



Universidade Federal de Campina Grande
Centro de Ciências e Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

AMANDA SANTANA PEITER

**ESTUDO EXPERIMENTAL, SIMULAÇÃO E MODELAGEM DO EFEITO DE
AGITAÇÃO E MISTURA NO PROCESSO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE
SOJA (*Glycine max*) METÁLICO E ETÍLICO**

Campina Grande – PB

2017

AMANDA SANTANA PEITER

**ESTUDO EXPERIMENTAL, SIMULAÇÃO E MODELAGEM DO EFEITO DE
AGITAÇÃO E MISTURA NO PROCESSO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE
SOJA (*Glycine max*) METÍLICO E ETÍLICO**

Tese apresentada à Universidade Federal de
Campina Grande, como requisito para a
obtenção do Título de Doutora em Engenharia
Química.

Orientadores: Prof. Dr. Antônio Carlos
Brandão

Prof. Dr. José Jailson Nicacio Alves

Campina Grande – PB

2017

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

- P378e Peiter, Amanda Santana.
Estudo experimental, simulação e modelagem do efeito da agitação e mistura no processo da produção de biodiesel de soja (*Glycine max*) metílico e etílico / Amanda Santana Peiter. – Campina Grande, 2017.
115 f. : il. color.
- Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2017.
"Orientação: Prof. Dr. Antônio Carlos Brandão, Prof. Dr. José Jailson Nicacio Alves".
Referências.
1. Transesterificação. 2. Cinética. 3. Fluidodinâmica Computacional. I. Brandão, Antônio Carlos. II. Alves, José Jailson Nicacio. III. Título.

CDU 662.756.3(043)


Amanda Santana Peiter


**ESTUDO EXPERIMENTAL, SIMULAÇÃO E MODELAGEM DO EFEITO DE
AGITAÇÃO E MISTURA NO PROCESSO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE
SOJA (*Glycine max*) METÍLICO E ETÍLICO**

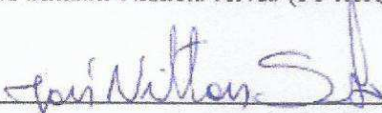
Tese apresentada à Universidade Federal de
Campina Grande, como requisito para a
obtenção do Título de Doutora em Engenharia
Química.

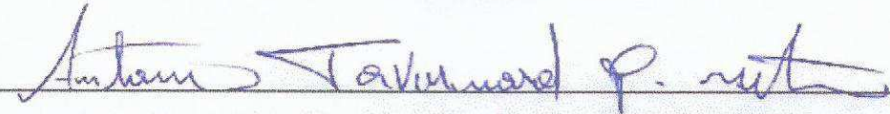
Aprovada em: Campina Grande, 15 de setembro de 2017.


BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Antônio Carlos Brandão de Araújo (PPGEQ/UFCG – Orientador)


Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves (PPGEQ/UFCG – Orientador)


Prof. Dr. José Nilton Silva (PPGEQ /UFCG)


Prof. Dr. Antônio Tavernard Pereira Neto (PPGEQ/UFCG)


Prof. Dr. Sidinei Kleber da Silva (UFCG)


Prof. Dr. João Inácio Soletti (UFAL)

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vontade e determinação de seguir em frente.

A Universidade Federal de Campina Grande, corpo docente de engenharia química, direção e administração, que deram todo suporte necessário para o andamento do doutorado.

Aos meus orientadores, professor Brandão e professor Jailson, pelo suporte e orientação.

Ao professor João Inácio, por todo suporte, ajuda, amizade e paciência.

Aos professores Luiz Marinho, Sandra Helena, Lucas Meili e Dayana Gusmão, pelas sugestões que contribuíram para o bom andamento deste trabalho.

Aos laboratórios LASSOP e LABEN, em especial a Karla, Wedja, Igor, Filipe e Christian, pelo suporte e ajuda para realização de experimentos e análises.

Ao Victor Gabriel, que com toda sua inteligência, esteve sempre disposto a ajudar.

