilustra um momento durante o processo de impressão, aonde pode-se observar o pó (mais claro), o ponto de incidência do laser naquele instante e em cor mais escura o material metálico ja fundido após a passagem do laser por aquelas partículas metalicas.

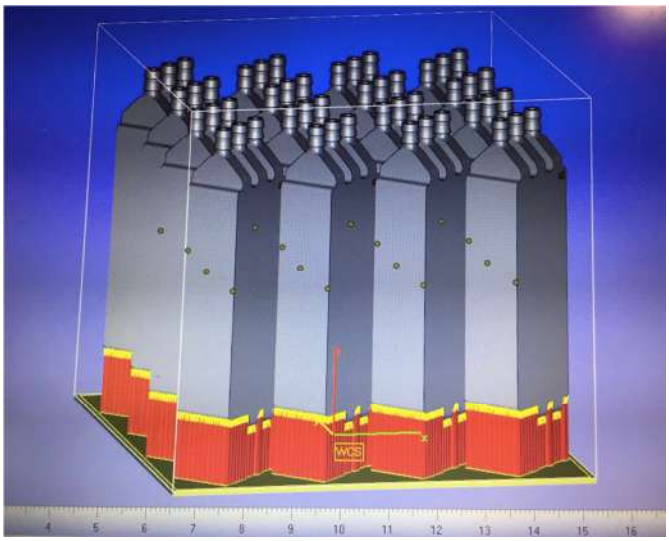


Figura 6.5 – Tela deste software de pré-processamento mostrando que os dispositivos foram fabricados alinhados verticalmente.

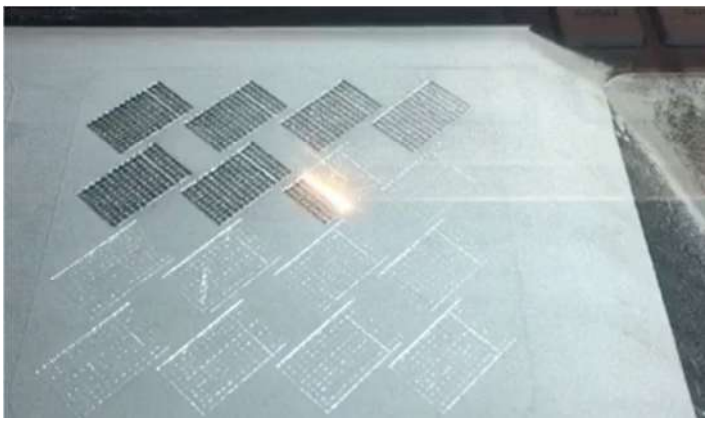


Figura 6.6 – Processo de impressão dos dispositivos mostrando o pó metálico (mais claro), o ponto de incidência do laser e o material metálico ja fundido (cor mais escura) após a passagem do laser por aquelas partículas metalicas.

Nesta técnica de Fusão Seletiva a Laser (FSL), o processo de fabricação consite no espalhamento de uma fina camada do pó metálico e no acionamento do feixe de laser de alta potência, que se movimenta conforme o processo de escaneamento e que promove o aumento local da temperatura promovendo a fusão local destas partículas metálicas, criando assim um dispositivo sólido de um único material, eliminando, desta forma, a necessidade do uso de um material intermediário para selagem das múltiplas camandas. O processo de espalhamento do pó e fusão deste, é repetida sequencialmente até a construção do objeto final. A Figura 6.7 mostra o dispositivo final fabricado pela técnica de Fusão Seletiva a Laser contendo os 10 microrreatores e 11 microtrocadores de calor e apresentado esquematicamente na Figura 6.1. No contexto do presente estudo o material metálico empregado foi à liga de Cromo-Cobalto.

Figura 6.7 – Dispositivo microfluidico destinado a síntese de biodiesel, contendo os 10 microrreatores e 11 microtrocadores de calor, fabricado em Cromo-Cobalto pela técnica de Fusão Seletiva a Laser em colaboração com o CTI-Campinas/SP.

6.2 CARACTERIZAÇÃO DO DISPOSITIVO FABRICADO PELA TÉCNICA DA MANUFATURA ADITIVA

Em colaboração com Professor Haimon Alves da Universidade Estadual do Rio de Janeiro e do laboratório de Laboratório de Processamento de Imagens Digitais da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – Puc-Rio, a caracterização do dispositivo foi realizada através da técnica da tomografia por raio X com a finalidade

de comparar qualitativamente o desenho original com as imagens do dispositivo fabricado. Para tanto, foi utilizado o equipamento de tomografia Zeiss Xradia Versa 510, fabricado pela Xradia.

O procedimento de imageamento do dispositivo inicia-se inserindo o dispositivo em um suporte que possibilita o movimento do dispositivo a ser imageado nas três direções (X, Y e Z) sob um giro de 360º. Em seguida é definida a resolução do imageamento através da posição da fonte de raios X e do detector. Logo após, é ajustada a energia, que é a capacidade da radiação atravessar e interagir com o dispositivo, de forma a obter uma imagem de projeção que será utilizada na composição de uma imagem tomográfica. Feito isso, uma imagem de referência do sistema sem o dispositivo é feita, para poder definir o filtro físico na saída do tubo de raio X com o objetivo de diminuir os artefatos na imagem final, que é uma área com densidade óptica diferente da esperada, que não foi causada pela interação do feixe de raios X com a estrutura examinada, mas sim por algum problema durante o processo de aquisição, processamento, manuseio ou armazenamento da imagem. Por fim, a resolução espacial e o nível de sinal de radiação, que é medido pelo detector, são verificados e o escaneamento do objeto é iniciado.

No pós processamento das imagens foi feito uma filtragem na imagem obtida na tomografia com o objetivo suavizar e homogeneizar a imagem final diminuindo os ruídos, seguida de uma segmentação ou thresholding, que é uma escolha global, ou manual, foi feita pelo operador para definir a separação entre os pixels referentes a matriz do material e os vazios identificados. Depois se define a região de interesse de trabalho e inverte a matriz do material pelos vazios identificados para obter uma imagem apenas dos microcanais dentro do dispositivo.

A Figura 6.8 mostra as imagens do dispositivo obtidas por meio da tomagrafia, sendo que a Figura 6.8a indica as regiões onde as imagens foram obtidas. As Figuras 6.8b,c mostram as imagens tomográficas das conexões de entradas (região 1 na Figura 6.8a) e dos plenuns onde os fluidos são distribuídos para os canais de acesso

(região 2 na Figura 6.8a), respectivamente. Na Figura 6.8d observa-se as imagens dos canais de acesso tanto dos microrreatores como dos microtocadores de calor (região 3 da Figura 6.8a). E, por fim, os microcanais que compõe os microrreatores e os microtrocadores de calor são mostrados na Figura 6.8e, que é a imagem tomográfica da região 4 indicada na Figura 6.8a.

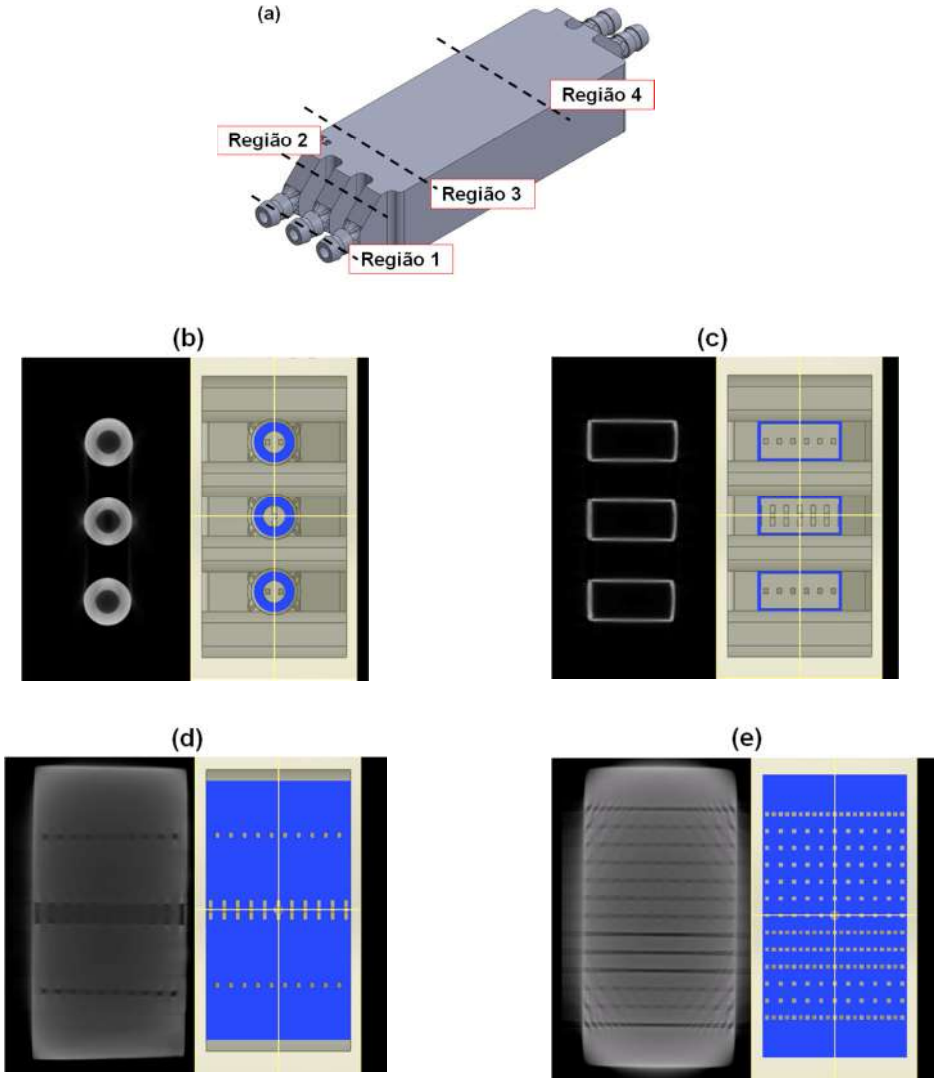


Figura 6.8 – Imagens tomográficas do dispositivo composto por múltiplos microrreatores acoplados a trocadores de calor: (a) Região do dispositivo onde as imagens foram obtidas; (b) Imagem tomográfica da conexões de entradas (região 1 indicada em (a)); (c) Imagem tomográfica dos plenuns de entradas (região 2 indicada em (a)); (d) Imagem tomográfica dos canais de acesso aos microrreatores e microtrocadores de calor (região 3 indicada em (a)); e, (e) Imagem tomográfica dos microcanais que compões todo o sistema (região 4 indicada em (a))

6.3 APARATO EXPERIMENTAL

Esta seção tem como objetivo apresentar a bancada experimental montada no contexto do presente estudo, para realizar a produção de biodiesel de forma escalonada e utilizando calor rejeitado de outro processo térmico. Serão descritos: os materiais utilizados na síntese de biodiesel, o procedimento experimental adotado na síntese do biodiesel, o procedimento de medição do biodiesel produzido nos casos experimentais estudados.

6.3.1 Bancada Experimental

O desenho esquemático da bancada experimental que foi montada e testada para a produção de biodiesel no dispositivo escalonado contendo os 10 microrreatores e 11 microtrocadores de calor e fabricado neste trabalho, é apresentado na Figura 6.9, e a foto desta bancada montada é mostrada na Figura 6.10.

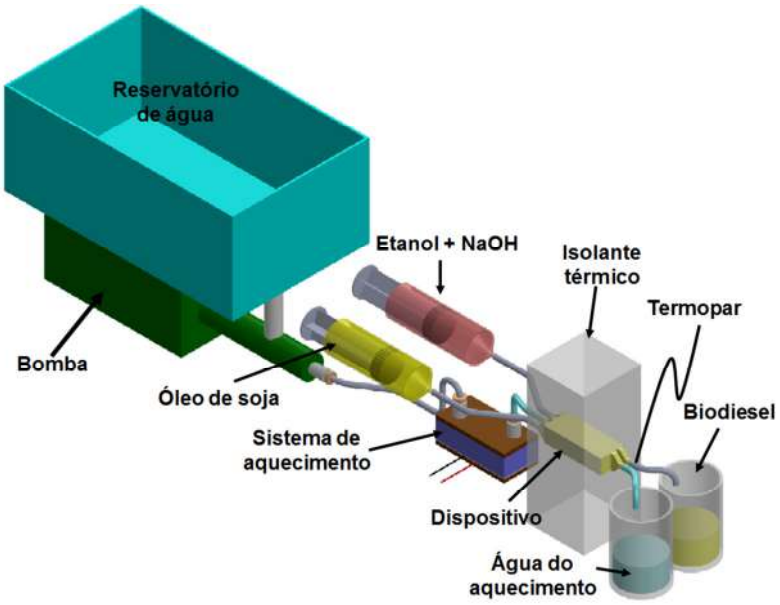


Figura 6.9 – Desenho esquemático do conjunto experimental utilizada na síntese do biodiesel com o dispositivo composto por múltiplos microrreatores e microtrocadores de calor.

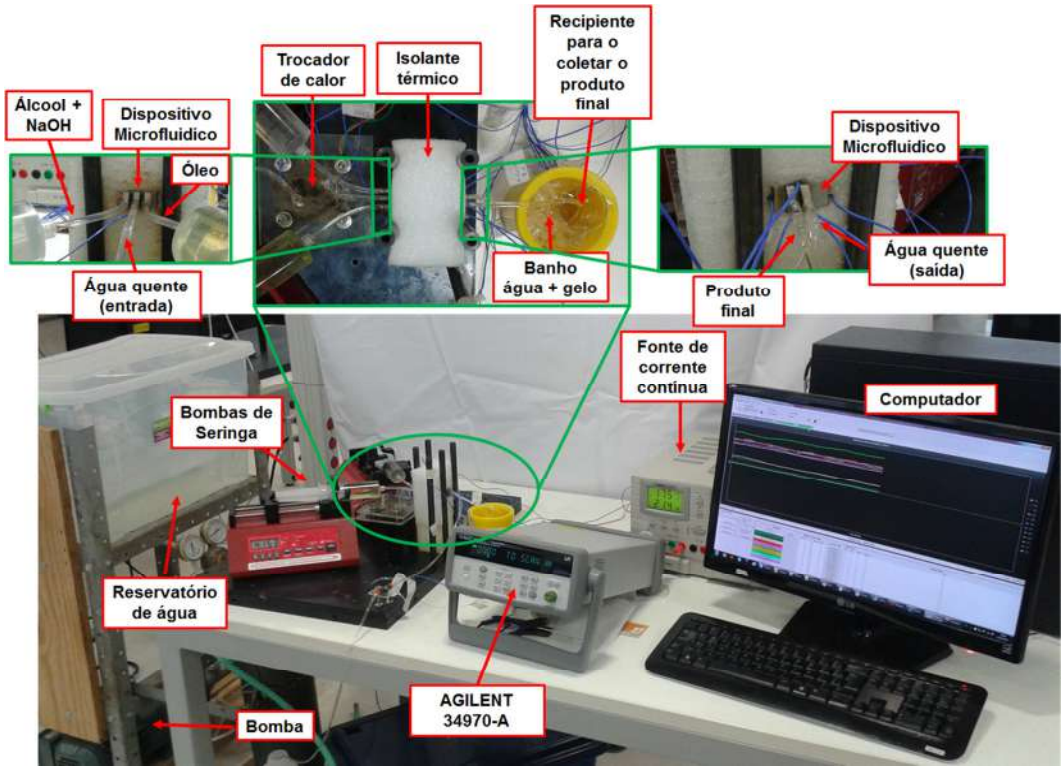


Figura 6.10 – Bancada experimental na produção do biodiesel com o dispositivo com múltiplos microrreatores e microtrocadores de calor, com detalhe das vistas superior e laterais do dispositivo fixado no isolante, para melhor ilustrar a comunicação dos microcanais com o mundo exterior.

Os principais componentes da bancada experimental são:

- O dispositivo microfluidico que consiste em dispositivo metálico fabricado em Cromo-Cobalto segundo o procedimento descrito na seção 6.1 deste trabalho;
- Espuma de poliuretano é utilizada como isolamento térmico para um melhor aproveitamento do calor rejeitado utilizado para fornecer calor à reação de transesterificação. Esse isolante também é utilizado como suporte para fixar o dispositivo;
- Duas bombas de seringa de vazões controladas (modelo NE 1000 – New Era Pump Systems Inc.), que são utilizadas para bombear as correntes do óleo vegetal e da mistura álcool + catalisador;
- Um recipiente para coletar o produto final da reação de transesterificação imerso em banho com água e gelo para finalizar a reação de transesterificação. A Figura 6.11 mostra em detalhes o dispositivo fixado no

isolante térmico, bem como as entradas e as saídas dos fluidos e a coleta do produto final da reação em um recipiente imerso no banho água+gelo.

Figura 6.11 – Detalhes do dispositivo fixado no isolante, das entradas e saídas dos fluidos e da coleta do produto final da reação em um recipiente imerso no banho água-gelo.

– O sistema de aquecimento de água consiste de um trocador de calor e uma resistência elétrica com a mesma descrição da resistência elétrica utilizada para o aquecimento da síntese do biodiesel em um único microrreator, detalhada na secção anterior e mostrada na Figura 5.8. O trocador de calor, que é feito em metal, possui o formato retangular com 25 mm de largura, 40 mm de comprimento e é composto por 9 canais com secção quadrada de 1,0x1,0mm e comprimento 28mm. O trocador de calor montado é mostrado na Figura 6.12a e a Figura 6.12b mostra a parte interna do trocador de calor. A resistência elétrica tem a finalidade de aquecer a água, que fornecerá o calor necessário à reação de transesterificação através dos microtrocadores de calor contidos no dispositivo microfluidico, e dessa forma mimetizando um processo de rejeito térmico. O trocador de calor é colocado em contato com resistência elétrica e o isolamento térmico é feito por meio da lã de rocha. A Figura 6.13a representa um desenho esquemático do sistema de aquecimento da água. Vale ressaltar que o isolamento térmico é colocado em todas as faces do sistema trocador de calor + resistência elétrica. Todo o sistema de aquecimento (trocador de calor + resistência elétrica + isolante) é montado em

uma estrutura de acrílico, que dará rigidez ao sistema, e é fixado por meio de parafusos, como mostra a Figura 6.13b.

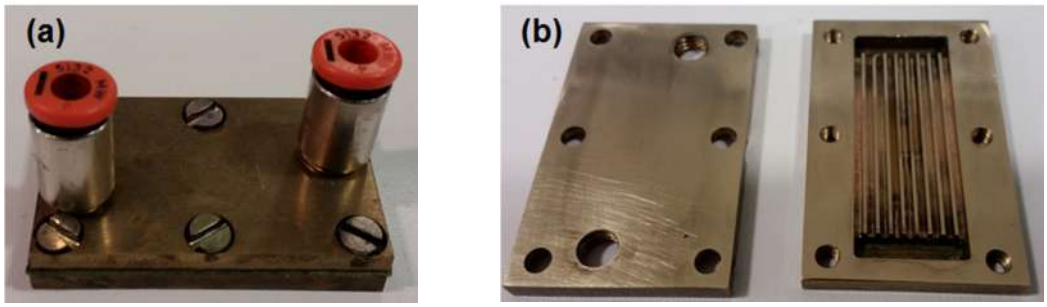


Figura 6.12 – (a)Trocador de calor utilizado no sistema de aquecimento da água que fornecerá calor a reação; (b) Parte interna do trocadoe de calor.