Aos amigos engenheiros João Correia, Lívia, Pollyana, Luana, Bárbara, Rafaela, Wedja, Viviane, Vito, e em especial à amiga Juliana por tornarem a engenharia mais interessante e agradável.

Aos amigos de trabalho Nathalia, Alex, Francisco, Fabrício e em especial à amiga Patrícia, que sempre deram apoio e incentivo.

A minha família, em especial aos meus pais, irmãos e meu filho, que sempre acreditaram que tudo daria certo.

As unidades de ensino de Santana do Ipanema/UFAL e CECA/UFAL e seus professores, que concordaram com meu afastamento para andamento do trabalho.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão deste trabalho.

À UFAL pelo apoio financeiro.

RESUMO

O consumo de combustíveis derivados do petróleo aumenta a cada ano, o que resulta no aumento da poluição atmosférica. Devido a isso a economia mundial necessita de fontes alternativas de energia. O biodiesel existe como alternativa ao diesel. Biodiesel pode ser obtido a partir da reação de transesterificação, na qual os triglicerídeos presentes nos óleos vegetais ou gorduras animais reagem com álcool de cadeia curta na presença de um catalisador para obter os ésteres de ácidos graxos. Neste trabalho foi encontrada a cinética da reação de transesterificação de óleo de soja com metanol e com etanol, na presença de hidróxido de sódio, para produzir biodiesel. Para o biodiesel metílico a cinética foi de primeira ordem e para o etílico a cinética foi de segunda ordem. Esses dados da cinética foram utilizados para fazer simulações das reações. A técnica de fluidodinâmica computacional CFD permite um estudo profundo e detalhado, inclusive análises de campos de velocidade e pressão, sem a necessidade de técnicas experimentais avançadas de análise ou custos financeiros para montagem de planta piloto. Essa técnica é desenvolvida principalmente em pacotes comerciais como o Ansys, que oferece diversas interfaces gráficas e modelos. Neste trabalho foi criada a geometria e a malha para o tanque com os diferentes impelidores e inseridas as condições da reação para encontrar os resultados. O modelo utilizado foi o de turbulência $k-\epsilon$, a cinética foi considerada de primeira ordem para o metanol e de segunda ordem para o etanol e o sistema considerado monofásico e multicomponente. A simulação para o etanol não se mostrou satisfatória, pois as frações mássicas simuladas não tiveram o comportamento semelhante ao experimental. Já para as reações com metanol, as frações mássicas obtidas pela simulação ficaram bem próximas as encontradas experimentalmente, mostrando que a simulação foi satisfatória.

Palavras Chaves: Transesterificação. Cinética. Fluidodinâmica Computacional.

ABSTRACT

The consumption of fuels derived from petroleum increases every year, resulting in increased air pollution. Because of this the world economy needs alternative sources of energy. Biodiesel exists as an alternative to diesel. Biodiesel can be obtained from the transesterification reaction in which the triglycerides present in vegetable oils or animal fats react with short chain alcohol in the presence of a catalyst to obtain the fatty acid esters. In this work the kinetics of the reaction of transesterification of soybean oil with methanol and with ethanol in the presence of sodium hydroxide to produce biodiesel was found. For the methyl biodiesel the kinetics was of first order and for the ethyl the kinetics was of second order. These kinetic data were used to simulate the reactions. The CFD computational fluid dynamics technique allows in-depth and detailed study, including velocity and pressure field analyzes, without the need for advanced experimental analysis techniques or financial costs for pilot plant assembly. This technique is mainly developed in commercial packages such as Ansys, which offers several graphical interfaces and models. In this work the geometry and the mesh were created for the tank with the different impellers and the conditions of the reaction were inserted to find the results. The k- ϵ turbulence model was used, kinetics was considered first-order for methanol and second-order for ethanol and the system considered single-phase and multicomponent. The simulation for the ethanol was not satisfactory, since the simulated mass fractions did not have the behavior similar to the experimental one. As for the reactions with methanol, the mass fractions obtained by the simulation were very close to those found experimentally, showing that the simulation was satisfactory.