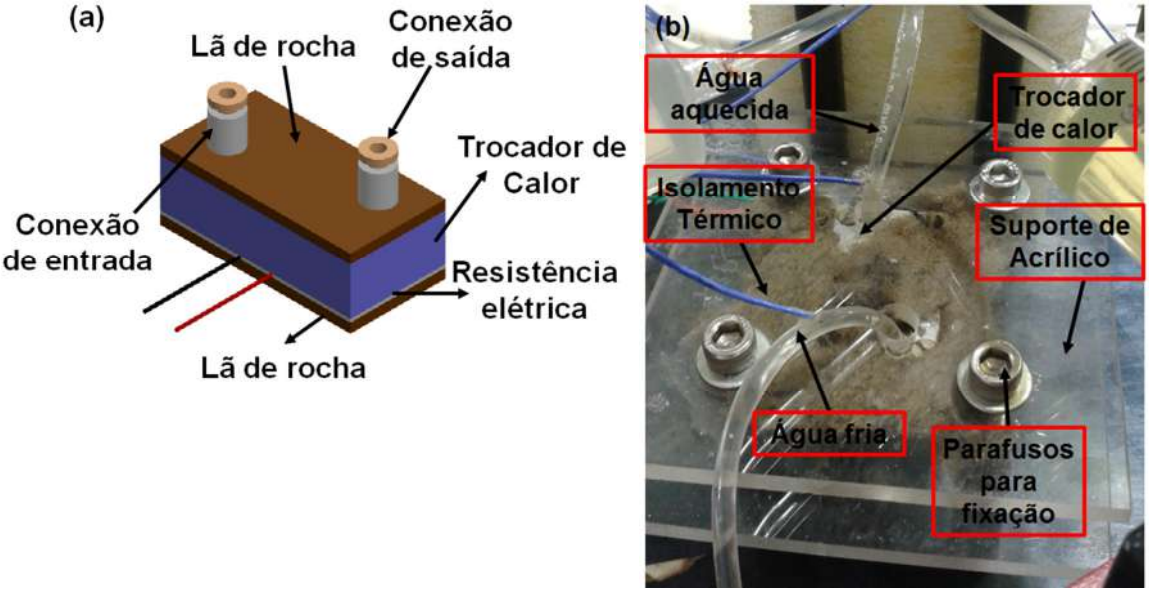


Figura 6.13 – (a) Desenho esquemático da montagem do conjunto (trocador de calor – resistência elétrica –isolante); (b) Imagem do conjunto fixado por meio de parafusos em uma estrutura de acrílico (trocar pela foto do conjunto atual

- Uma fonte simples de corrente contínua (modelo PS-6100 da ICEL) com tensão controlada (0 – 30V) e corrente máxima de 6A, que permite a variação da potência aplicada na resistência elétrica;
- Um reservatório de água que fornecerá a água para o aquecimento da reação;
- Uma bomba helicoidal de cavidade progressiva (Bombas NEMO - modelo NM003BY11S12B - NETZSCH) que bombeará a água do tanque através do

sistema de aquecimento e para o dispositivo microfluidico. Essa bomba é capaz de operar em baixas vazões de forma constante, controlada por um inversor de frequência que é capaz de controlar a velocidade de giro de motor, sendo que a cada faixa de frequência se tenha uma vazão média da bomba. O conjunto formado pela bomba e o reservatório podem ser vistos na Figura 6.14.

Figura 6.14 – Conjunto formado pela bomba, inversor e reservatório

- Um sistema de aquisição de dados (Agilent 34970-A), para leitura dos dados fornecidos pelos termopares;
- Um microcomputador para aquisição e tratamento de dados;
- Oito termopares, sendo quatro utilizados para medir a temperatura do reator e localizados um em cada face do dispositivo, um localizado na saída dos microrreatores para medir a temperatura do produto final da reação, dois localizados na entrada e na saída dos microtrocadores de calor e um medindo

a temperatura ambiente. Todos os termopares utilizados neste experimento são do tipo T (Cobre-Constantan).

6.3.2 Materiais

Os materiais utilizados na síntese de biodiesel foram os mesmos utilizados na síntese do biodiesel em único microrreator: o óleo de soja de grau alimentício comprado em um mercado local; o etanol absoluto (99 GI) comprado na B'Herzog, e o hidróxido de sódio (NaOH) comprado na Petroquimios.

6.3.3 Procedimento Experimental da Produção de Biodiesel

O passo-a-passo do procedimento experimental utilizado na produção de biodiesel de forma escalonada e com aproveitamento de rejeito térmico e detalhado a seguir:

1) Assim como na síntese de biodiesel em um único microrreator, a primeira etapa do procedimento experimental consiste na preparação da solução de etanol com o catalisador NaOH;
2) Em seguida as vazões desejadas para a solução etanol/hidróxido de sódio e para o óleo de soja são setadas nas bombas de seringa, independentes e com vazões controladas, e em seguida são bombeadas para os microrreatores;
3) Em seguida a bomba helicoidal de cavidade progressiva é ligada e a água destilada contida no reservatório de água é bombeada para o trocador de calor;
4) Em seguida a tensão é setada na fonte de corrente contínua e a resistência elétrica é então ligada, aquecendo a água destilada que passa no trocador de calor. Depois que é aquecida no trocador de calor, a água entra nos

microtrocadores de calor contidos no dispositivo microfluidico através de um tubo que conecta o trocador de calor com o dispositivo e dessa forma é fornecido o aquecimento necessário à reação. Vale ressaltar que o sistema de aquecimento só é ligado depois que as correntes dos reagentes (óleo e etanol+NaOH) são bombeadas e ocupa todo o dispositivo, para evitar que o álcool encontre o sistema já aquecido e se evapore rápido;

5) O produto final da mistura é coletado em um recipiente imerso em banho com gelo e água que é usado para finalizar a reação de transesterificação;

6) O produto coletado é colocado em um funil de separação e deixado para que a separação entre as duas fases (biodiesel no topo e uma solução contendo glicerol, sabões e excessos de catalisador e álcool logo abaixo) aconteça por decantação. Depois a solução contendo glicerol, sabões e excessos de catalisador e álcool é retirada permanencendo apenas o biodiesel. Esse processo de decantação e separação biodiesel e da solução contendo glicerol, sabões e excessos de catalisador e álcool é realizado conforme foi descrito na seção 5.2.3.

7) Após a etapa de separação, o biodiesel é submetido ao processo de lavagem, que é conduzido seguindo as mesmas etapas descritas na secção 5.2.3. Depois de lavado, o biodiesel é secado em uma estufa a uma temperatura de aproximadamente 105ºC durante 30 minutos, para que água remanescente a lavagem seja evaporada.

6.3.4 Análise do Biodiesel

A caracterização do biodiesel foi feita por cromatografia gasosa (CG) em colaboração com o Laboratório de Combustíveis e Derivados de Petróleo (LABCOM), sob a coordenação do Prof. Luiz Antônio d'Avila, com a ajuda da pesquisadora

Cristiane Gimenes de Souza. Nas análises foi quantificado o teor de ésteres etílicos de acordo com norma técnica européia EN14103. Os teores de monoglicerídeo, diglicerídeo e triglicerídeo foram também quantificados pela norma ASTM D6584.

As análises por CG do teor de ésteres etílicos foram realizadas em um cromatógrafo (Shimadzu – modelo 2010), utilizando uma coluna capilar (DB, WAXETR, 30m x 0,32mm x 0,25µm) e um detector de ionização de chama (FID). O gás Hélio foi utilizado como o gás de arraste e o padrão heptadecanoato de etila (Sigma-Aldrich) foi utilizado como padrão interno.

As análises dos teores de monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos foram realizadas também em um cromatógrafo (Shimadzu – modelo 2010), utilizando uma coluna capilar (Elite-5HT,15m x 0,32mm x 0,10µm), um detector de ionização de chama (FID) e o gás Hélio foi utilizado como o gás de arraste.

O teor das espécies (monoglicerídeo, diglicerídeo, triglicerídeo e éster) é dado em %m/m (porcentagem massa/massa), que significa a porcentagem da massa da espécie contida na massa da amostra. Entretando para a análise comparativa dos dados experimentais e do modelo matemático é necessário o valor da concentração molar das espécies em mol/volume. A concentração de cada espécie é dada por:

$$C_S = \frac{m_S}{MM_S \cdot V} \tag{6.1}$$

onde o índice “s” representa a espécie, MM é a massa molar dada em g/mol, V é o volume da amostra e m_s é a massa da espécie contida na amostra. A massa da espécie contida na amostra, m_s, é dada pelo produto da %m/m e da massa da amostra. O volume, V, é calculado com através da massa específica da espécie (ρ_s), ou seja, $V=m_s/\rho_s$. A Tabela 6.1 mostra os valores da massa molar (MM) e da massa específica das espécies envolvidas na reação de transesterificação

Tabela 6.1 – Massa molar e massa específica das espécies.

Espécie, s	Massa Molar (g/mol)	Massa Específica (kg/L)
Triglicerídeo[1]	871,52	0,901
Diglicerídeo[1]	611,71	0,901
Monoglicerídeo[1]	351,90	0,901
Ésteres Etílicos de soja[2]	309,2	0,87*

(a) FONTE: Silveira, 2011; (b) FONTE: Cavalcante, 2010;
*Densidade a 25ºC

6.3.5 Casos Experimentais

Para analisar o desempenho do dispositivo microfluidico proposto neste trabalho, biodiesel foi produzido a partir do óleo de soja e etanol usando NaOH como catalisador. A configuração experimental foi decidida com base nos resultados experimentais obtidos na síntese do biodiesel em um único microrreator apresentado na secção anterior. Dessa forma, os experimentos foram conduzidos a uma razão molar de etanol/óleo de 20/1 e a uma concentração de catalisador de 1,5wt% (baseado na massa de óleo).

A análise experimental foi feita dividindo os experimentos em três grupos. No primeiro grupo de experimentos analisou-se o efeito da temperatura de reação na síntese de biodiesel no microdispositivo proposto neste trabalho. No segundo grupo de experimentos foi analisado o efeito do tempo de residência utilizando experimentos com tempos de residência acima de 1 minuto. E no terceiro grupo de experimentos analisou-se a produção de biodiesel em tempos de residência abaixo de 1 minuto. Além disso, com os experimentos do terceiro grupo, foi realizada uma estimativa da produção de biodiesel em Litros/dia no dispositivo aqui apresentado para tempos de residência menores que 1 minuto.

Para um melhor entendimento, os casos experimentais de cada grupo de experimentos foram denominados “Casos MR” (referência ao grupo de experimentos realizados no dispositivo composto de Múltiplos Reatores) seguido do número do grupo de experimentos. Dessa forma, os casos experimentais em que será analisada a influência da temperatura na síntese do biodiesel (1º grupo de experimentos) serão denominados “Casos MR 1”, na análise da influência do tempo de residência utilizando experimentos com tempos de residência acima de 1 minuto (2º grupo de experimentos) os casos experimentais serão denominados “Casos MR 2”, e por fim, os casos experimentais com tempos de residência menores que 1 minuto (3º grupo de experimentos) serão denominados “Casos MR 3”.

A vazão da água utilizada para aquecer a reação de transesterificação através dos microtrocadores de calor foi de 14,5 ± 0,2 ml/min.

A análise da síntese do biodiesel no dispositivo apresentado neste capítulo iniciou por meio de uma análise da temperatura da reação, que no presente caso se da pelo controle da temperatura do reator através da corrente de água nos microtrocadores de calor. Desta forma, nestes experimentos com o dispositivo com múltiplos reatores as temperaturas são ajustadas de acordo com a tensão imposta na resistência elétrica que fica logo abaixo ao trocador de calor onde a água é aquecida. Com esse grupo de experimentos é possível avaliar a tensão ideal para ser tensão imposta na resistência elétrica. A Tabela 6.2 mostra as configurações experimentais para análise do efeito da temperatura na síntese do biodiesel. Nesta análise os experimentos foram realizados no tempo de residência de 3,88 minutos, cujas vazões do óleo e do álcool são de 8,305ml/h e 9,001ml/h, respectivamente. Neste trabalho a temperatura de reação será considerada como sendo a temperatura do produto final da reação medida no tubo de saída do dispositivo, logo após o pino de saída.

Tabela 6.2 – Casos Experimentais para a análise do efeito da temperatura na produção de biodiesel no dispositivo com múltiplos microrreatores utilizando a uma razão molar etanol/óleo de 20/1, concentração de catalisador 1,5wt% e no tempo de residência de 3,88 minutos.

Casos	**Tensão na resistência elétrica**	**Temperatura do biodiesel (ºC)**
Caso MR 1.1	17,5 V	48,2±0,4ºC
Caso MR 1.2	20,0 V	54,6±0,1ºC
Caso MR 1.3	21,0 V	60,1±0,2ºC

Com o objetivo de avaliar o menor tempo de reação na produção de biodiesel, os experimentos foram realizados em seis tempos de residência (1,55min, 2,33min, 3,10min, 3,88min, 6,21min e 7,76min) e com uma tensão elétrica de 17,5V, que proporcionou uma temperatura de 45,5 ± 3,1℃. A Tabela 6.3 mostra as vazões volumétricas para o óleo e para o álcool de acordo com o tempo de residência, uma vez que, o tempo de residência é variado de acordo com o ajuste das vazões das correntes do óleo e do etanol + NaOH como pode ser notado pela equação 3.22.

Tabela 6.3 – Casos Experimentais para análise do tempo de residência na produção de biodiesel no dispositivo com múltiplos microrreatores utilizando a uma razão molar etanol/óleo de 20/1, concentração de catalisador 1,5wt% e uma temperatura de 45,5°C.

Casos	Tempo de Residência (min)	Vazão do Óleo (mL/h)	Vazão do Etanol + NaOH (mL/h)
Caso MR 2.1	1,55	20,76	18,0
Caso MR 2.2	2,33	13,84	12,0
Caso MR 2.3	3,10	10,38	9,0
Caso MR 2.4	3,88	8,30	7,2
Caso MR 2.5	6,21	5,19	4,5
Caso MR 2.6	7,76	4,15	3,60

Com a finalidade de se obter o melhor rendimento de biodiesel em tempos de residência cada vez menores, quatro experimentos foram conduzidos em tempos de residência menores que 1 minuto: 0,326min (19,55s), 0,388 min (23,3s), 0,582 min (34,9s) e 0,776 min (46,6s), cujas vazões volumétricas são listadas na Tabela 6.4.

Tabela 6.4 – Casos experimentais para obtenção da produção de biodiesel em tempos de residência menores que 1 minuto no dispositivo com múltiplos microrreatores utilizando a uma razão molar etanol/óleo de 20/1ve concentração de catalisador 1,5wt%.

Casos	Tempo de Residência (min)	Vazão do Óleo (mL/h)	Vazão do Etanol + NaOH (mL/h)
Caso MR 3.1	0,326	99,66	108,0
Caso MR 3.2	0,388	83,05	72,0
Caso MR 3.3	0,582	55,37	60,0
Caso MR 3.4	0,776	41,53	36,0

6.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os experimentos da síntese do biodiesel, utilizando o dispositivo com múltiplos microrreatores acoplados a microtrocadores de calor, foram realizados utilizando o óleo de soja, o etanol e o catalisador NaOH como matérias-primas. O efeito da temperatura de reação e do tempo de residência foi avaliado com objetivo de se obter a máxima eficiência da produção do biodiesel no menor tempo de residência.

Três repetições experimentais usando o tempo de residência igual há 3,88 minutos e a temperatura de reação igual a 46,5 ± 1,2ºC foram realizadas para obter o desvio padrão, que indicou um desvio padrão igual a σ =4,13 %m/m e foi assumido esse desvio padrão para todos os experimentos.

O perfil da produção de ésteres etílicos com a variação da temperatura de reação é mostrado na Figura 6.15 e os valores da produção de ésteres etílicos para cada temperatura é mostrado na Tabela 6.5. Na Figura 6.15 nota-se que um aumento da produção de ésteres etílicos de 89,84% para 97,6% é alcançado com o aumento da temperatura de reação de 48,2ºC para 60,12ºC.

Tabela 6.5 – Produção de Ésteres Etílicos em relação a temperatura para o dispositivo com múltiplos microrreatores utilizando a uma razão molar etanol/óleo de 20/1, concentração de catalisador 1,5wt% e no tempo de residência de 3,88 minutos.

Casos	Temperatura de reação	Tensão na resistência elétrica	Produção de Ésteres Etílicos (%m/m)
Caso MR 1.1	48,2±0,4ºC	17,5 V	89,84
Caso MR 1.2	54,6±0,1ºC	20,0 V	93,34
Caso MR 1.3	60,1±0,2ºC	21,0 V	97,58

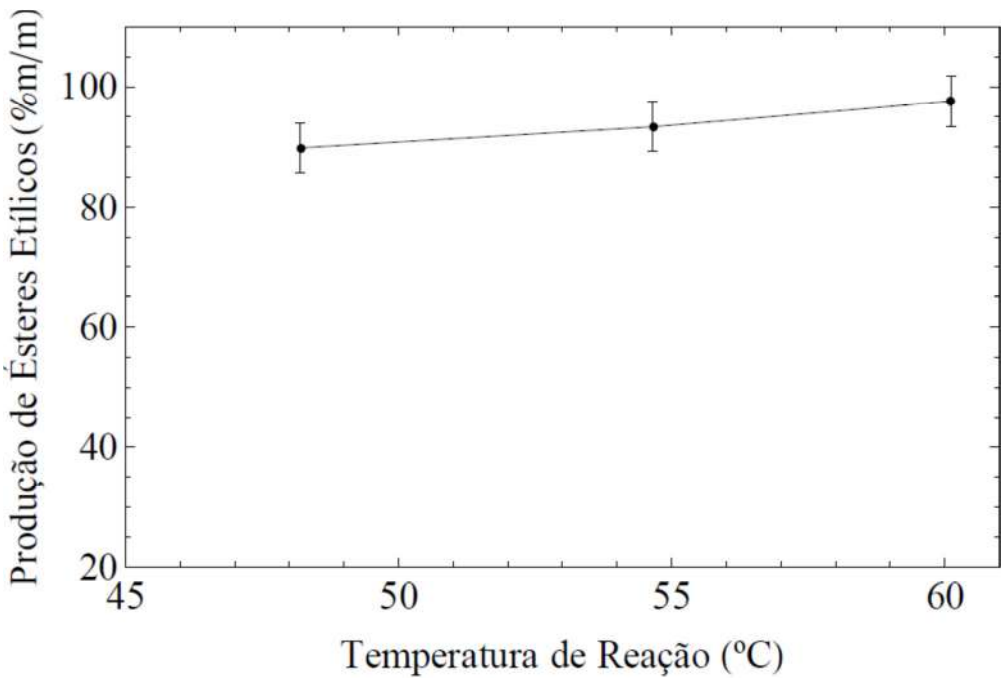


Figura 6.15 – Perfil da produção de ésteres etílicos ao longo da temperatura de reação para o dispositivo com múltiplos microrreatores utilizando a uma razão molar etanol/óleo de 20/1, concentração de catalisador 1,5wt% e no tempo de residência de 3,88 minutos.