Keywords: Transesterification. Kinetics. Computational Fluid Dynamics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3. 1 - Matérias-primas para produção de biodiesel no Brasil.....	22
Figura 3. 2 - Transesterificação de triglicerídeos, onde R_1 , R_2 e R_3 representam as cadeias carbônicas dos ácidos graxos e R a cadeia carbônica do álcool reagente	25
Figura 3. 3 - Reação de transesterificação em etapas, onde R_1 , R_2 e R_3 representam as cadeias carbônicas dos ácidos graxos e R a cadeia carbônica do álcool reagente	25
Figura 3. 4 - Tipos de agitadores: hélice à esquerda, pás ao meio, turbina à direita.....	28
Figura 3. 5 - a)Escoamento tipo axial e b) escoamento tipo radial	28
Figura 3. 6 - Fluxograma do processo típico da análise de CFD.....	34
Figura 3. 7 - Fluxograma do Ansys	35
Figura 4. 1 - Unidade para viscosidade	42
Figura 4. 2 - Impelidor tipo turbina a esquerda e tipo pás a direita.....	46
Figura 4. 3 - Unidade para produção de biodiesel	47
Figura 4. 4 - Separação de fases	48
Figura 4. 5 - Cromatógrafo	48
Figura 4. 6 - Impelidor tipo pás inclinadas	51
Figura 4. 7 - Impelidor tipo turbina	52
Figura 4. 8 - Tanque com impelidor tipo pás inclinadas e com chicana	53
Figura 4. 9 - Tanque com impelidor tipo turbina e com chicana.....	53
Figura 4. 10 - Tanque com impelidor tipo turbina e sem chicana	53
Figura 4. 11 - Malha M1/M3 - (a) hexaedros (b) pirâmides (c) tetraedros (d) prismas	55
Figura 4. 12 - Malha M2/M4 - (a) pirâmides (b) tetraedros (c) prismas	57
Figura 4. 13 - Malha E1 - (a) hexaedros (b) pirâmides (c) tetraedros (d) prismas	58
Figura 5. 1 - Gráfico dos rendimentos para as corridas experimentais	64
Figura 5. 2 - Gráfico dos efeitos principais e das interações entre as variáveis	65
Figura 5. 3 - Gráfico dos rendimentos para as corridas experimentais	67
Figura 5. 4 - Gráfico dos efeitos principais e das interações entre as variáveis	68
Figura 5. 5 - Rendimento ao longo do tempo para as reações com metanol	70
Figura 5. 6 - Efeitos para reações com metanol	70
Figura 5. 7 - Ajuste de primeira ordem para a reação M1	73
Figura 5. 8 - Ajuste de primeira ordem para a reação M2.....	73
Figura 5. 9 - Ajuste de primeira ordem para a reação M3.....	74

Figura 5. 10 - Ajuste de primeira ordem para a reação M4.....	74
Figura 5. 11 - Frações mássicas experimentais e ajustadas pela cinética para a reação M1	76
Figura 5. 12 - Frações mássicas experimentais e ajustadas pela cinética para a reação M2	76
Figura 5. 13 - Frações mássicas experimentais e ajustadas pela cinética para a reação M3	77
Figura 5. 14 - Frações mássicas experimentais e ajustadas pela cinética para a reação M4	77
Figura 5. 15 - Rendimento ao longo do tempo para as reações com etanol	80
Figura 5. 16 - Efeitos para reação com etanol	80
Figura 5. 17 - Ajuste de segunda ordem para a reação E1	84
Figura 5. 18 - Ajuste de segunda ordem para a reação E2	84
Figura 5. 19 - Ajuste de segunda ordem para a reação E3	84
Figura 5. 20 - Ajuste de segunda ordem para a reação E4	85
Figura 5. 21 - Frações mássicas experimentais e ajustadas pela cinética para a reação E1	86
Figura 5. 22 - Frações mássicas experimentais e ajustadas pela cinética para a reação E2	87
Figura 5. 23 - Frações mássicas experimentais e ajustadas pela cinética para a reação E3	87
Figura 5. 24 - Frações mássicas experimentais e ajustadas pela cinética para a reação E4	88
Figura 5. 25 - Convergência dos resíduos das frações mássicas dos componentes da reação M1.....	89
Figura 5. 26 - Convergência dos resíduos de massa e momento para reação M1	89
Figura 5. 27 - Convergência dos resíduos de turbulência para reação M1	90
Figura 5. 28 - Comparação das frações mássicas experimental e do CFX para a reação M1 ..	90
Figura 5. 29 - Convergência dos resíduos das frações mássicas dos componentes da reação M2.....	91
Figura 5. 30 - Convergência dos resíduos de massa e momento para a reação M2	91
Figura 5. 31 - Convergência dos resíduos de turbulência para a reação M2.....	91
Figura 5. 32 - Comparação das frações mássicas experimental e do CFX para a reação M2 ..	92
Figura 5. 33 - Convergência dos resíduos das frações mássicas dos componentes da reação M3.....	92
Figura 5. 34 - Convergência dos resíduos de massa e momento para a reação M3	93
Figura 5. 35 - Convergência dos resíduos de turbulência para a reação M3	93
Figura 5. 36 - Comparação das frações mássicas experimental e o CFX para a reação M3	94
Figura 5. 37 - Convergência dos resíduos das frações mássicas para a reação M4.....	94
Figura 5. 38 - Convergência dos resíduos de massa e momento para a reação M4	95
Figura 5. 39 - Convergência dos resíduos de turbulência para a reação M4.....	95
Figura 5. 40 - Comparação das frações mássicas experimental e do CFX para a reação M4 ..	96

Figura 5. 41 - Condição inicial experimental	96
Figura 5. 42 - Condição inicial para a reação M1	97
Figura 5. 43 - Condição inicial para a reação M2	97
Figura 5. 44 - Condição inicial para a reação M3	98
Figura 5. 45 - Condição inicial para a reação M4	98
Figura 5. 46 - Distribuição de pressão para a reação M1	99
Figura 5. 47 - Distribuição de pressão para a reação M2	100
Figura 5. 48 - Distribuição de pressão para a reação M3	101
Figura 5. 49 - Distribuição de pressão para a reação M4	101
Figura 5. 50 - Campo de velocidade para a reação M1	102
Figura 5. 51 - Campo de velocidade para a reação M2	103
Figura 5. 52 - Campo de velocidade para a reação M3	103
Figura 5. 53 - Campo de velocidade para a reação M4	104
Figura 5. 54 - Comparação das frações mássicas experimental e do CFX para a reação E1 .	105
Figura 5. 55 - Comparação das frações mássicas experimental e do CFX para a reação E2 .	105
Figura 5. 56 - Comparação das frações mássicas experimental e do CFX para a reação E3 .	106
Figura 5. 57 - Comparação das frações mássicas experimental e do CFX para a reação E4 .	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 3. 1 - Composição de ácidos graxos para o óleo de soja	23
Tabela 3. 2 - Características de alguns impelidores	27
Tabela 4. 1 - Especificações dos reagentes utilizados	41
Tabela 4. 2 - Níveis dos parâmetros utilizados no planejamento fatorial completo.....	46
Tabela 4. 3 - Planejamento completo 2^3	46
Tabela 4. 4 - Níveis dos parâmetros utilizados no planejamento fatorial completo para produção de biodiesel metílico de soja.....	49
Tabela 4. 5 - Planejamento para produção de biodiesel metílico de soja.....	50
Tabela 4. 6 - Níveis dos parâmetros utilizados no planejamento fatorial completo para produção de biodiesel etílico de soja.....	50
Tabela 4. 7 - Planejamento para produção de biodiesel etílico de soja.....	50
Tabela 4. 8 - Dimensões dos impelidores tipo pás inclinadas e tipo turbina.....	52
Tabela 4. 9 - Medidas do tanque	54
Tabela 4. 10 - Número de elementos das malhas	55
Tabela 5. 1 - Propriedades físico - químicas do óleo de soja	60
Tabela 5. 2 - Propriedades físico-químicas para o biodiesel de soja.....	61
Tabela 5. 3 - Propriedades físico-químicas para o biodiesel de soja.....	61
Tabela 5. 4 - Propriedades para biodiesel óleo e álcool	62
Tabela 5. 5 - Rendimentos obtidos nas corridas experimentais	63
Tabela 5. 6 - Rendimentos médios nas corridas experimentais.....	63
Tabela 5. 7 - Rendimentos obtidos nas corridas experimentais	66
Tabela 5. 8 - Rendimentos médios nas corridas experimentais.....	66
Tabela 5. 9 - Rendimentos das reações com metanol.....	69
Tabela 5. 10 - Dados de frações mássicas para a reação M1.....	71
Tabela 5. 11 - Dados de frações mássicas para a reação M2.....	71
Tabela 5. 12 - Dados de frações mássicas para a reação M3.....	72
Tabela 5. 13 - Dados de frações mássicas para a reação M4.....	72
Tabela 5. 14 - Resultados do ajuste cinético para metanol.....	74
Tabela 5. 15 - Condições experimentais e rendimentos para as reações com etanol	79
Tabela 5. 16 - Dados de frações mássicas para a reação E1	81
Tabela 5. 17 - Dados de frações mássicas para a reação E2.....	81