A análise do tempo de residência na produção de ésteres etílicos para a temperatura de 45,5 ± 3,1℃ é mostrado na Figura 6.16 e os valores da produção de ésteres etílicos bem como cada caso estudado é mostrado na Tabela 6.6. Nesta Figura podemos observar a produção máxima de esteres etílicos de 97,35% no tempo de residência de 3,88min, além do mais, podemos perceber também que não há uma variação significativa da produção de esteres etílicos ao longo tempo de residência, permanecendo praticamente constante.

Tabela 6.6 – Produção de ésteres etílicos em relação ao tempo de residência para o dispositivo com múltiplos microrreatores utilizando a uma razão molar etanol/óleo de 20/1, concentração de catalisador 1,5wt% e uma temperatura de 45,5°C.

Casos	Tempo de Residência (min)	Vazão do Óleo (mL/h)	Vazão do Etanol + NaOH (mL/h)	Produção de Ésteres Etílicos (%m/m)
Caso MR 2.1	1,55	20,76	18,0	95,62
Caso MR 2.2	2,33	13,84	12,0	96,12
Caso MR 2.3	3,10	10,38	9,0	97,35
Caso MR 2.4	3,88	8,30	7,2	90,58
Caso MR 2.5	6,21	5,19	4,5	87,81
Caso MR 2.6	7,76	4,15	3,60	94,01

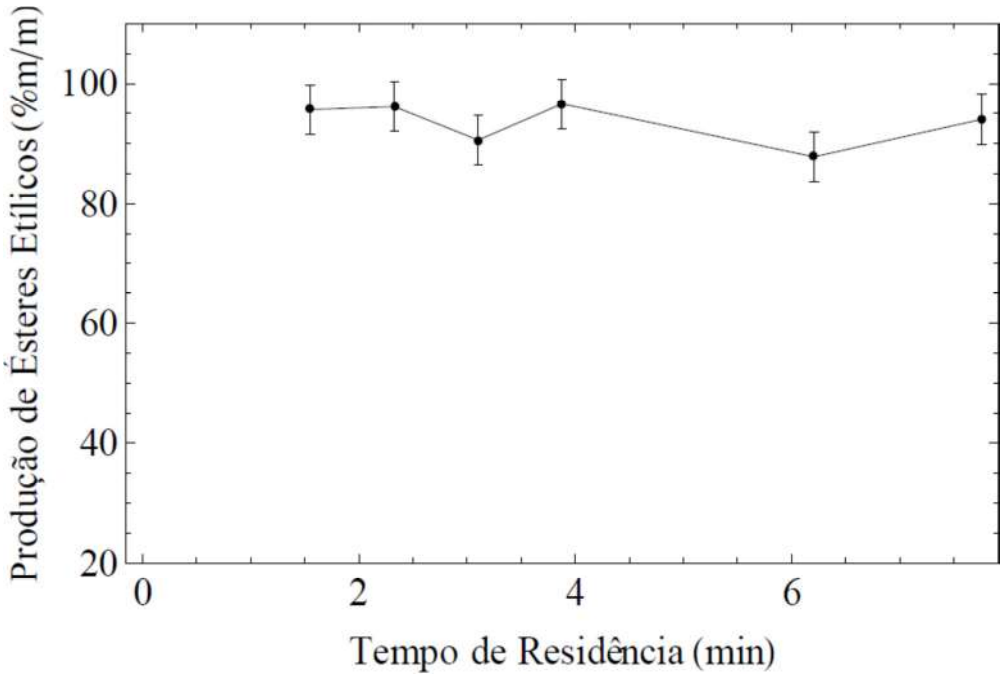


Figura 6.16 – Perfil da produção dos ésteres etílicos ao longo tempo de residência residência para o dispositivo com múltiplos microrreatores utilizando a uma razão molar etanol/óleo de 20/1, concentração de catalisador 1,5wt% e uma temperatura de 45,5°C.

Com a finalidade de se obter a melhor produção de biodiesel em tempos de residência cada vez menores, quatro experimentos com tempos de residência menores que 1 minuto: 0,326min (19,55s), 0,388 min (23,3s), 0,582 min (34,9s) e 0,776 min (46,6s) foram realizados. A Tabela 6.7 mostra a produção de ésteres etílicos e as temperaturas do reator e do biodiesel para a produção de biodiesel em tempos menores que 1minuto. Nesta Tabela observa-se excelentes produções de ésteres etílicos para estes tempos de residência, com destaque para o tempo de 0,582 minutos (34,9 segundos) onde se obteve a produção máxima de ésteres etílico com 99,61% m/m.

Tabela 6.7 – Produção de ésteres etílicos para tempos de residência menores que 1 minuto no dispositivo com múltiplos microrreatores utilizando a uma razão molar etanol/óleo de 20/1 e concentração de catalisador 1,5wt%.

Casos	**Tempo de Residência (min)**	**Temperatura do Reator**	**Temperatura do Biodiesel (saída)**	**Produção de Ésteres Etilicos (%m/m)**
Caso MR 3.1	0,326	64,9 ºC	50,8 ºC	92,93
Caso MR 3.2	0,388	61,9 ºC	52,8 ºC	88,35
Caso MR 3.3	0,582	64,9 ºC	52,2 ºC	99,61
Caso MR 3.4	0,776	62,3 ºC	43,52 ºC	95,55

Baseado no rendimento máximo de biodiesel no tempo de residência de 0,582 minutos (34,9segundos) foi possível realizar uma estimativa da produção de biodiesel em Litros/dia para o dispositivo apresentado neste capítulo. A produção de biodiesel estimada para este dispositivo, que pesa apenas 123g e ocupa um volume de 15,875cm³, é de 1,33 Litros de biodiesel por dia. Diante disso, podemos estimar uma produção de biodiesel de 66,5 Litros de biodiesel/dia utilizando 50 microdispositivos, que possuirá 500 microrreatores no total, uma vez que cada microdispositivo possui 10

microrreator, pesando apenas 6,15 kg e ocupando um volume de aproximadamente 793,75cm^3. A Figura 6.17 mostra um desenho esquemático de um sistema de produção de biodiesel contendo 50 microdispositivos compostos de múltiplos microrreatores acoplados a microtrocadores de calor.

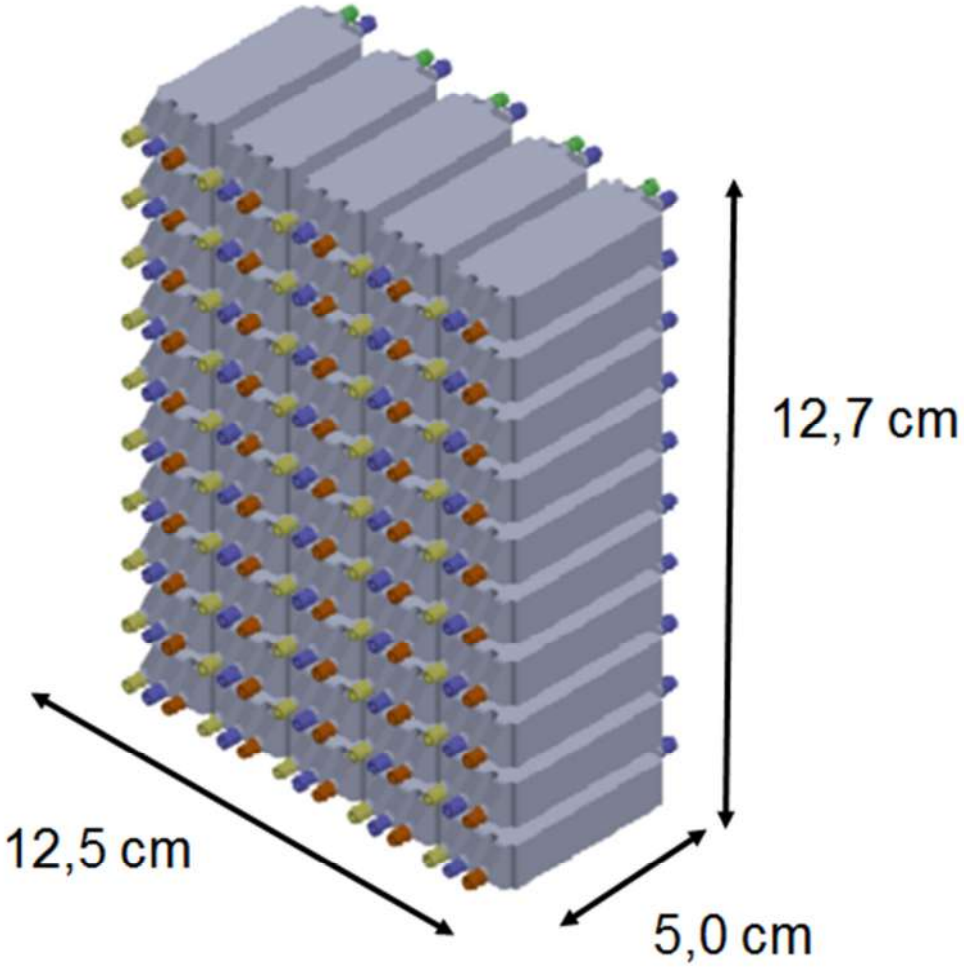


Figura 6.17 – Desenho esquemático de um sistema de produção de biodiesel contendo 50 microdispositivos composto de múltiplos microrreatores acoplados a microtrocadores de calor.

Uma comparação da produção de ésteres étilicos ao longo do tempo de residência entre os dispositivos contendo um único microrreator (UR) e contendo múltiplos microrreatores (MR) foi realizada, usando os dados descritos nas Tabelas 5.11 e 6.6, nos quais os experimentos foram conduzidos a uma razão molar etanol/óleo de 20/1, uma concentração de NaOH de 1,5wt% e a uma temperatura

reação de 51,9ºC para o dispositivo contendo um único microrreator (UR) e 45,5°C para o dispositivo contendo múltiplos microrreatores (MR). A Figura 6.18 apresenta a comparação da produção de estéres etílicos entre os dois dispositivos (UR e MR) e nota-se que ambos os dispositivos obtiveram produções de ésteres etílicos semelhantes, o que era esperado uma vez que os microcanais dos reatores são identicos em termos de geometria e dimensoes internas, entretanto a produção do dispositivo com múltiplos microrreatores em paralelo é um pouco maior devido ao aquecimento mais uniforme da reação neste dispsitivo com o uso dos micro-trocadores de calor. Este resultado comprava também a reprodutibilidade do experimento e a independencia do microdispositivo.

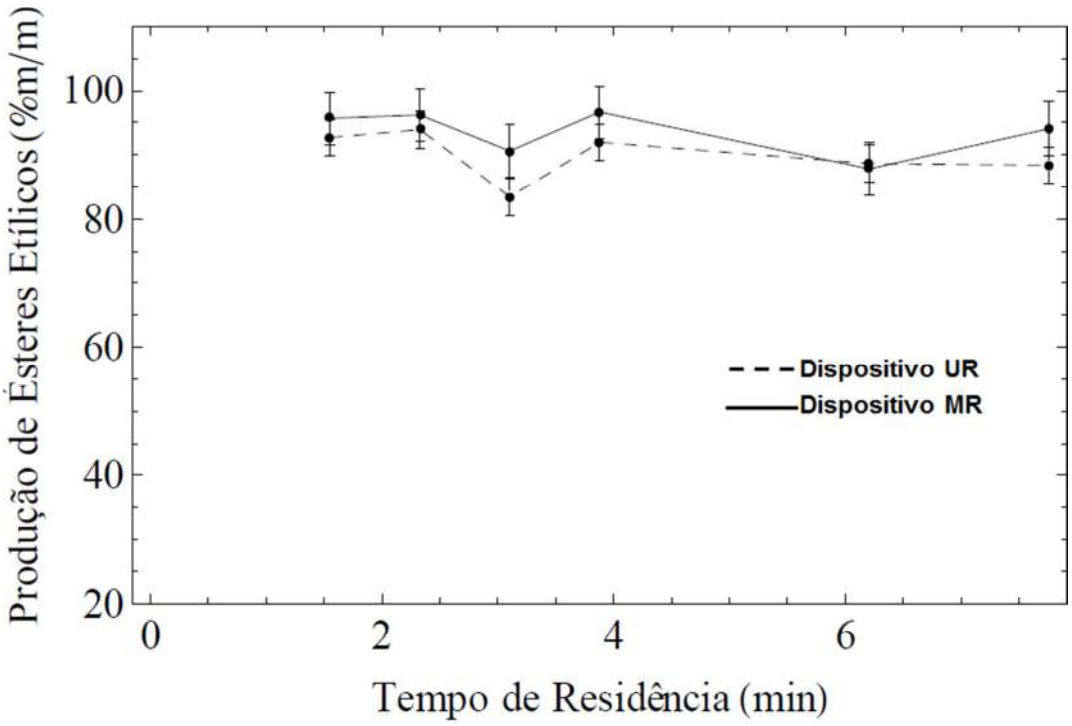


Figura 6.18 – Comparação da produção dos ésteres etílicos ao longo tempo de residência residência dos dispositivos contendo um único microrreator e contendo múltiplos microrreatores usando uma razão molar etanol/óleo de 20/1 e concentração de catalisador 1,5wt%.

CAPÍTULO 7 - **ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS UTILIZANDO DADOS EXPERIMENTAIS REAIS**

Este capítulo tem como objetivo mostrar às estimativas dos expoentes das constantes cinéticas, empregado a metodologia de problemas inversos apresentada nos capítulos anteriores e utilizando dados experimentais reais com baixas taxas de conversão de biodiesel. A justificativa de se utilizar dados experimentais de baixas conversão, foi apresentada em detalhe no capitulo 4, reside na análise do determinante da matriz de sensibilidade. Nestes tipos de dados experimentais (de baixas conversão) a presenças das espécieis intermediárias (TG, DG e MG) é maximizada, e dessa forma, eleva a sensibilidade do problema aos parâmetros, o que permitiu, com dados experimentais simulados, a estimativa simultânea das seis constantes cinéticas da presente reação de transesterificação.

Dessa forma, neste capítulo serão apresentados os experimentos de baixas conversões de biodiesel e as estimativas dos parâmetros utilizando a metodologia de problemas inversos.

7.1 EXPERIMENTOS COM BAIXA CONVERSÃO DE BIODIESEL

Neste trabalho medidas experimentais reais foram obtidas a partir da síntese do biodiesel no dispositivo contendo múltiplos microrreatores escalonados e intercalados por microtrocadores de calor, apresentado no Capitulo 6. O dispositivo utilizado na obtenção das medidas bem como o procedimento experimental adotado foi descrito neste mesmo Capítulo 6 deste trabalho.

Os experimentos foram conduzidos utilizando a síntese do biodiesel produzido a partir do óleo de soja e do etanol a uma razão molar etanol/óleo de 12/1, a

concentração de NaOH de 0,5%wt, a temperatura ambiente (aproximadamente 24ºC) e em cinco tempos de residência (0,81min (48,6s), 1,63min, 2,44min; 3,26min e 4,09min). Para validação das estimativas dos parâmetros dois novos experimentos foram realizados utilizando uma razão molar etanol/óleo de 12/1, uma concentração de NaOH de 0,5%wt, e uma temperatura de aproximadamente 47ºC. As vazões do óleo de soja e do etanol utilizadas nestes experimentos são mostradas na Tabela 7.1.

Tabela 7.1 – Casos Experimentais para baixas taxas de conversões de biodiesel a temperatura ambiente, razão molar etanol/óleo de 12/1 e concentração de NaOH 0,5%wt.

Casos	**Temp. de Reação**	**Tempo de Residência (min)**	**Vazão do Óleo (mL/h)**	**Vazão do Etanol + NaOH (mL/h)**
Caso BC 1.1	24ºC	0,81	41,53	27,00
Caso BC 1.2	24ºC	1,63	20,76	13,50
Caso BC 1.3	24ºC	2,44	13,86	9,00
Caso BC 1.4	24ºC	3,26	10,38	6,75
Caso BC 1.5	24ºC	4,09	8,30	5,40
Caso VALID.1	47 ºC	0,81	41,53	27,00
Caso VALID. 2	47 ºC	1,63	20,76	13,50

Os resultados dos teores de triglicerídeo, diglicerídeo, monoglicerídeo e ésteres etílicos (que é o biodiesel) em porcentagem massa/massa (%m/m) foram obtidos através da cromatografia gasasa, como descrito da secção 6.3.4.

Os teores de triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos e ésteres etílicos para os experimentos conduzidos a temperatura ambiente (aproximadamente 24ºC) (Casos BC 1.1 a 1.5) são mostrados na Figura 7.1 e seus respectivos valores são mostrados na Tabela 7.2. Nesta Figura pode-se observar o baixo teor de ésteres etílicos (biodiesel) no tempo de residência de 0,81 min, onde a produção de biodiesel

foi de 63,16%, e a máxima produção de biodiesel alcançada foi de 90,22% no tempo de residência de 3,26min. Nesta Figura pode-se perceber também que a produção das espécies intermediárias (triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos) decai com o aumento do tempo de residência, uma vez que, essas espécies são consumidas e se transformam em ésteres etílicos (biodiesel). Vale ressaltar que o teor de triglicerídeo não representa o triglicerídeo convertido em biodiesel, mas sim, o percentual m/m (%m/m) contido na amostra na saída do reator.

O teor dos ésteres etílicos (biodiesel) também foi obtido para os casos que serão utilizados para validação das estimativas dos parâmetros (casos VALID.1 e VALID.2 da Tabela 7.1, que são similares aos casos BC 1.1 e BC 1.2 porém a uma temperatura de aproximadamente 47ºC). Para casos VALID. 1 com tempo de residência de 0,81min o teor de biodiesel foi de 94,61%m/m, enquanto que para o casos VALID. 2 com tempo de residência de 1,63min o teor de biodiesel foi de 93,77%m/m.

Tabela 7.2 – Teores em %m/m do triglicerídeo, do diglicerídeo, do monoglicerído e dos esteres etílicos (biodiesel) em relação ao tempo de residência utilizando a temperatura ambiente, razão molar etanol/óleo de 20/1 e concentração de NaOH 1,5%wt para o dispositivo com múltiplos microrreatores acoplados a microtrocadores de calor.

Casos	**Tempo de Reação (min)**	**Teor de TG (%m/m)**	**Teor de DG (%m/m)**	**Teor de MG (%m/m)**	**Teor de Biodiesel (%m/m)**
Caso BC 1.1	0,81	0,0553	5,3947	1,2553	63,16
Caso BC 1.2	1,63	0,0684	3,9014	1,5792	80,24
Caso BC 1.3	2,44	0,0539	3,6065	1,5980	76,46
Caso BC 1.4	3,26	0,0521	0,8810	1,9361	90,22
Caso BC 1.5	4,09	0,0614	3,2995	3,0586	74,42
Caso VALID.1	0,81	-	-	-	94,61
Caso VALID. 2	1,63	-	-	-	93,77

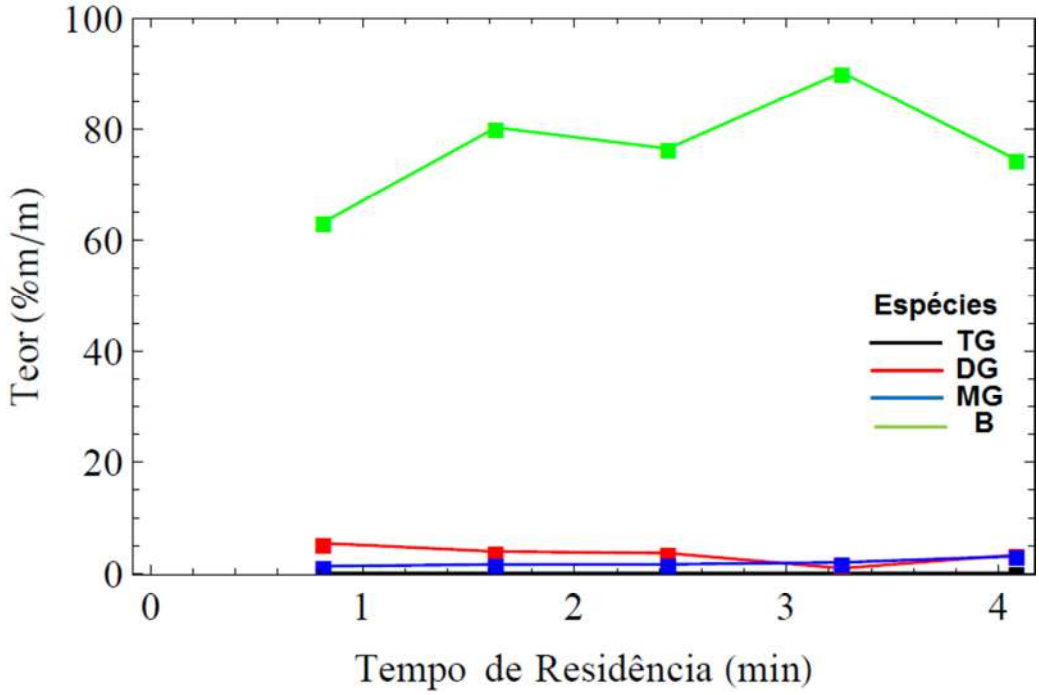


Figura 7.1 – Perfil do teor dos triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos e ésteres etílicos (biodiesel) ao longo tempo de residência utilizando a temperatura ambiente, razão molar etanol/óleo de 12/1 e concentração de NaOH 0,5%wt para o dispositivo com múltiplos microrreatores acoplados a microtrocadores de calor.

Como na estimativa dos parâmetros são necessárias as medidas das concentrações das espécies, os resultados em %m/m são convertidos em concentração molar [mol/m³] utilizando a equação 6.1 e os dados da Tabela 6.1, e, em seguida, são adimensionalizadas conforme as equações 3.2. Os valores das concentrações de triglicerídeo, diglicerídeo, monoglicerídeo e biodiesel são mostrados na Tabela 7.3 nas suas formas dimensional e adimensional.

Tabela 7.3 – Valores para as concentrações molares nas suas formas dimensional *C* (mol/m³) e adimensional *F*, obtidas utilizando, razão molar etanol/óleo de 12/1 e concentração de NaOH 0,5%wt para o dispositivo com múltiplos microrreatores acoplados a microtrocadores de calor.

Casos	C_{TG} mol/m³	C_{DG} mol/m³	C_{MG} mol/m³	C_B mol/m³	F_{TG}	F_{DG}	F_{MG}	F_B
BC 1.1	0,578	80,34	32,5	1787	$5,7x10^{-4}$	0,079	0,032	1,76
BC 1.2	0,715	58,1	40,88	2270,3	$7,0x10^{-4}$	0,057	0,04	2,24
BC 1.3	0,563	53,71	41,37	2163,3	$5,6x10^{-4}$	0,053	0,041	2,13
BC 1.4	0,545	13,12	50,12	2552,6	$5,4x10^{-4}$	0,013	0,049	2,52
BC 1.5	0,642	49,14	79,18	2105,6	$6,3x10^{-4}$	0,049	0,078	2,08
VALID. 1	-	-	-	2676,8	-	-	-	2,64
VALID. 2	-	-	-	2653,1	-	-	-	2,61

7.2 ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS UTILIZANDO DADOS EXPERIMENTAIS REAIS

Os expoentes das constantes cinéticas foram estimados utilizando todas as medidas de concentrações, apresentadas na Tabela 7.3 e utilizando os parâmetros físicos de entrada mostrados na Tabela 7.4.

O coeficiente de difusão mássico do álcool, $D_{A,}$ foi obtido através da correlação de Wilke-Chang como descrita pela equação (7.1) obtida de Al-Dhubabian (2005).

$$\frac{D_{12}\mu_2}{T} = \frac{7,4x10^{-8}\left(\phi MM_2\right)^{\frac{1}{2}}}{V_1^{0,6}} \tag{7.1}$$

onde 1 e 2 se referem ao soluto e ao solvente, respectivamente, que neste caso o soluto é o etanol e o solvente é o óleo de soja, φ é o parâmetro de associação do

solvente, que para o etanol é 1,5, μ é a viscosidade dinâmica, T a temperatura do meio em Kelvin, MM é a massa molar e V_1 é o volume molar do soluto.

Tabela 7.4 – Valores dos parâmetros físicos utilizados no problema direto (Al-Dhubabian, 2005; Santana *et al.*, 2016a)

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
μ_{TG} [Pa.S]	5,825 x10^{-2}	**L[m]**	432,6 x10^{-3}
μ_A [Pa.S]	1,1 x10^{-3}	**ρ_{TG} [kg/m³]**	885
D_A [m³/s²]	1,315x10^{-8}	**ρ_A [kg/m³]**	786
Q_{TG}/Q_A	1,54	**W [m]**	400 x10^{-6}
C_{TGo} [mol/m³]	1014	**H [m]**	400 x10^{-6}
F_{Ao}	2,4071	**T [ºC]**	25

O desvio padrão das medidas de concentração de cada espécie é mostrado na Tabela 7.5.

Tabela 7.5 – Devio padrão das medidas reais de concentrações das espécies utilizadas nas estimativas dos parâmetros.

Espécies	Desvio Padrão das medidas, $\sigma_{s,med}$
Triglicerídeos	0,0347
Diglicerídeos	0,0116
Monoglicerídoes	0,0031
Biodiesel	0,0639

Uma distribuição de probabilidade uniforme como limites superior e inferior 0 e -20, respectivamente, foram utilizadas como distribuição de probabilidade a *priori* para todos os parâmetros. O estado inicial utilizado para as cadeias de Markov foram valores, obtidos a partir da reação de transesterificação do óleo de soja e metanol em

um reator a batelada relatada por Noureddini e Zhu (1997), que foi apresentado na Tabela 4.3. A Figura 7.2 apresenta as medidas das concentrações adimensionais para cada espécie bem como perfil de concentração das espécies referentes ao estado inicial da cadeia de Markov. Para uma melhor visualização, a Figura 7.3 mostra essas medidas das concentrações adimensionais para cada espécie e o perfil de concentração das espécies referentes ao estado inicial da cadeia de Markov separadamente.

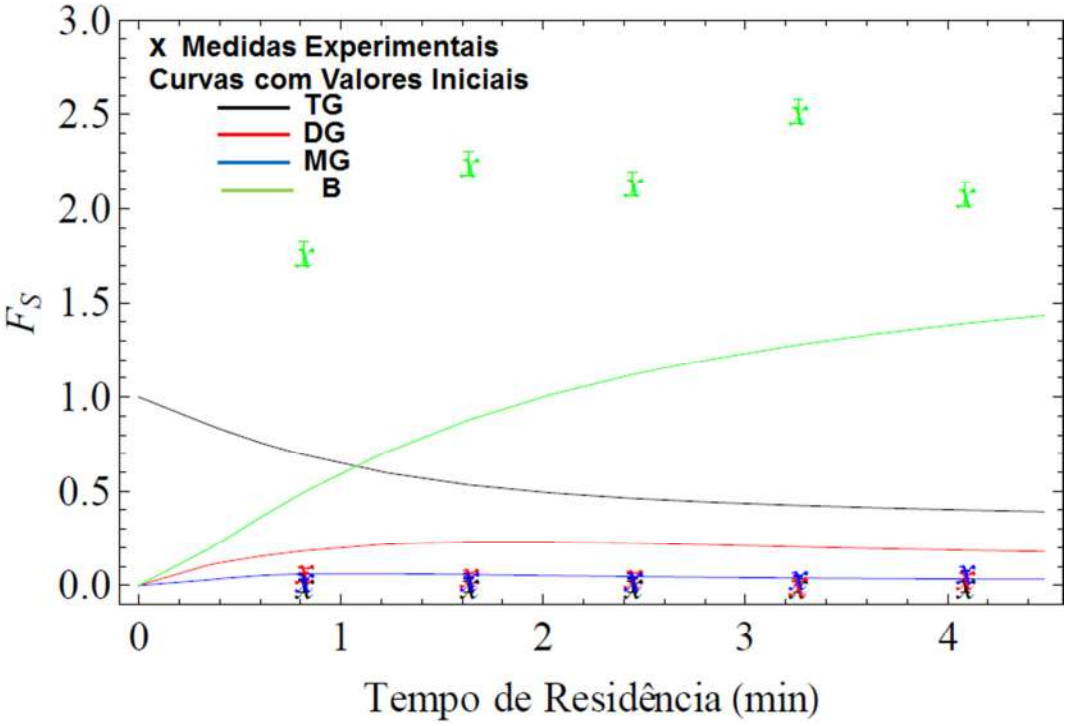


Figura 7.2 – Medidas reais das concentrações das espécies e o perfil de concentração das espécies referentes ao estado inicial da cadeia de Markov.

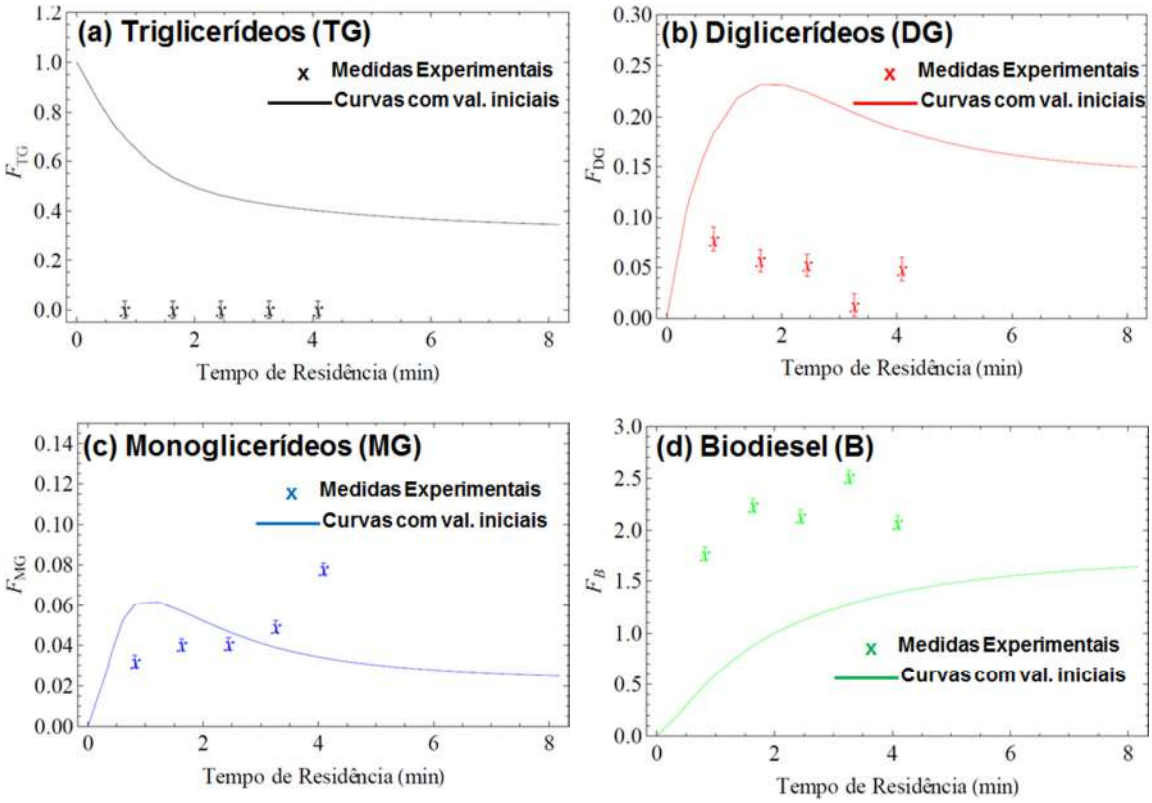


Figura 7.3 – Medidas reais das concentrações das espécies e o perfil de concentração das espécies referentes ao estado inicial da cadeia de Markov: (a) Triglicerídeo; (b) Diglicerídeo; (c) Monoglicerídeo; e, (d) Biodiesel

As cadeias de Markov dos parâmetros foram analisadas utiizando 800.000 estados, com um passo de procura de $4{,}0 \times 10^{-3}$ e foi obtio uma taxa de aceitação de 56,89%.

A convergência de cada parâmetro analisada ao longo do número de estados das cadeias de Markov é mostrada na Figura 7.4 (a-f). Nesta figura nota-se a convergência dos parâmetros $\overline{k}_3$ e $\overline{k}_4$, com poucos estados da cadeia de Markov e os demais parâmetros nota-se uma convergência com muitos estados da cadeia de Markov, em torno de 600.000 estados.

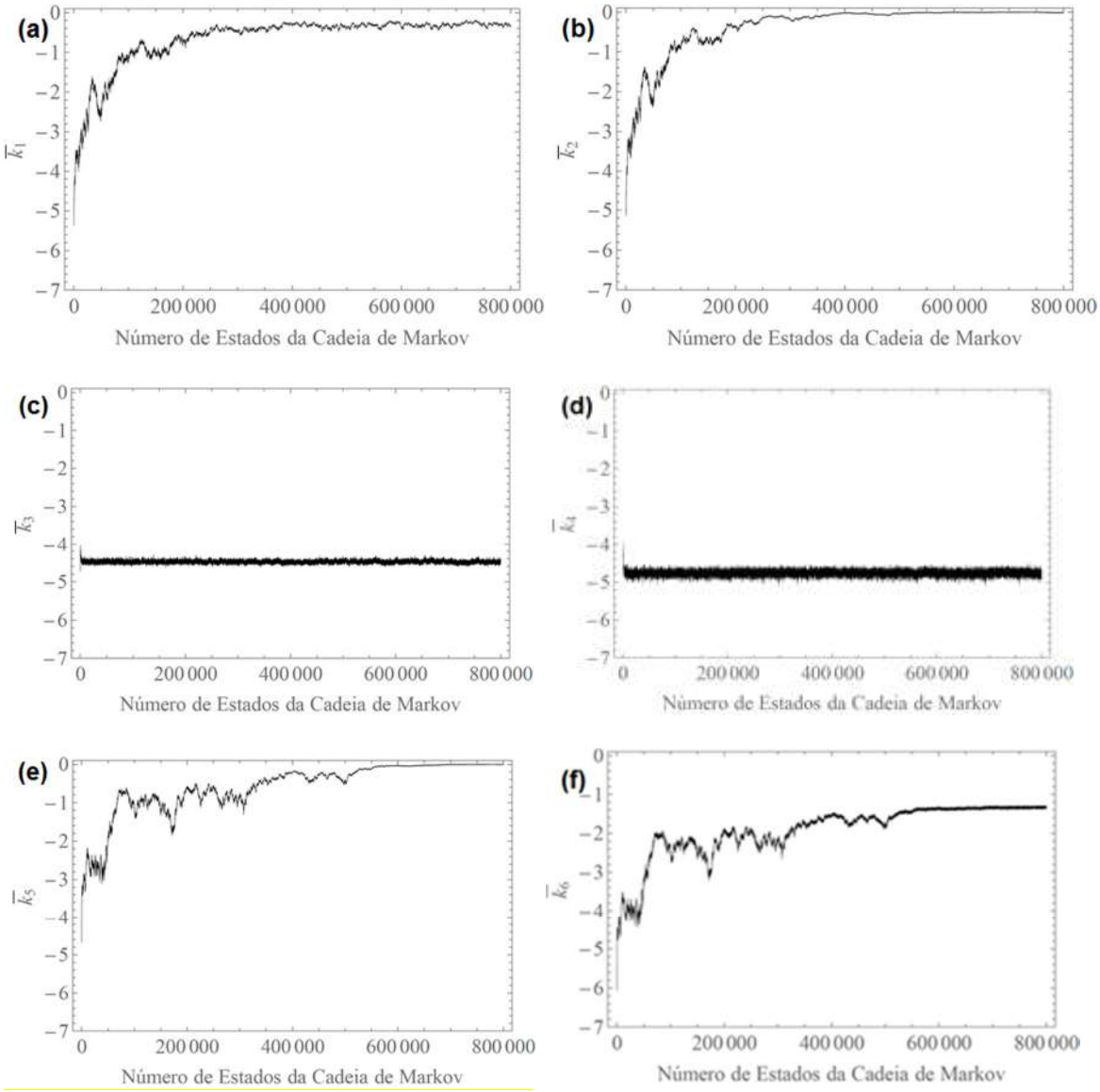


Figura 7.4 – Estados das Cadeias de Markov para os seis parâmetros utilizando medidas reais (a) $\overline{k}_1$; (b) $\overline{k}_2$; (c) $\overline{k}_3$; (d) $\overline{k}_4$; (e) $\overline{k}_5$ e (f) $\overline{k}_6$.

A Figura 7.5 mostra a convergência da função objetivo ao longo dos estados da cadeia de Markov.

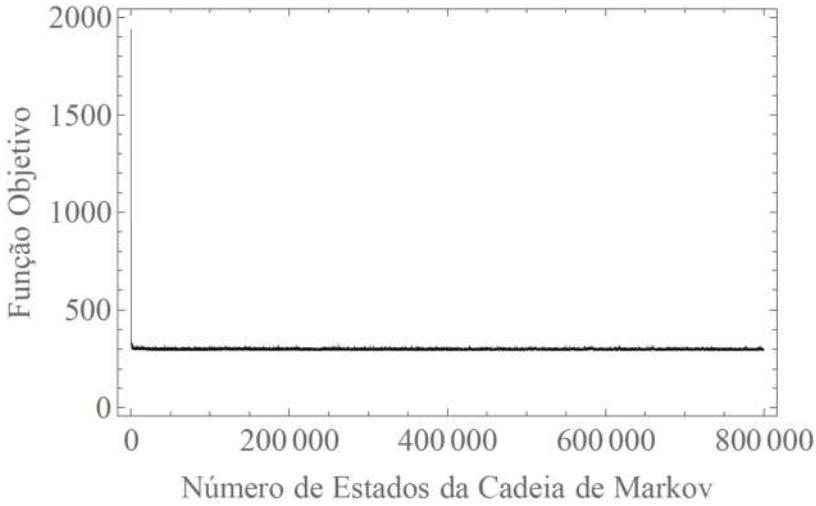


Figura 7.5 – Convergência da função objetivo no problema inversa com medidas reais.

Com base na análise nas cadeias de Markov da *posteriori* dos parâmetros e da função objetivo, considerou-se que as cadeias de Markov tiveram 600.000 estados de aquecimento. As análises das estimativas dos parâmetros foram feitas com médias e quantis de 99% das amostras. A Tabela 7.6 apresenta as médias dos parâmetros estimados e os quantis de 99% para cada parâmetro, enquanto que a Tabela 7.7 apresenta as médias das constantes cinéticas, calculados a partir da Tabela 7.6 e fazendo uso da Equação (4.5), bem como os respectivos quantis de 99% para as *posteriori* de cada constante cinética.