Tabela 5. 18 - Dados de frações mássicas para a reação E3.....	82
Tabela 5. 19 - Dados de frações mássicas para a reação E4.....	82
Tabela 5. 20 - Dados de massa e volume para as reações com etanol.....	83
Tabela 5. 21 - Resultados do ajuste cinético para etanol.....	85
Tabela 5. 22 - Comparação dos rendimentos experimentais e simulados	104

LISTA DE SÍMBOLOS

μ = viscosidade dinâmica

a = ordem da reação em relação ao reagente A

A_s = soma das áreas dos picos referentes aos ésteres contidos na amostra

$A_{\text{tricapilina}}$ = área do pico referente ao padrão interno

b = ordem da reação em relação ao reagente B

C_A = concentração do reagente A

C_B = concentração do reagente B

f = fator da solução

f = fator de resposta

F = função de combinação

g = aceleração da gravidade

I.A. = índice de acidez

I.S. = índice de saponificação

$J_{i,i}$ = componente i do fluxo de difusão da espécie química i na mistura

k = constante cinética

K = constante do viscosímetro

k_A = velocidade específica da reação

m = massa

M = molaridade do hidróxido de sódio

m_i = fração mássica

MM = massa molar

n = ordem global da reação

n_a = número de mols do álcool

n_{ai} = número de mols inicial do álcool

n_b = número de mols do biodiesel

n_{bi} = número de mols inicial do biodiesel

n_g = número de mols de glicerina

n_{gi} = número de mols inicial de glicerina

n_o = número de mols de óleo

n_{oi} = número de mols inicial de óleo

$-r_A$ = velocidade de consumo do componente A

R_i = taxa em que a espécie i é consumida ou produzida

S_i = termo fonte geral para espécie i

t = tempo

U = velocidade

V = volume

x = coordenada cartesiana

x_a = fração mássica do álcool

x_b = fração mássica do biodiesel

x_g = fração mássica da glicerina

x_o = fração mássica do óleo de soja

x_{oi} = fração mássica de óleo inicial

ρ = densidade da fase continua

ν = viscosidade

LISTA DE SIGLAS

ANVISA = agência nacional de vigilância sanitária

ASTM = american society for testing and materials

BXX = percentual de biodiesel onde a sigla XX representa a percentagem em V/V do biodiesel puro à mistura com diesel