Tabela 7.6 – Médias dos parâmetros estimados com medidas reais.

Parâmetro	Valor Inicial	Valor Estimado	Quantis de 99%
$\overline{k}_1$	-5,36	-0,42	[-0,505; -0,300]
$\overline{k}_2$	-5,02	-0,0073	[-0,04; -0,00025]
$\overline{k}_3$	-4,73	-4,62	[-4,678; -4,523]
$\overline{k}_4$	-3,97	-4,791	[-4,907; -4,624]
$\overline{k}_5$	-4,67	-0,197	[-0,329; -0,063]
$\overline{k}_6$	-6,05	-1,414	[-1,545; -1,278]

Tabela 7.7 – Médias das constantes cinéticas obtidas a partir dos parâmetros estimados, apresentados na Tabela 7.7 com medidas reais.

Constante Cinética	Valor Inicial	Valor Estimado	Quantis de 99%
k_1	$4{,}368\times10^{-6}$	0,380	[0,312; 0,501]
k_2	$9{,}623\times10^{-6}$	0,983	[0,911; 0,999]
k_3	$1{,}88\times10^{-5}$	$2{,}40\times10^{-5}$	[$2{,}10\times10^{-5}$; $3{,}0\times10^{-5}$]
k_4	$1{,}074\times10^{-4}$	$1{,}62\times10^{-5}$	[$1{,}24\times10^{-5}$; $2{,}38\times10^{-5}$]
k_5	$2{,}117\times10^{-5}$	0,635	[0,469; 0,845]
k_6	$9{,}0\times10^{-7}$	0,038	[0,028; 0,053]

Os perfis de concentração estimadas das espécies TG, DG, MG e B ao longo do tempo de residência e na saída do microcanal (X=1) são mostrados na Figura 7.6 e a concentração estimada de cada espécie é mostrada na Figura 7.7. Nessas Figuras nota-se uma boa concordância das concentrações das espécies DG, MG e B com as medidas reais, porém as concentrações estimadas das espécies TG não apresentaram uma boa concordância com as medidas.

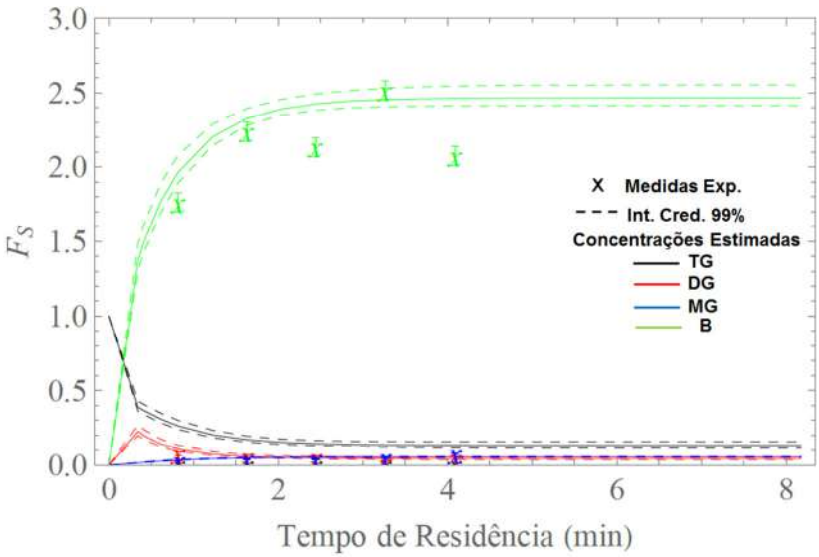


Figura 7.6 – Perfis de concentração das espécie estimadas ao longo do tempo de residência utilizando medidas reais.

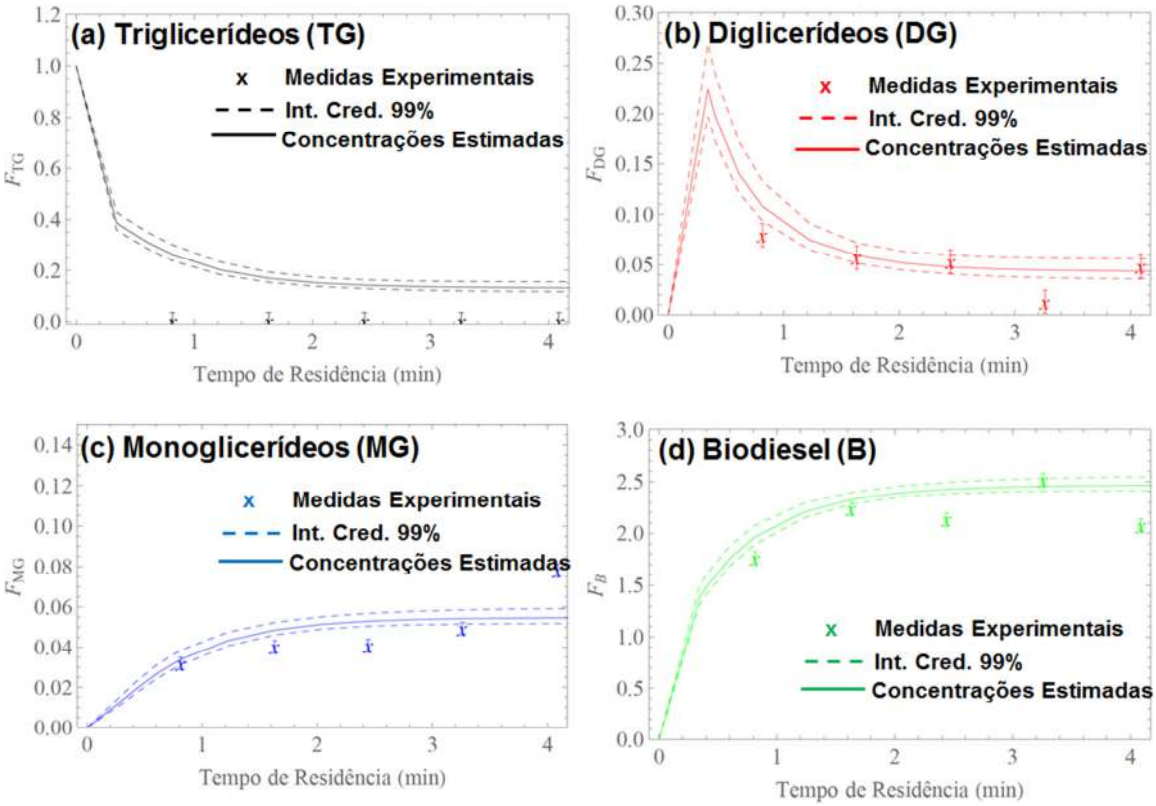


Figura 7.7 – Perfis de concentração estimado para cada espécie ao longo do tempo de residência utilizando medidas reais: (a) Triglicerídeo; (b) Diglicerídeo; (c) Monoglicerídeo; (d) Biodiesel.

A validação das estimativas foi realizada utilizando duas medidas experimentais reais da síntese do biodiesel com a configuração experimental dos casos VALID.1 e VALID.2, apresentados na Tabela 7.1, que são similares aos casos BC 1.1 e BC 1.2 porem a uma temperatura de aproximadamente 47ºC. A medida experimental real da concentração adimensional da espécie biodiesel (mostrada na Tabela 7.3) foi comparada com a concentração adimensional da espécie biodiesel obtida utilizando as médias dos parâmetros estimados (apresentados na Tabela 7.7). A Tabela 7.8 apresenta as medidas experimentais reais da concentração adimensional do biodiesel, a concentração adimensional do biodiesel obtida com as médias dos parâmetros estimados e o desvio percentual entre eles. Através desta Tabela nota-se pequenos valores do erro percentual, o que indica uma excelente estimativa dos parâmetros.

Tabela 7.8 – Medidas experimentais reais da concentração adimensional do biodiesel, a concentração adimensional do biodiesel obtida com as médias dos parâmetros estimados e o erro percentual para a validação das estimativas

Caso	Tempo de Residência (min)	F_B Experimental	F_B Estimado	Desvio Percentual (%)
Caso VALID. 1	0,81	2,639	2,589	1,89
Caso VALID. 2	1,63	2,615	2,589	1,01

CAPÍTULO 8 - **CONCLUSÕES E PROPOSTA DE CONTINUAÇÃO**

O presente trabalho contribuiu tanto no projeto, fabricação e caracterização experimental de um dispositivo microfluidico, destinado à produção de biodiesel na rota etílica, composto de microrreatores acoplados a microtrocadores de calor, para utilização de rejeito térmico de outro processo, como na estimativa das constantes cinéticas presentes na reação de transesterificação através de um modelo matemático simplificado que descreve o fenômeno físico da síntese do biodiesel.

O presente estudo destaca-se pela originalidade no uso combinado de calor rejeitado de outros processos para aumentar a eficiência da síntese do biodiesel, bem como pelo uso de uma rota etílica em contrapartida a rota metílica, mais amplamente empregada mundialmente. Sendo desta forma não somente ambientalmente mais correto, mas talvez principalmente, por estar mais alinhado com o cenário enérgico nacional, que dispõe de uma grande quantidade deste reagente, que por fim não depende das variações do mercado oscilante do petróleo.

Na primeira etapa deste trabalho, um modelo matemático trimensional difusivo-convectico- reativo que descreve o comportamento físico-quimico das espécies envolvidas na síntese de biodiesel, proposto por Pontes *et al.* (2015), foi adotado para descrever o processo da síntese do biodiesel em microrreatores. Esse modelo matemático assume como hipóteses: o escoamento entre os dois fluidos reagente (óleo e álcool) como escoamento bifásico, interno, laminar, estratificado, completamente desenvolvido e com reação química, cujas equações cinéticas foram obtidas assumindo reações de segunda ordem, consecutivas, elementares e reversíveis, e são escritas como termo fonte nas equações de transferência de massa para as espécies.

Neste modelo tridimensional empregou uma formulação de parâmetros concentrados melhorada baseada na Técnica das Equações Integrais Acopladas, CIEA, e o sistema de equações diferenciais parciais não lineares e acopladas foi reduzido a um sistema de equações diferenciais ordinárias não lineares e acopladas. A formulação resultante foi resolvida numericamente com auxilio da rotina NDSolve da plataforma Mathematica v.10.0. Os resultados do modelo matemático simplificado formado por EDO's de primeira ordem foram criticamente comparados com os resultados do modelo matemático trimensional difusivo – convectico - reativo, desenvolvido por Pontes *et al.*, (2015), e obteve-se excelente concordância.

O problema inverso considerado neste trabalho tratou da estimativa dos expoentes das constantes cinéticas presentes na síntese do biodiesel, produzido por meio da mistura de óleo de soja e etanol em um reator contendo microcanais, a partir de medições das concentrações das espécies TG, DG, MG e B. As medidas foram tomadas no final do microcanal, ou seja, em X=1 e obtidas das seguintes formas: a partir do modelo simplificado composto de EDO's e dessa forma provocou o crime inverso com o intuito de realizar a verificação dos códigos computacionais; a partir do modelo tridimensional, não linear e acoplado descrito por Pontes *et al.*, (2015) evitando assim o crime inverso; e a partir de medidas reais tomadas através da produção de biodiesel a temperatura ambiente, razão molar etanol/óleo de 20/1 e concentração de NaOH de 1,5%wt.

A análise de sensibilidade mostrou que apenas um parâmetro, $\overline{k}_6$, não possui dependência linear e na análise da magnitude do determinante da matriz $\mathbf{J}^T\mathbf{J}$ verificou-se que utilizando as medidas de todas as espécies (A, TG, DG, MG, B e GL) as estimativas seriam melhores, porém, durante o processo experimental de obtenção das amostras de biodiesel não é possível obter a informação do glicerol (GL) e do álcool (A), uma vez que, essas espécies são retiradas do produto final da síntese do biodiesel através dos processos de separação e lavagem dos esteres etílicos.

O problema inverso foi resolvido com o método de Markov Chain Monte Carlo, usando uma priori uniforme não informativa. Os resultados obtidos com medidas simuladas a partir do modelo simplicado de EDO's e a partir do modelo tridimensional completo foram capazes de realizar a verificação do código computacional, uma vez que, se conhecia os valores exatos dos parâmetros.

Na primeira etapa experimental deste trabalho, objetivou-se o projeto e fabricação de um dipositivo microfluidico composto apenas por um microrreator destinado à síntese de biodiesel, e na análise das principais variáveis que influência a síntese do biodiesel em microrreatores como a temperatura de reação, a concentração de catalisador, a razão molar e o tempo de residência.

O microrreator desenvolvido na primeira etapa experimental foi fabricado utilizando um procedimento de fabricação e selagem, desenvolvido no contexto do presente estudo, cuja principal vantagem reside em sua simplicidade divida em poucas etapas, ser de baixo custo e não necessitar de altas temperaturas (acima de 500ºC) no processo de selagem.

A fabricação dos microrreatores foi analisada por meio de imagens microscópicas durante o processo de fabricação, e depois dele selado através de análises destrutivas, bem como por testes de visualização para verificar possíveis vazamentos. O biodiesel foi produzido a partir do etanol e do óleo de soja neste microrreator e os efeitos da temperatura de reação, da concentração de catalisador, da razão molar e do tempo de residência foram investigados. A produção de ésteres etílicos foi analisada por meio cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) utilizando o método para quantificação dos EsEAG desenvolvido por Andrade *et al.* (2011). A uma temperatura de reação de 51,9ºC, uma razão molar etanol/óleo de 20/1 e uma concentração de NaOH de 1,5%wt foi alcançada a máxima produção de ésteres etílicos de ácidos graxos no tempo de reação de 2,33 min com valor 93,88%. Uma produção de ésteres etílicos de 92,56% foi alcançada em um tempo de reação menor que 1 minuto (0,776min).

Na segunda etapa deste trabalho, objetivou o projeto e a fabricação de um dispositivo microfluidico destinado à produção de biodiesel composto por múltiplos microrreatores acoplados a microtrocadores de calor e produzido, todo em metal, pela técnica da manufatura aditiva (impressão 3D) de Fusão Seletiva a Laser (FSL). Este dispositivo teve a finalidade de escalonar a produção de biodiesel com uso de microrreatores em paralelo, uma vez que a quantidade de biodiesel produzido por um único microrreator é muito pequena, além possibilitar a utilização de calor rejeitado de algum processo térmico como, por exemplo, motores de combustão interna ou painéis fotovoltaicos/heliotérmicos, a partir dos microtrocadores de calor integrado no mesmo substrato dos microrreatores, o que possibilitou a realização da produção de biodiesel a temperaturas acima da temperatura ambiente, aumentando a eficiência da síntese do biodiesel e deu um caráter inovador ao dispositivo.

A síntese de biodiesel por meio da reação de transesterificação usando óleo de soja, etanol e NaOH como catalisador foram executadas com o objetivo de verificar a eficiência de produção de biodiesel neste dispositivo. A síntese biodiesel foi feita com uma razão molar etanol/óleo de 20/1 e com concentração de catalisador de 1,5%wt. Os efeitos da temperatura de reação e do tempo de residência foram estudados por meio da análise do teor de éster contido nas amostras e analisados via cromatografia gasosa. Os ésteres etílicos de ácido graxo foram analisados em tempos de residência menores que 1 min e a máxima produção de ésteres etílicos alcançada foi de 99,61% com o tempo de residência de 34,9 segundos. Uma estimativa da produção de biodiesel de 1,33L/dia foi estimada para este dispositivo utilizando o tempo de residência de 34,9 segundos.

O dispositivo microfluidico composto por múltiplos microrreatores e microtrocadores de calor permite a produção de biodiesel em baixos tempos de residência de forma escalonada, aumentando quantidade de biodiesel, e, além disso, propicia recuperação de calor rejeitado de outros processos. Diante disso, pode-se estimar uma produção de biodiesel de 66,5 L/dia, utilizando apenas 50 dispositivos

idênticos ao apresentado neste trabalho. Dessa forma, teremos um sistema de produção de biodiesel eficiente, leve e que ocupa pouco espaço, permitindo assim a portabilidade do sistema de produção de biodiesel.

Foi realizada também a síntese biodiesel usando uma razão molar etanol/óleo de 12/1, concentração de catalisador de 0,5%wt e a temperatura ambiente com a finalidade de se obter dados experimentais reais com baixas taxas de conversão de biodiesel, onde, a presença das espécieis intermediárias é mais significativa, e consequentemente aumenta a sensibilidade dos parâmetros e permite assim a estimativa simultânea das constantes cinéticas

Esses resultados obtidos com medidas reais mostraram que o método MCMC juntamente com o modelo simplificado composto de EDO's de 1ª ordem não foram capazes de fornecer estimativas precisas e estáveis para parâmetros desconhecidos com uma informação a priori não informativa. Apesar das estimativas não recuperar as espécie triglicerídeo (TG), o modelo conseguiu descrever o perfil de concentração dessa espécie e espera-se que com mais medidas em tempos de residência inferiores a 1 minuto recupere todos as medidas reais como indicam as estimativas feitas com medidas simuladas.

O presente trabalho abre uma ampla perspectiva de extensão das pesquisas, tanto sob aspectos fundamentais como no bojo de aplicações. Algumas sugestões para continuação deste trabalho são listadas a seguir:

- Otimizar a produção do biodiesel etílico de soja no dispositivo de composto por múltiplos microrreatores acoplados a microtrocadores com a finalidade de obter a maior eficiência da produção de biodiesel em tempos de residência curtos e com baixos consumos dos reagentes. Para tanto, é necessário à realização de novos experimentos diminuindo a razão molar etanol/óleo de soja e a concentração de catalisador.
- Produzir biodiesel a partir de óleo rejeitado.

- Utilizar o rejeito térmico proveniente do resfriamento de células fotovoitáicas;
- Fazer o uso de vários dispositivos compostos por múltiplos microrreatores acoplados a microtrocadores de calor, como apresentado aqui neste trabalho, para obtenção de uma maior produção de biodiesel;
- Vários modelos são propostos para descrever a síntese do biodiesel, dessa forma, é interessante utilizar o método Computação Bayesiana Aproximada (ABC) para seleção dos modelos e estimava das constantes cinéticas da reação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-DHUBABIAN A.A., 2005, *Production of biodiesel from Soybean Oil in a Micro Scale Reactor*. M.Sc. thesis., Oregon State University, Corvallis, OR, USA.

ALI M. Y., “Fabrication of Microfluidic Channel Using Micro End Milling and Micro Electrical Discharge Milling”, **International Journal of Mechanical and Materials Engineering**, V.4, pp.315-322, 2009.

ANDRADE D.F., MAZZEI J.L. e d’AVILA L.A., “Separation of Acylglycerols from Biodiesel by High Performance Liquid Chromatography and Solid-Phase Extraction”, **Rev. Virtual Quim.**, V. 3, no.6, pp. 452-466, 2011.

Barker, A. A., "Monte Carlo Calculation of the Radial Distribution Functions for a Proton-electron Plasma", **Australian Journal of Physics**, V.18, pp.119-133., 1995.

BILLO R.E., OLIVER C.R., CHAROENWAT R., DENNIS B.H., WILSON P.A., PRIEST J.W. e BEARDSLEY H., “A cellular manufacturing process for a full-scale biodiesel microreactor”, **Journal of Manufacturing Systems**, 2014.

BINELI, A.R.R., PERES, A.P.G., BERNARDES, L. F., MUNHOZ, A. L. J., e MACIEL FILHO, R., "Design of Microreactor by Integration of Reverse Engineering and Direct Metal Laser Sintering Process",In : **Proceedings of the 5th International Workshop on Hydrogen and Fuel Cells**, Campinas, SP, Outubro, 2010.

BINELI, A.R.R., PERES, A.P.G., JARDINE, A. L., e MACIEL FILHO, R., "Direct metal Laser Sintering (DMLS): Technology for Design and Construction of Microreactors",In : **Proceedings of the 6th Brazilian Conference on Manufacturing Engineering - COBEF**, Caxias do Sul, RS, Abril, 2011.

BOOCOCK D.G.B., KONAR S.K., MAO V. e SIDI H., “Fast one-phase oil-rich processes for the preparation of vegetable oil methyl esters”, **Biomass. Bioenerg.**, V. 11, pp. 43-50, 1996.

CHAROENWAT R. e DENNIS B.H., “Transesterification of Vegetable Oils with a Continous Flow Capillary Reactor”, In: **Proceedings of the ASME Early Career Technical Conference,** Arlington, TX, April, 2009.

CHEN T. C. and DARLING R. B., “Fundamentals of Laser Ablation of the Materials Used in Microfluidics, Micromachining Techniques for Fabrication of Micro and Nano Structures”, **Mojtaba Kahrizi (Ed.), ISBN: 978-953-307-906-6, InTech, Available from: http://www.intechopen.com/books/ micromachiningtechniques-for-fabrication-of-micro-and-nano-structures/fundamentals-of-laser-ablation-of-the-materials-usedin-microfluiducs**, 2012.

CHEN, K., NAVEIRA- COTTA, C.P., COSTA JUNIOR, J.M. e AZEVEDO, A.B., “Microreactor fabrication by Photolithography and Analysis for Synthesis of Biodiesel”, In: **Proceedings of the 22st Brazilian Congress of Mechanical Engineering,** Ribeirão Preto, SP, November, 2013.

CHEN, K. e NAVEIRA- COTTA, “Theoretical Analyses of the Flow Patterns in the Biodiesel Production”, In: **Proceedings of the 23rd Brazilian Congress of Mechanical Engineering,** Rio de Janeiro, RJ, December, 2015.

COLAÇO, M.J., ORLANDE H.R.B e DULIKRAVICH, G.S, “Inverse and Optimization Problem in Heat Transfer”. **J. of the Braz. Soc. of Mech. Sci. & Eng**., **ABCM**, V. 28, no.1., 2006.

COSTA JUNIOR, J.M., NAVEIRA-COTTA, C.P., e NUNES, J. S., "Fabrication and Experimental Analysis of a Micro-reactor for Biodiesel Production", In: **Proceedings of the 23rd International Congress of Mechanical Engineering**, Rio de Janeiro, RJ, December, 2015.

COTTA, R.M. e MIKHAILOV, M. D., **Heat Conduction: Lumped Analysis Integral Transforms, Symbolic Computation**. New York, John Wiley & Sons. 1997.

DEMIRBAS A., “Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats”, **Energ. Convers. Manage**, V. 49, pp. 125-130, 2008.

DENNIS B.H., JIN W., CHO J. e TIMMONS R.B., “Inverse determination of kinetic rate constants for transesterification of vegetable oils”, **Inverse Problems in Science and Engineering**, V. 16, no. 6, pp. 693-704, 2008.

EHLERS, R.S. (2003), "Introdução a Inferência Bayesiana*",* Departamento de Estatística,Universidade Federal do Paraná.

EHLERS, R.S. (2004), “Métodos Computacionalmente Intensivos em Estatística*",* Departamento de Estatística, Universidade Federal do Paraná.

ENCINAR J.M., GONZÁLEZ J.F. e RODRÍGUEZ-REINARES A., “Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization”, **Fuel Processing Technology**, V. 88, pp. 513-522, 2007.

FALAHATI H. e TREMBLAY A.Y., “The effect of flux and residence time in the production of biodiesel from various feedstocks using a membrane reactor”, **Fuel**, V. 91, no.1, pp. 126-133, 2012.

FARIAS, G. R., 2014.” Projeto de Um Sistema de Múltiplos Microrreatores em Paralelo para Síntese de Biodiesel por Processo Contínuo*”.* Projeto de Graduação, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

GALANTE R.M., 2012, “Modelagem e simulação de um reator tubular contínuo para a produção de biodiesel”. Tese de D.Sc., Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil.

GAMERMAN, D. e LOPES, H. F., "Markov Chain Monte Carlo: Stochastic Simulation for Bayesian Inference", Chapman & Hall/CRC, 2nd edition, 2006.

GUERRIERI D.C. e NAVEIRA-COTTA C. P., “Experimental and Theoretical Analysis of a Microchannel Heat Exchanger for High Concentration Photovoltaic Cells”, In: **Proceedings of the 14th Int. Symp. on Convective Heat and Mass Transfer**, Turkey, 2014.

HADAMARD, J., **Lectures on Cauchy’s Problem in Linear Differential Equations**. New Haven, Yale University Press. 1923.

Hastings, W.K. (1970), "Monte Carlo Sampling Methods using Markov Chains and their Applications", **Biometrika**, V.57, pp.97-109.

HESSEL, V., LOWE, H. e SCHONFELD, F., “Micromixers – a review on passive and active mixing principles”, **Chem. Eng. Sci.**, V. 60, pp. 2479-2501, 2005.

KAIPO, J.P. e SOMERSALO, E. **Computational and Statistical Methods for Inverse Problems**. Berlin, Springer, 2004.

KOBAYASHI J., MORI Y. e KOBAYASHI S., “Multiphase organic synthesis in microchannel reactors”, **Chem. Asian J.**, V. 1, pp. 22-35, 2006.

KRUTH, J.P., “Material incress Manufacturing by Rapid Prototyping Techniques**”. CIRP Annals – Manufacturing Technology***,*** Vol. 40(2), p. 603-614, 1991.

KRUTH, J.P., LEU, M.C., e NAKAGAWA, T., “Progress in Additive Manufacturing an d Progress in Additive Manufacturing and Rapid Prototyping”. **CIRP Annals – Manufacturing Technology***,* Vol. 47(2), p. 525-540, 1998..

KUMAR D., KUMAR G., POONAM e SINGH C.P., “Fast, easy ethanolysis of coconut oil for biodiesel production assisted by ultrasonication”, **Ultrasonics Sonochemistry**, V. 17, pp. 555-559, 2010.

LEE C.Y., CHANG C.L., WANG Y.N. e FU L.M., “Microfluidic mixing: a review”, **Int. J. Mol. Sci.**, V. 12, pp. 3263-3287, 2011.

LEUNG D.Y.C., WU X. e LEUNG M.K.H., “A review on biodiesel production using catalyzed transesterification”, **Applied Energy**, V. 87, pp. 1083-1095, 2010.
COTTA, R.M. e MIKHAILOV, M. D., **Heat Conduction: Lumped Analysis Integral Transforms, Symbolic Computation**. New York, John Wiley & Sons. 1997.

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

LOPES A.C.O., 2008, *Estudo das Variáveis de Processo na Produção e na Purificação do Biodiesel de Soja via Rota Etílica*. Dissertação de M.Sc., Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química/UFAL, Maceió, AL, Brasil.

MA F. e HANNA M.A., “Biodiesel production: a review”, **Bioresource Technology.**, V.70, pp.1-15, 1999.

MARJANOVIĆ A.V., STAMENKOVIĆ O.S., TODOROVIĆ Z.B., LAZIĆ M.L. e VELJKOVIĆ V.B., “Kinetics of the base-catalyzed sunflower oil ethanolysis”, **Fuel**, V. 89, pp.665-671, 2010

MARQUES, S., SOUZA, A. F., e ZANATTA, A. M., “Fusão seletiva a laser para fabricação de peças metálicas com geometrias complexas”. **III Seminário de Tecnologia Inovação e Sustentabilidade - SETIS**, Novembro, 2014.

MARTINEZ ARIAS E.L., MARTINS P.F., MUNHOZ A.L.J., GUTIERREZ-RIVERA L. e MARCIEL FILHO R., “Continuos Synthesis and in Situ Monitoring of Biodiesel Production in Different Microfluidic Devices”, **Ind. & Eng. Chem. Res.**, V. 51, pp. 10755-10767, 2012.

MEHER L.C., SAGAR D.V. e NAIK S.N., “Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review”, **Renewable & Sustainable Energy Reviems.**, V. 10, pp.248-268, 2006.

METROPOLIS, N., ROSENBLUTH, A.W., ROSENBLUTH, M.N., TELLER, A.H., e TELLER, E. "Equations of State Calculations by Fast Computating Machines", **Journal of Chemical Physics**, V. 21, pp.1087-92, (1953).

MIGON, H.S. e GAMERMAN, D., "Statistical Inference: an Integrated Approach", Arnold, London, UK., 1999.

MORAES, D. B., 2015. *Projeto e fabricação de microrreatores para a síntese de biodiesel com aproveitamento de calor rejeitado.* Projeto de Graduação, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

MOSER B.R., “Biodiesel production, properties, and feedstocks”, **In Vitro Cell. Dev. Biol. - Plant.**, V. 45, pp.229-266, 2009.

NAVEIRA- Synthesis: Design, Fabrication, and Characterization”. **Heat Pipe Science and** COTTA, C.P., TOSTADO, C.P., COSTA JR, J.M., e NUNES, J.S., “Microreactors for Biodiesel **Technology: An International Journal**, Vol. 6(3-4), p. 135-153, 2015.

NOUREDDINI H. e ZHU D., “Kinetics of Transesterification of Soybean Oil”, **Journal of the American Oil Chemist’s Society**, V. 74, no.11, pp.1457-1463, 1997.

ORLANDE, H.R.B., COLAÇO, M.J., NAVEIRA-COTTA, C.P., GUIMARÃES, G. e BORGES, V.L., 2011, **PROBLEMAS INVERSOS EM TRANSFERÊNCIA DE CALOR**. SBMAC, São Carlos, SP, Brasil.

ÖZISIK, M. N. e ORLANDE, H.R.B., **INVERSE HEAT TRANSFER: Fundamentals and Application**. New York, Taylor & Francis, 2000.

PENGMEI L., YUAN Z., LIANHUA L., ZHONGMING W. e WEN L., “Biodiesel from different oil using fixed-bed and plug-flow reactors”, **Renew Energy**, V. 35, no.1, pp.283-287, 2010.

Peskun, P.H.. "Optimum Monte Carlo Sampling Using Markov Chain", *Biometrika*, V. 60, pp.607-612. 1973.

PIGHINELLI A.L.M.T., 2010, *Estudo da Extração Mecânica e da Transesterificação Etílica de Óleos Vegetais*. Tese de D.Sc., Faculdade de Engenharia Agrícola/UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.

PONTES P.C., NAVEIRA- COTTA C.P., MACÊDO E.N. e QUARESMA J.N.N., “Integral transforms analysis of three-dimensional mass transfer in the transesterification process in micro-reactors”, In: **Proceedings of the International Symposium on Advances in Computational Heat Transfer - ICHMT,** Piscataway, USA, MAY, 2015.

PONTES, P.C., CHEN, K., NAVEIRA-COTTA, C.P., COSTA JUNIOR, J.M., TOSTADO, C.P., e QUARESMA J.N.N., “Mass Transfer Simulation of Biodiesel Synthesis in Microreactors”. **Computers and Chemical Engineering**., Vol. 93, p. 36-51, 2016.

PONTES, P.C., e NAVEIRA-COTTA, C.P., “Inverse Problem Analysis for Identification of Reaction Kinetics Constants in Microreactors for Biodiesel Synthesis”. **Journal of Physics: Conference Series**., Vol. 745, 032101, 2016.

PONTES, P.C., NAVEIRA-COTTA, C.P., e QUARESMA J.N.N., “Three-dimensional reaction-convection-diffusion analysis with temperature influence for biodiesel synthesis in micro-reactors”. **International Journal of Thermal Sciences**., Vol. 118, p. 1-19, 2017.

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

RICHARD R., THIEBAUD-ROUX S. e PRAT L., “Modelling the kinetics of transesterification reaction of sunflower oil with ethanol in microreactors”, **Chem. Eng. Sci.**, V. 87, pp.258-269, 2013.

SALIC A. e ZELIC B., “Microreactors – Portable factories for biodiesel fuel production”, **Goriva Maziva.**, V. 50, pp. 85-110, 2011.

SANTACESARIA E., DI SERIO M., TESSER R., TURCO R., TORTORELLI M. e RUSSO V., “Biodiesel process intensification in a very simple microchannel device”, **Chemical Engineering and Processing**, V.52, pp. 47-54, 2012.

SANTANA, H.S. e TARANTO O. P., “Simulação numperica da síntese de Biodiesel a partir do óleo de Pinhão Manso em microcanais”, In: **Anais do 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, Florianópolis, SC, Outubro, 2014.

SANTANA, H.S., SILVA JÚNIOR, J.L., e TARANTO O.P., “Numerical simulations of biodiesel synthesis in microchannels with circular obstructions”. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**., Vol. 98, p. 137-146, 2015.

SANTANA, H.S., TORTOLA. D. S., REIS, E. M., SILVA JR, J.L., e TARANTO O.P., “Transesterification reaction of sunflower oil and ethanol for biodiesel synthesis in microchannel reactor: Experimental and simulation studies”. **Chemical Engineering Journal**., Vol. 302, p. 752-762, 2016a.

SANTANA, H.S., TORTOLA. D. S., SILVA JR, J.L., e TARANTO O.P., “Biodiesel synthesis in micromixer with static elements”. **Energy Conversion and Management**., Vol. 141, Pages 28-39, 2016b,

SCHWARZ S., BOROVINSKAYA E.S. e RESCHETILOWSKI W., “Base catalyzed ethanolysis of soybean oil in microreactors: Experiments and kinetic modeling”, **Chem. Eng. Sci.**, V. 104, pp. 610-618, 2013.

SHAABAN W., EL-SHAZLY A.H, ELKADAY M.F., e OHSHIMA, M., “Investigation of Factores Affect Biodiesel Production in Microreactor with T-Mixer”, In: **International Proceedings of Chemical, Biological and Environmental Engineering - IPCBEE,** Vol 88, 2015.

SILVA FILHO J.B, 2010, *Produção de Biodiesel Etílico de Óleos e Gorduras Residuais (OGR) em Reator Químico de Baixo Custo*. Dissertação de M.Sc., Universidade Tecnológica do Paraná, Curitiba, PR, Brasil.

SILVA N.L., RIVERA E.C, BATISTELLA C.B., LIMA D.R., MARCIEL FILHO, R. e MACIEL, M.R.W., “Biodiesel production from vegetable oils: Operational strategies for large scale systems”, In: **Proceedings of the 18th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE18,** 2008.

STAMENKOVIĆ O.S., VELIČKOVIĆ A.V. e VELJKOVIĆ V.B., “The production of biodiesel from vegetable oils by ethan [illegible] Current state and perspectives”, **Fuel**, V.90, pp. 3141-3155, 2011.

SUN J., JU J., JI L., ZHANG L. e XU N., “Synthesis of Biodiesel in Capillary Microreactors”, **Ind. Eng. Chem. Res.**, V. 47, pp. 1398-1403, 2008.

SUN P., WANG B., YAO J., ZHANG L. e XU N., “Fast Synthesis of Biodiesel at High Throughput in Microstructured Reactors”, **Ind. Eng. Chem. Res.**, V. 49, pp. 1259-1264, 2010.

TABELING P., “Introduction to Microfluidics”, Oxford University Press, New York, 2005;

TIPPAYAWONG N., KONGJAREON E., e JOMPAKDEE W., “Ethanolysis of Soybean Oil into Biodiesel: Process Optimization via Central Composite Design”, **Journal of Mechanical Science and Technology**, V. 19, no.10, pp. 1902-1909, 2005.

WEN Z., YU X., TU S.T., YAN J. e DAHLQUIST E., “Intensification of biodiesel synthesis using zigzag micro-channel reactors”, **Bioresource Technology**, V. 100, pp. 3054-3060, 2009.

XIE T., LIXIONG Z. e NANPING X., “Biodiesel synthesis in microreactors”, **Green Process Synth**, V. 1, pp. 61-70, 2012.

YADROITSEV, I.; e SMUROV, I. “Surface morphology in selective laser melting of metal powders”. **Physics Procedia**, V. 12, p. 264 – 270, 2011.

YAZDI, A.A., POPMA, A., WONG, W., NGUYEN, T., PAN, Y., and XU, J., “3D Printing: An Emerging Tool for Novel Microfluidics and Lab-on-a-Chip Applications”. **Microfluidic Nanofluid.**, 20:50, 2016.

YU X., WEN Z., LIN Y., TU S-T., WANG Z. e YAN J., “Intensification of biodiesel synthesis using metal foam reactors”, **Fuel**, V. 89, pp. 3450-3456, 2010.

APÊNDICES

A seguir são apresentadas todas as etapas do cálculo da reformulação do problema de transferência de massa difusivo-convectico-reativo que descreve o comportamento físico-quimico das espécies envolvidas na síntese de biodiesel, utilizando a Técnica das Equações Integrais Acopladas (CIEA).

APÊNDICE A - Técnica das Equações Integrais Acopladas para o Triglicerídeo

As equações para a concentração da espécie triglicerídeo em sua forma adimensional e mostrada nas equações (A.1a-g)

$$U_{TG}(Y,Z)\frac{\partial F_{TG}(X,Y,Z)}{\partial X} = \xi_{TG}\left(\gamma\frac{\partial^2 F_{TG}(X,Y,Z)}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 F_{TG}(X,Y,Z)}{\partial Y^2} + \delta\frac{\partial^2 F_{TG}(X,Z)}{\partial Z^2}\right) + \varsigma\left(-k_1 F_{TG}F_A + k_2 F_{DG}F_B\right) \quad \text{(A.1a)}$$

$$F_{TG}(0,Y,Z) = 1, \quad \text{(A.1b)}$$

$$\left.\frac{\partial F_{TG}}{\partial X}\right|_{X=1} = 0 \quad \text{(A.1c)}$$

$$\left.\frac{\partial F_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=0} = 0 \quad \text{(A.1d)}$$

$$\left.\frac{\partial F_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=1} = 0 \quad \text{(A.1e)}$$

$$\left.\frac{\partial F_{TG}}{\partial Z}\right|_{Z=0} = 0 \quad \text{(A.1f)}$$

$$\left.\frac{\partial F_{TG}}{\partial Z}\right|_{Z=1} = 0 \quad \text{(A.1g)}$$

Considerando que Pontes *et al.* (2015) indica elevados valores para o número de Péclet, dessa forma, o termo da difusão longitudinal foi desprezado, e assim o sistema de equações (A.1a-g) é reduzido as equações (A. 2a-f):

$$U_{TG}(Y,Z)\frac{\partial F_{TG}(X,Y,Z)}{\partial X} = \xi_{TG}\left(\frac{\partial^2 F_{TG}(X,Y,Z)}{\partial Y^2} + \delta\frac{\partial^2 F_{TG}(X,Z)}{\partial Z^2}\right) + \varsigma\left(-k_1 F_{TG}F_A + k_2 F_{DG}F_B\right) \quad \text{(A.2a)}$$

$$F_{TG}(0,Y,Z) = 1, \quad \text{(A.2b)}$$

$$\left.\frac{\partial F_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=0} = 0 \quad \text{(A.2c)}$$

$$\left.\frac{\partial F_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=1} = 0 \quad \text{(A.2d)}$$

$$\left.\frac{\partial F_{TG}}{\partial Z}\right|_{Z=0} = 0 \quad \text{(A.2e)}$$

$$\left.\frac{\partial F_{TG}}{\partial Z}\right|_{Z=1} = 0 \quad \text{(A.2f)}$$

No procedimento de reformulação do problema de transferência de massa difusivo-convectivo aqui abordado, aproximou-se as concentrações das espécies e o fluxo de massa das espécies adimensionais, de forma melhorada, respectivamente, pelas fórmulas de Hermite para integrais $H_{1,1}$ e $H_{0,0}$, primeiro integrando na direção transversal ao escoamento (direção Z).

A concentração média adimensional na direção transversal (Z), $\overline{F}_{TG}$, é dada como:

$$\overline{F}_{TG}(X,Y) \equiv \frac{\int_0^1 U_{TG}(Y,Z)F_{TG}(X,Y,Z)dZ}{\int_0^1 U_{TG}(Y,Z)dZ} \quad \text{(A.3)}$$

Fazendo $\bar{U}_{TG}(Y)=\int_0^1 U_{TG}(Y,Z)dZ$, tem-se a aproximação, $H_{1,1}$ para a concentração das espécies adimensionais dada por:

$$\bar{F}_{TG}(X,Y)\approx\frac{1}{\bar{U}_{TG}(Y)}\left(\frac{1}{2}\left(\cancel{U_{TG}(Y,0)}^{0}F_{TG}(X,Y,0)+\cancel{U_{TG}(Y,1)}^{0}F_{TG}(X,Y,1)\right)+\frac{1}{12}\left(\left.\frac{\partial U_{TG}F_{TG}}{\partial Z}\right|_{Z=0}-\left.\frac{\partial U_{TG}F_{TG}}{\partial Z}\right|_{Z=1}\right)\right)$$

$$\bar{F}_{TG}(X,Y)\approx\frac{1}{12\bar{U}_{TG}(Y)}\left(F_{TG}(X,Y,0)\left.\frac{\partial U_{TG}}{\partial Z}\right|_{Z=0}-F_{TG}(X,Y,1)\left.\frac{\partial U_{TG}F_{TG}}{\partial Z}\right|_{Z=1}\right) \qquad (A.4)$$

Utilizando a aproximação $H_{0,0}$, o fluxo de massa médio na sua forma adimensional na direção transversal pode ser aproximado por:

$$\begin{aligned}\int_0^1\frac{\partial U_{TG}F_{TG}(X,Y,Z)}{\partial Z}dZ &\equiv\left[U_{TG}(Y,1)F_{TG}(X,Y,1)-U_{TG}(Y,0)F_{TG}(X,Y,0)\right]=\\ &=\frac{1}{2}\left(\left.\frac{\partial U_{TG}F_{TG}}{\partial Z}\right|_{Z=0}+\left.\frac{\partial U_{TG}F_{TG}}{\partial Z}\right|_{Z=1}\right)\end{aligned} \qquad (A.5)$$

Da equação (A.5) pode-se definir uma relação para $F_{TG}(X,Y,1)$ e $F_{TG}(X,Y,0)$.

$$\left[\cancel{U_{TG}(Y,1)}^{0}F_{TG}(X,Y,1)-\cancel{U_{TG}(Y,0)}^{0}F_{TG}(X,Y,0)\right]=\frac{1}{2}\left(F_{TG}(X,Y,0)\left.\frac{\partial U_{TG}}{\partial Z}\right|_{Z=0}+F_{TG}(X,Y,1)\left.\frac{\partial U_{TG}}{\partial Z}\right|_{Z=1}\right)$$

$$F_{TG}(X,Y,1)=\frac{-\left.\frac{\partial U_{TG}}{\partial Z}\right|_{Z=0}}{\left.\frac{\partial U_{TG}}{\partial Z}\right|_{Z=1}}F_{TG}(X,Y,0) \qquad (A.6)$$

Substituindo a equação (A.6) na equação (A.4) obtém-se uma expressão para $F_{TG}(X,Y,0)$

$$F_{TG}(X,Y,0) = \frac{6\bar{F}_{TG}\bar{U}_{TG}}{\left.\frac{\partial U_{TG}}{\partial Z}\right|_{Z=0}} \tag{A.7}$$

Substituindo a equação (A.7) na equação (A.6) obtém-se uma expressão para $F_{TG}(X,Y,1)$.

$$F_{TG}(X,Y,1) = \frac{-6\bar{F}_{TG}\bar{U}_{TG}}{\left.\frac{\partial U_{TG}}{\partial Z}\right|_{Z=1}} \tag{A.8}$$

Reformulando o sistema de eqs. (A.2) tomando a média na direção transversal operando-a com $\frac{\int_0^1 (.)\,dZ}{\bar{U}_{TG}}$:

$$\frac{\partial \bar{F}_{TG}(X,Y)}{\partial X} = \frac{\xi_{TG}}{\bar{U}_{TG}}\frac{\partial^2}{\partial Y^2}\left(\int_0^1 F_{TG}(X,Y,Z)dZ\right) + \frac{\xi_{TG}\delta}{\bar{U}_{TG}}\left(\frac{\partial^2}{\partial Z^2}\int_0^1 F_{TG}(X,Y,Z)dZ\right) - \frac{\varsigma k_1}{\bar{U}_{TG}}\int_0^1 F_{TG}(X,Y,Z)F_A(X,Y,Z)dZ +$$
$$+\frac{\varsigma k_2}{\bar{U}_{TG}}\int_0^1 F_{DG}(X,Y,Z)F_B(X,Y,Z)dZ \tag{A.9}$$

Resolvendo as integrais da equação (A.9) pela aproximação, $H_{1,1}$, temos:

$$\text{I)} \rightarrow \int_0^1 F_{TG}(X,Y,Z)dZ = \frac{1}{2}\left(\cancel{F_{TG}(X,Y,0)}^{(A.7)} - \cancel{F_{TG}(X,Y,1)}^{(A.8)}\right) + \frac{1}{12}\left(\cancel{\left.\frac{\partial F_{TG}}{\partial Z}\right|_{Z=0}}^{0} - \cancel{\left.\frac{\partial F_{TG}}{\partial Z}\right|_{Z=1}}^{0}\right)$$

$$\int_0^1 F_{TG}(X,Y,Z)dZ = 3\left(\frac{1}{\left.\frac{\partial U_{TG}}{\partial Z}\right|_{Z=0}} - \frac{1}{\left.\frac{\partial U_{TG}}{\partial Z}\right|_{Z=1}}\right)\bar{U}_{TG}(Y)\bar{F}_{TG}(X,Y)$$

$$\int_0^1 F_{TG}(X,Y,Z)dZ = V(Y)\bar{F}_{TG}(X,Y) \tag{A.10}$$

onde, $V(Y) = 3\bar{U}_{TG}(Y)\left(\dfrac{1}{\left.\dfrac{\partial U_{TG}}{\partial Z}\right|_{Z=0}} - \dfrac{1}{\left.\dfrac{\partial U_{TG}}{\partial Z}\right|_{Z=1}}\right)$ (A.11)

$$II) \rightarrow \int_0^1 \frac{\partial^2 F_{TG}(X,Y,Z)}{\partial Z^2} dZ = \cancel{\left.\frac{\partial F_{TG}}{\partial Z}\right|_{Z=1}}^{\,0} - \cancel{\left.\frac{\partial F_{TG}}{\partial Z}\right|_{Z=0}}^{\,0} = 0 \qquad (A.12)$$

$$III) \rightarrow \int_0^1 F_{TG}(X,Y,Z)F_A(X,Y,Z)dZ = \frac{1}{2}\left(F_{TG}(X,Y,0)F_A(X,Y,0) + F_{TG}(X,Y,1)F_A(X,Y,1)\right) +$$
$$+\frac{1}{12}\left(\cancel{\left.\frac{\partial F_{TG}F_A}{\partial Z}\right|_{Z=0}}^{\,0} - \cancel{\left.\frac{\partial F_{TG}F_A}{\partial Z}\right|_{Z=1}}^{\,0}\right)$$

$F_A(X,Y,0)$ e $F_A(X,Y,1)$ são obtidos de maneira análoga a $F_{TG}(X,Y,0)$ e $F_{TG}(X,Y,1)$, logo, a integral III fica:

$$\int_0^1 F_{TG}(X,Y,Z)F_A(X,Y,Z)dZ = 18\bar{U}_{TG}^2\left(\frac{1}{\left(\left.\frac{\partial U_{TG}}{\partial Z}\right|_{Z=0}\right)^2} - \frac{1}{\left(\left.\frac{\partial U_{TG}}{\partial Z}\right|_{Z=1}\right)^2}\right)\bar{F}_{TG}(X,Y)\bar{F}_A(X,Y)$$

$$\int_0^1 F_{TG}(X,Y,Z)F_A(X,Y,Z)dZ = R(Y)\bar{F}_{TG}(X,Y)\bar{F}_A(X,Y) \qquad (A.13)$$

onde $R(Y) = 18\bar{U}_{TG}^2\left(\dfrac{1}{\left(\left.\dfrac{\partial U_{TG}}{\partial Z}\right|_{Z=0}\right)^2} - \dfrac{1}{\left(\left.\dfrac{\partial U_{TG}}{\partial Z}\right|_{Z=1}\right)^2}\right)$ (A.14)

$$IV) \rightarrow \int_0^1 F_{DG}(X,Y,Z)F_B(X,Y,Z)dZ = \frac{1}{2}\left(F_{DG}(X,Y,0)F_B(X,Y,0) + F_{DG}(X,Y,1)F_B(X,Y,1)\right) +$$
$$+\frac{1}{12}\left(\cancel{\left.\frac{\partial F_{DG}F_B}{\partial Z}\right|_{Z=0}}^{\,0} - \cancel{\left.\frac{\partial F_{DG}F_B}{\partial Z}\right|_{Z=1}}^{\,0}\right)$$

$F_{DG}(X,Y,0)$ e $F_B(X,Y,0)$ são obtidos de maneira análoga a $F_{TG}(X,Y,0)$, enquanto que $F_{DG}(X,Y,1)$ e $F_B(X,Y,1)$ são obtidos de maneira análoga a $F_{TG}(X,Y,1)$. Dessa forma a integral IV fica:

$$\int_0^1 F_{DG}(X,Y,Z)F_B(X,Y,Z)dZ = R(Y)\bar{F}_{DG}(X,Y)\bar{F}_B(X,Y) \tag{A.15}$$

Substituindo as equações (A.10), (A.12), (A.13) e (A.15) na equação (A.9) e tomando a média na direção transversal operando-a com $\dfrac{\int_0^1 (.)\,dZ}{\bar{U}_{TG}}$ nas condições de contornos (A.2b-d), alcança o seguinte sistema:

$$\bar{U}_{TG}(Y)\frac{\partial \bar{F}_{TG}(X,Y)}{\partial X} = \xi_{TG}\left(\frac{\partial^2 V(Y)\bar{F}_{TG}(X,Y)}{\partial Y^2}\right) - \varsigma k_1 R(Y)\bar{F}_{TG}(X,Y)\bar{F}_A(X,Y) + \varsigma k_2 R(Y)\bar{F}_{DG}(X,Y)\bar{F}_B(X,Y) \tag{A.16a}$$

$$\bar{F}_{TG}(0,Y) = 1, \tag{A.16b}$$

$$\left.\frac{\partial \bar{F}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=0} = 0 \tag{A.16c}$$

$$\left.\frac{\partial \bar{F}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=1} = 0 \tag{A.16d}$$

Após realizar a aproximação das concentrações das espécies e o fluxo de massa das espécies adimensionais, na direção transversal ao escoamento (direção Z), é feito em seguida a aproximação das concentrações das espécies e o fluxo de massa das espécies adimensionais, de forma melhorada, respectivamente, pelas fórmulas de Hermite para integrais $H_{1,1}$ e $H_{0,0}$ na direção vertical ao escoamento (direção Y).

A concentração média adimensional na direção vertical (Y), $\bar{\bar{F}}_{TG}$, é dada como:

$$\bar{\bar{F}}_{TG}(X) \equiv \frac{\int_0^1 \bar{U}_{TG}(Y)\bar{F}_{TG}(X,Y)dY}{\int_0^1 \bar{U}_{TG}(Y)dY} \tag{A.17}$$

Fazendo $\bar{\bar{U}}_{TG} = \int_0^1 \bar{U}_{TG}(Y)dY$, tem-se a aproximação, $H_{1,1}$ para a concentração das espécies adimensionais dada por:

$$\bar{\bar{F}}_{TG}(X) \approx \frac{1}{\bar{\bar{U}}_{TG}}\left(\frac{1}{2}\left(\cancel{\bar{U}_{TG}(0)}^{0}\bar{F}_{TG}(X,0) + \bar{U}_{TG}(1)\bar{F}_{TG}(X,1)\right) + \frac{1}{12}\left(\left.\frac{\partial \bar{U}_{TG}\bar{F}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=0} - \left.\frac{\partial \bar{U}_{TG}\bar{F}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=1}\right)\right)$$

$$\bar{\bar{F}}_{TG}(X) \approx \frac{1}{\bar{\bar{U}}_{TG}(Y)}\left(\frac{1}{12}\bar{F}_{TG}(X,0)\left.\frac{\partial \bar{U}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=0} + \left(\frac{\bar{U}_{TG}(1)}{2} - \frac{1}{12}\left.\frac{\partial \bar{U}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=1}\right)F_{TG}(X,1)\right) \tag{A.18}$$

Utilizando a aproximação $H_{0,0}$, o fluxo de massa médio na sua forma adimensional na direção vertical pode ser aproximado por:

$$\begin{aligned}\int_0^1 \frac{\partial \bar{U}_{TG}\bar{F}_{TG}(X,Y)}{\partial Y}dY &\equiv \left[\bar{U}_{TG}(1)\bar{F}_{TG}(X,1) - \bar{U}_{TG}(0)\bar{F}_{TG}(X,0)\right] = \\ &= \frac{1}{2}\left(\left.\frac{\partial \bar{U}_{TG}\bar{F}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=0} + \left.\frac{\partial \bar{U}_{TG}\bar{F}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=1}\right)\end{aligned} \tag{A.19}$$

Da equação (A.19) pode-se definir uma relação para $F_{TG}(X, 1)$ e $F_{TG}(X, 0)$.

$$\left[\bar{U}_{TG}(1)\bar{F}_{TG}(X,1) - \cancel{\bar{U}_{TG}(0)}^{0}\bar{F}_{TG}(X,0)\right] = \frac{1}{2}\left(\bar{F}_{TG}(X,0)\left.\frac{\partial \bar{U}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=0} + \bar{F}_{TG}(X,1)\left.\frac{\partial \bar{U}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=1}\right)$$

$$\bar{U}_{TG}(1)\bar{F}_{TG}(X,1) = \frac{1}{2}\left(\bar{F}_{TG}(X,0)\left.\frac{\partial \bar{U}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=0} + \bar{F}_{TG}(X,1)\left.\frac{\partial \bar{U}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=1}\right)$$

$$\bar{F}_{TG}(X,0) = \frac{\left(2\bar{U}_{TG}(1) - \left.\frac{\partial \bar{U}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=1}\right)}{\left.\frac{\partial \bar{U}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=0}} \bar{F}_{TG}(X,1)$$

$$\bar{F}_{TG}(X,0) = G1 \cdot \bar{F}_{TG}(X,1) \tag{A.20}$$

$$\text{onde } G1 = \frac{\left(2\bar{U}_{TG}(1) - \left.\frac{\partial \bar{U}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=1}\right)}{\left.\frac{\partial \bar{U}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=0}} \tag{A.21}$$

Substituindo a equação (A.20) na equação (A.18) obtém-se uma expressão para $\bar{F}_{TG}(X,1)$.

$$\bar{F}_{TG}(X,1) = \frac{\bar{\bar{F}}_{TG}\bar{\bar{U}}_{TG}}{\frac{2\bar{U}_{TG}(1)}{3} - \frac{1}{6}\left.\frac{\partial \bar{U}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=1}}$$

$$\bar{F}_{TG}(X,1) = H1 \cdot \bar{\bar{F}}_{TG} \tag{A.22}$$

$$\text{onde } H1 = \frac{\bar{\bar{U}}_{TG}}{\frac{2\bar{U}_{TG}(1)}{3} - \frac{1}{6}\left.\frac{\partial \bar{U}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=1}} \tag{A.23}$$

Substituindo a equação (A.22) na equação (A.20) obtém-se uma expressão para $\bar{F}_{TG}(X,0)$.

$$\bar{F}_{TG}(X,0) = G1 \cdot H1 \cdot \bar{\bar{F}}_{TG} \tag{A.24}$$

Reformulando o sistema de eqs. (A.16) tomando a média na direção vertical operando-a com $\dfrac{\int_0^1 (.)\,dY}{\bar{\bar{U}}_{TG}}$:

$$\frac{\partial \bar{\bar{F}}_{TG}(X)}{\partial X} = \frac{\xi_{TG}}{\bar{\bar{U}}_{TG}}\left(\int_0^1 \frac{\partial^2}{\partial Y^2} V(Y)\bar{F}_{TG}(X,Y)dY\right) - \frac{\varsigma k_1}{\bar{\bar{U}}_{TG}}\int_0^1 R(Y)\bar{F}_{TG}(X,Y)\bar{F}_A(X,Y)dY + \\ + \frac{\varsigma k_2}{\bar{\bar{U}}_{TG}}\int_0^1 R(Y)\bar{F}_{DG}(X,Y)\bar{F}_B(X,Y,Z)dY \tag{A.25}$$

Resolvendo as integrais da equação (A.25) pela aproximação, $H_{1,1}$, temos:

$$\text{I)} \rightarrow \int_0^1 \frac{\partial^2}{\partial Y^2} V(Y)\bar{F}_{TG}(X,Y)dY = \left.\frac{\partial V\bar{F}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=1} - \left.\frac{\partial V\bar{F}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=0} = 0 \tag{A.26}$$

A integral I assume o valor zero devido V ser um valor constante e devido às condições de contorno (A.16c) e (A.16d).

$$\text{II)} \rightarrow \int_0^1 R(Y)\bar{F}_{TG}(X,Y)\bar{F}_A(X,Y)dY = M\bar{\bar{F}}_{TG}(X)\bar{\bar{F}}_A(X) + N\bar{\bar{F}}_{TG}(X) \tag{A.27}$$

onde
$$M = \frac{-3\bar{\bar{U}}_{TG}^2\left(R(1)\left(\left.\frac{\partial \bar{U}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=0}\right)^2 + 6R(0)\bar{U}_{TG}(1)\left(\left.\frac{\partial \bar{U}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=1} + 2\bar{U}_{TG}(1)\right)\right)}{\left(\left.\frac{\partial \bar{U}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=0}\right)^2 \bar{U}_{TG}(1)\left(\left.\frac{\partial \bar{U}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=1} - 4\bar{U}_{TG}(1)\right)} \tag{A.28}$$

$$N = \frac{-F_{A_0}\bar{\bar{U}}_{TG}\left(12R(0)\left(\bar{U}_{TG}(1)\right)^2\left(\left.\frac{\partial \bar{U}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=1} - 2\bar{U}_{TG}(1)\right) + R(1)\left(\left.\frac{\partial \bar{U}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=0}\right)^2\left(\left.\frac{\partial \bar{U}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=1} + 2\bar{U}_{TG}(1)\right)\right)}{2\left(\left.\frac{\partial \bar{U}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=0}\right)^2 \bar{U}_{TG}(1)\left(\left.\frac{\partial \bar{U}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=1} - 4\bar{U}_{TG}(1)\right)} \tag{A.29}$$

$$\text{III)} \rightarrow \int_0^1 R(Y)\bar{F}_{DG}(X,Y)\bar{F}_B(X,Y)dY = O\bar{\bar{F}}_{DG}(X)\bar{\bar{F}}_B(X,Y) \tag{A.30}$$

onde $$O = \frac{18\bar{\bar{U}}_{TG}^{2}\left(R(1)\left(\left.\frac{\partial \bar{U}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=0}\right)^{2} + R(0)\left(\left.\frac{\partial \bar{U}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=1} - 2\bar{U}_{TG}(1)\right)^{2}\right)}{\left(\left.\frac{\partial \bar{U}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=0}\right)^{2}\left(\left.\frac{\partial \bar{U}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=1} - 4\bar{U}_{TG}(1)\right)^{2}} \tag{A.31}$$

Substituindo as equações (A.26), (A.27), (A.30) e (A.31) na equação (A.25) e tomando a média na direção transversal operando-a com $\frac{\int_0^1 (.)\,dY}{\bar{\bar{U}}_{TG}}$ na condição de contorno (A.16b), alcança o seguinte sistema:

$$\frac{\partial \bar{\bar{F}}_{TG}(X)}{\partial X} = \frac{\varsigma}{\bar{\bar{U}}_{TG}}\left(-k_1\left(M\bar{\bar{F}}_{TG}\bar{F}_A + N\bar{\bar{F}}_{TG}\right) + k_2 O\bar{\bar{F}}_{DG}\bar{\bar{F}}_B\right) \tag{A.32a}$$

$$\bar{\bar{F}}_{TG}(0) = 1 \tag{A.32b}$$

APÊNDICE B - Técnica das Equações Integrais Acopladas para o Álcool

As equações para a concentração da espécie álcool em sua forma adimensional e mostrada nas equações (B.1a-g)

$$U_{TG}(Y,Z)\frac{\partial F_A(X,Y,Z)}{\partial X}=\xi_A\left(\gamma\frac{\partial^2 F_A(X,Y,Z)}{\partial X^2}+\frac{\partial^2 F_A(X,Y,Z)}{\partial Y^2}+\delta\frac{\partial^2 F_A(X,Z)}{\partial Z^2}\right)+\varsigma\begin{pmatrix}(-k_1F_{TG}-k_3F_{DG}-k_5F_{MG})F_A+\\+(k_2F_{DG}+k_4F_{MG}+k_6F_{GL})F_B\end{pmatrix} \quad \text{(B.1a)}$$

$$F_A(0,Y,Z)=0 \quad \text{(B.1b)}$$

$$\left.\frac{\partial F_A}{\partial X}\right|_{X=1}=0 \quad \text{(B.1c)}$$

$$\left.\frac{\partial F_A}{\partial Y}\right|_{Y=0}=0 \quad \text{(B.1d)}$$

$$F_A(X,1,Z)=F_{A_0} \quad \text{(B.1e)}$$

$$\left.\frac{\partial F_A}{\partial Z}\right|_{Z=0}=0 \quad \text{(B.1f)}$$

$$\left.\frac{\partial F_A}{\partial Z}\right|_{Z=1}=0 \quad \text{(B.1g)}$$

Considerando que Pontes *et al*. (2015) indica elevados valores para o número de Péclet, dessa forma, o termo da difusão longitudinal foi desprezado, e assim o sistema de equações (B.1a-g) é reduzido as equações (B. 2a-f):

$$U_{TG}(Y,Z)\frac{\partial F_A(X,Y,Z)}{\partial X}=\xi_A\left(\frac{\partial^2 F_A(X,Y,Z)}{\partial Y^2}+\delta\frac{\partial^2 F_A(X,Z)}{\partial Z^2}\right)+\varsigma\begin{pmatrix}(-k_1F_{TG}-k_3F_{DG}-k_5F_{MG})F_A+\\+(k_2F_{DG}+k_4F_{MG}+k_6F_{GL})F_B\end{pmatrix} \quad \text{(B.2a)}$$

$$F_A(0,Y,Z)=0 \quad \text{(B.2b)}$$

$$\left.\frac{\partial F_A}{\partial Y}\right|_{Y=0} = 0 \tag{B.2c}$$

$$F_A(X,1,Z) = F_{A_0} \tag{B.2d}$$

$$\left.\frac{\partial F_A}{\partial Z}\right|_{Z=0} = 0 \tag{B.2e}$$

$$\left.\frac{\partial F_A}{\partial Z}\right|_{Z=1} = 0 \tag{B.2f}$$

O procedimento de reformulação do problema tomando a média na direção transversal (Z) para espécie álcool (A) é feito de forma análoga ao realizado para espécie TG. Assim, o sistema de equações (B.2a-f) é reformulado e obtem o sistema de equações (B.3a-d).

$$\begin{aligned}\bar{U}_{TG}(Y)\frac{\partial \bar{F}_A(X,Y)}{\partial X} &= \xi_A\left(\frac{\partial^2 V(Y)\bar{F}_A(X,Y)}{\partial Y^2}\right) - \varsigma k_1 R(Y)\bar{F}_{TG}(X,Y)\bar{F}_A(X,Y) - \varsigma k_3 R(Y)\bar{F}_{DG}(X,Y)\bar{F}_A(X,Y) + \\ &-\varsigma k_5 R(Y)\bar{F}_{MG}(X,Y)\bar{F}_A(X,Y) + \varsigma k_2 R(Y)\bar{F}_{DG}(X,Y)\bar{F}_B(X,Y) + \varsigma k_4 R(Y)\bar{F}_{MG}(X,Y)\bar{F}_B(X,Y) + \\ &+\varsigma k_6 R(Y)\bar{F}_{GL}(X,Y)\bar{F}_B(X,Y)\end{aligned} \tag{B.3a}$$

$$\bar{F}_A(0,Y) = 0 \tag{B.3b}$$

$$\left.\frac{\partial \bar{F}_A}{\partial Y}\right|_{Y=0} = 0 \tag{B.3c}$$

$$\bar{F}_A(X,1) = F_{A_0} \tag{B.3d}$$

Após realizar a aproximação das concentrações das espécies e o fluxo de massa das espécies adimensionais, na direção transversal ao escoamento (direção Z), é feito em seguida a aproximação das concentrações das espécies e o fluxo de massa das espécies adimensionais na direção vertical ao escoamento (direção Y).

A concentração média adimensional na direção vertical (Y), $\bar{\bar{F}}_A$, é dada como:

$$\bar{\bar{F}}_A(X) \equiv \frac{\int_0^1 \bar{U}_{TG}(Y)\bar{F}_A(X,Y)dY}{\int_0^1 \bar{U}_{TG}(Y)dY} \tag{B.4}$$

Fazendo $\bar{\bar{U}}_{TG} = \int_0^1 \bar{U}_{TG}(Y)dY$, tem-se a aproximação, $H_{1,1}$ para a concentração das espécies adimensionais dada por:

$$\bar{\bar{F}}_A(X) \approx \frac{1}{\bar{\bar{U}}_{TG}}\left(\frac{1}{2}\left(\cancel{\bar{U}_{TG}(0)}^{0}\bar{F}_A(X,0) + \bar{U}_{TG}(1)\cancel{\bar{F}_A(X,1)}^{F_{A_0}}\right) + \frac{1}{12}\left(\left.\frac{\partial \bar{U}_{TG}\bar{F}_A}{\partial Y}\right|_{Y=0} - \left.\frac{\partial \bar{U}_{TG}\bar{F}_A}{\partial Y}\right|_{Y=1}\right)\right)$$

$$\bar{\bar{F}}_A(X) \approx \frac{1}{\bar{\bar{U}}_{TG}(Y)}\left(\left(\frac{\bar{U}_{TG}(1)}{2} - \frac{1}{12}\left.\frac{\partial \bar{U}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=1}\right)F_{A_0} + \frac{1}{12}\bar{F}_A(X,0)\left.\frac{\partial \bar{U}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=0} - \frac{1}{12}\bar{U}_{TG}(1)\left.\frac{\partial F_A}{\partial Y}\right|_{Y=1}\right) \tag{B.5}$$

Utilizando a aproximação $H_{0,0}$, o fluxo de massa médio na sua forma adimensional na direção vertical pode ser aproximado por:

$$\begin{aligned}\int_0^1 \frac{\partial \bar{U}_{TG}\bar{F}_A(X,Y)}{\partial Y}dY &\equiv \left[\bar{U}_{TG}(1)\cancel{\bar{F}_{TG}(X,1)}^{F_{A_0}} - \cancel{\bar{U}_{TG}(0)}^{0}\bar{F}_{TG}(X,0)\right] = \\ &= \frac{1}{2}\left(\left.\frac{\partial \bar{U}_{TG}\bar{F}_A}{\partial Y}\right|_{Y=0} + \left.\frac{\partial \bar{U}_{TG}\bar{F}_A}{\partial Y}\right|_{Y=1}\right)\end{aligned} \tag{B.6}$$

Da equação (B.6) pode-se definir uma relação para $F_A(X, 0)$ e $\left.\frac{\partial \bar{F}_A}{\partial Y}\right|_{Y=1}$.

$$\bar{F}_A(X,0) = \frac{-\bar{U}_{TG}(1)\left.\frac{\partial \bar{F}_A}{\partial Y}\right|_{Y=1} + \left(2\bar{U}_{TG}(1) - \left.\frac{\partial \bar{U}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=1}\right)F_{A_0}}{\left.\frac{\partial \bar{U}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=0}} \tag{B.7}$$

Substituindo a equação (B.7) na equação (B.5) obtém-se uma expressão para $\left.\frac{\partial \overline{\overline{F}}_A}{\partial Y}\right|_{Y=1}$.

$$\left.\frac{\partial \overline{\overline{F}}_A}{\partial Y}\right|_{Y=1} = -\frac{6\overline{\overline{U}}_{TG}}{\overline{U}_{TG}(1)}\overline{\overline{F}}_A + \left(4 - \frac{1}{\overline{U}_{TG}(1)}\left.\frac{\partial \overline{U}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=1}\right)F_{A_0} \tag{B.8}$$

Reformulando o sistema de eqs. (B.3) tomando a média na direção vertical operando-a com $\frac{\int_0^1 (.)\,dY}{\overline{\overline{U}}_{TG}}$:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \overline{\overline{F}}_A(X)}{\partial X} &= \frac{\xi_A}{\overline{\overline{U}}_{TG}}\left(\int_0^1 \frac{\partial^2}{\partial Y^2} V(Y)\overline{F}_A(X,Y)dY\right) - \frac{\varsigma k_1}{\overline{\overline{U}}_{TG}}\int_0^1 R(Y)\overline{F}_{TG}(X,Y)\overline{F}_A(X,Y)dY - \frac{\varsigma k_3}{\overline{\overline{U}}_{TG}}\int_0^1 R(Y)\overline{F}_{DG}(X,Y)\overline{F}_A(X,Y)dY + \\ &- \frac{\varsigma k_5}{\overline{\overline{U}}_{TG}}\int_0^1 R(Y)\overline{F}_{MG}(X,Y)\overline{F}_A(X,Y)dY + \frac{\varsigma k_2}{\overline{\overline{U}}_{TG}}\int_0^1 R(Y)\overline{F}_{DG}(X,Y)\overline{F}_B(X,Y,Z)dY + \frac{\varsigma k_4}{\overline{\overline{U}}_{TG}}\int_0^1 R(Y)\overline{F}_{MG}(X,Y)\overline{F}_B(X,Y,Z)dY + \\ &+ \frac{\varsigma k_6}{\overline{\overline{U}}_{TG}}\int_0^1 R(Y)\overline{F}_{GL}(X,Y)\overline{F}_B(X,Y,Z)dY\end{aligned} \tag{B.9}$$

Resolvendo as integrais da equação (B.9), temos:

$$\text{I)} \rightarrow \int_0^1 \frac{\partial^2}{\partial Y^2} V(Y)\overline{F}_A(X,Y)dY = P^*\overline{\overline{F}}_A + Q^* \tag{B.10}$$

$$\text{onde } P^* = \frac{-6V(1)\overline{\overline{U}}_{TG}}{\overline{U}_{TG}(1)} \text{ e } Q^* = V(1)F_{A_0}\left(4 - \frac{1}{\overline{U}_{TG}(1)}\left.\frac{\partial \overline{U}_{TG}}{\partial Y}\right|_{Y=1}\right) \tag{B.11}$$

$$\text{II)} \rightarrow \int_0^1 R(Y)\overline{F}_{TG}(X,Y)\overline{F}_A(X,Y)dY = M\overline{\overline{F}}_{TG}(X)\overline{\overline{F}}_A(X) + N\overline{\overline{F}}_{TG}(X)$$

(B.12)

$$\text{III)} \rightarrow \int_0^1 R(Y)\overline{F}_{DG}(X,Y)\overline{F}_A(X,Y)dY = M\overline{\overline{F}}_{DG}(X)\overline{\overline{F}}_A(X) + N\overline{\overline{F}}_{DG}(X) \tag{B.13}$$

$$\text{IV)} \rightarrow \int_0^1 R(Y)\overline{F}_{MG}(X,Y)\overline{F}_A(X,Y)dY = M\overline{\overline{F}}_{MG}(X)\overline{\overline{F}}_A(X) + N\overline{\overline{F}}_{MG}(X) \tag{B.14}$$

$$V) \rightarrow \int_0^1 R(Y)\bar{F}_{DG}(X,Y)\bar{F}_B(X,Y)dY = O\bar{\bar{F}}_{DG}(X)\bar{\bar{F}}_B(X) \tag{B.15}$$

$$VI) \rightarrow \int_0^1 R(Y)\bar{F}_{MG}(X,Y)\bar{F}_B(X,Y)dY = O\bar{\bar{F}}_{MG}(X)\bar{\bar{F}}_B(X) \tag{B.16}$$

$$VII) \rightarrow \int_0^1 R(Y)\bar{F}_{GL}(X,Y)\bar{F}_B(X,Y)dY = O\bar{\bar{F}}_{GL}(X)\bar{\bar{F}}_B(X) \tag{B.17}$$

Substituindo as equações (B10 a B17) na equação (B.9) e tomando a média na direção transversal operando-a com $\frac{\int_0^1 (.)\,dY}{\bar{\bar{U}}_{TG}}$ na condição de contorno (B.3b), alcança o seguinte sistema:

$$\frac{\partial \bar{\bar{F}}_A(X)}{\partial X} = \frac{\xi_A}{\bar{\bar{U}}_{TG}} P^* \bar{\bar{F}}_A + \frac{\xi_A}{\bar{\bar{U}}_{TG}} Q^* + \frac{\varsigma}{\bar{\bar{U}}_{TG}} \left[\begin{array}{l} \left(-k_1\bar{\bar{F}}_{TG} - k_3\bar{\bar{F}}_{DG} - k_5\bar{\bar{F}}_{MG}\right) M\bar{\bar{F}}_A + \left(-k_1\bar{\bar{F}}_{TG} - k_3\bar{\bar{F}}_{DG} - k_5\bar{\bar{F}}_{MG}\right) N + \\ + \left(k_2\bar{\bar{F}}_{DG} + k_4\bar{\bar{F}}_{MG} + k_6\bar{\bar{F}}_{GL}\right) O\bar{\bar{F}}_B \end{array} \right] \tag{B.18a}$$

$$\bar{\bar{F}}_A(0) = 0 \tag{B.18b}$$

APÊNDICE C - Técnica das Equações Integrais Acopladas para as espécies DG, MG, GL e B

O procedimento de reformulação do problema para as espécies DG, MG, GL e B foi feito de forma análoga ao realizado para espécie TG, uma vez que essas espécies possuem as mesmas condições de contorno na direção transversal ao escoamento (direção Z) e na direção transversal ao escoamento (direção Y).

Analogamente ao procedimento de reformulação do problema para a espécie TG, os problemas para espécies DG, MG, GL e B são reformulados através da CIEA e obtêm-se, respectivamente, os sistemas de equações descritas pelas equações (C.1a,b), (C.2a,b), (C.3a,b) e (C.4a,b).

$$\frac{\partial \bar{\bar{F}}_{DG}(X)}{\partial X} = \frac{\varsigma}{\bar{\bar{U}}_{TG}}\left[\left(k_1\bar{\bar{F}}_{TG} - k_3\bar{\bar{F}}_{DG}\right)M\bar{\bar{F}}_A + \left(k_1\bar{\bar{F}}_{TG} - k_3\bar{\bar{F}}_{DG}\right)N + \left(-k_2\bar{\bar{F}}_{DG} + k_4\bar{\bar{F}}_{MG}\right)O\bar{\bar{F}}_B\right] \quad \text{(C.1a)}$$

$$\bar{\bar{F}}_{DG}(0) = 0 \quad \text{(C.1b)}$$

$$\frac{\partial \bar{\bar{F}}_{MG}(X)}{\partial X} = \frac{\varsigma}{\bar{\bar{U}}_{TG}}\left[\left(k_3\bar{\bar{F}}_{DG} - k_5\bar{\bar{F}}_{MG}\right)M\bar{\bar{F}}_A + \left(k_3\bar{\bar{F}}_{DG} - k_5\bar{\bar{F}}_{MG}\right)N + \left(-k_4\bar{\bar{F}}_{MG} + k_6\bar{\bar{F}}_{GL}\right)O\bar{\bar{F}}_B\right] \quad \text{(C.2a)}$$

$$\bar{\bar{F}}_{MG}(0) = 0 \quad \text{(C.2b)}$$

$$\frac{\partial \bar{\bar{F}}_{GL}(X)}{\partial X} = \frac{\varsigma}{\bar{\bar{U}}_{TG}}\left[k_5M\bar{\bar{F}}_{MG}\bar{\bar{F}}_A + k_5\bar{\bar{F}}_{MG}N - k_6O\bar{\bar{F}}_{GL}\bar{\bar{F}}_B\right] \quad \text{(C.3a)}$$

$$\bar{\bar{F}}_{GL}(0) = 0 \quad \text{(C.3b)}$$

$$\frac{\partial \overline{\overline{F}}_B(X)}{\partial X} = \frac{\varsigma}{\overline{\overline{U}}_{TG}} \left[\begin{array}{l} \left(k_1 \overline{\overline{F}}_{TG} + k_3 \overline{\overline{F}}_{DG} + k_5 \overline{\overline{F}}_{MG}\right) M \overline{\overline{F}}_A + \left(k_1 \overline{\overline{F}}_{TG} + k_3 \overline{\overline{F}}_{DG} + k_5 \overline{\overline{F}}_{MG}\right) N + \\ + \left(-k_2 \overline{\overline{F}}_{DG} - k_4 \overline{\overline{F}}_{MG} - k_6 \overline{\overline{F}}_{GL}\right) O \overline{\overline{F}}_B \end{array} \right] \tag{C.4a}$$

$$\overline{\overline{F}}_B(0) = 0 \tag{C.4b}$$