CAD = computer aided design

CFD = fluidodinâmica computacional

CO = monóxido de carbono

CO₂ = dióxido de carbono

E1 = reação com etanol sem chicana e 30 °C

E2 = reação com etanol com chicana e 30 °C

E3 = reação com etanol sem chicana e 60 °C

E4 = reação com etanol com chicana e 60 °C

EDM = eddy dissipation model

H₂SO₄ = ácido sulfúrico

HCl = ácido clorídrico

KOH = hidróxido de potássio

k-ε = k-epsilon

k-ω = k-omega

LASSOP = laboratório de sistemas de separação e otimização de processos

M1 = reação com metanol com 0,5% de catalisador e impelidor tipo pás

M2 = reação com metanol com 0,5% de catalisador e impelidor tipo turbina

M3 = reação com metanol com 1% de catalisador e impelidor tipo pás

M4 = reação com metanol com 1% de catalisador e impelidor turbina

MDF = método das diferenças finitas

MEF = método dos elementos finitos

MFR = multiple frames of reference

MVF = método dos volumes finitos

NaOH = hidróxido de potássio

NO_x = óxidos de nitrogênio

R = cadeia carbônica do álcool reagente

R₁ = cadeia carbônica dos ácidos graxos

R_2 = cadeia carbônica dos ácidos graxos

R^2 = coeficiente de correlação

R_3 = cadeia carbônica dos ácidos graxos

RFR = rotating frames of reference

RMSE = root mean square error

SFR = single frame of reference

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	17
2 OBJETIVO	19
2.1 Objetivo geral	19
2.2 Objetivo específico	19
3 REVISÃO DA LITERATURA	20
3.1 Produção de biodiesel.....	21
3.2 Agitação e mistura	26
3.3 Cinética.....	28
3.4 Fluidodinâmica computacional	31
3.5 Modelagem matemática.....	33
3.5.1 Modelagem da geometria	35
3.5.2 Modelos de malha.....	36
3.5.3 Modelos para resolução do problema.....	37
4 METODOLOGIA.....	41
4.1 Caracterização do óleo, do biodiesel metílico e etílico de soja e da mistura de álcool e catalisador.....	42
4.1.1 Viscosidade.....	42
4.1.2 Densidade	43
4.1.3 Índice de acidez	43
4.1.4 Índice de saponificação	44
4.1.5 Ponto de congelamento.....	45
4.2 Obtenção do biodiesel de soja	45
4.3 Obtenção da cinética da reação de transesterificação.....	49
4.4 Modelagem	51
5 RESULTADOS	60
5.1 Caracterização do óleo, do biodiesel metílico e do biodiesel etílico de soja.....	60
5.1.1 Caracterização do óleo de soja	60
5.1.2 Caracterização do biodiesel metílico de soja.....	61
5.1.3 Caracterização do biodiesel etílico de soja.....	61
5.1.4 Caracterização para simulação no Ansys	62
5.2 Obtenção do biodiesel	62
5.2.1 Obtenção do biodiesel metílico de soja.....	62

5.2.2 Obtenção do biodiesel etílico de soja	65
5.3 Cinética da transesterificação do biodiesel.....	68
5.3.1 Cinética da transesterificação do biodiesel metílico de soja	68
5.3.2 Cinética da transesterificação do biodiesel etílico de soja	78
5.4 Simulação	88
5.4.1 Metanol.....	88
5.4.2 Etanol.....	104
6 CONCLUSÃO.....	107
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110

1 INTRODUÇÃO

Petróleo e seus derivados ainda são a maior fonte de energia consumida no mundo. A possível escassez dos combustíveis fósseis leva à necessidade do desenvolvimento de energias provenientes de fontes renováveis. Para substituição do óleo diesel em motores de ignição por compressão, os óleos vegetais são uma alternativa, mas o óleo vegetal tem uma alta viscosidade e quando aplicado diretamente no motor causa danos e tem uma combustão incompleta. Buscando diminuir a viscosidade dos óleos vegetais, a modificação de óleos e gorduras para produção de combustíveis alternativos cada vez é mais estudada. A maneira mais utilizada para essa modificação é a transesterificação com etanol ou metanol para produção de biodiesel (TRETIN, 2010).

O biodiesel tem um bom potencial como um combustível alternativo ao diesel. O número de cetano, conteúdo energético e viscosidade são semelhantes às do diesel de petróleo. A reação de transesterificação ocorre com triglicerídeo e álcool de cadeia curta, utilizando ácido ou hidróxido como catalisador, para produzir ésteres e glicerol (DARNOKO, CHERYAN, 2000).

O rendimento e pureza do biodiesel produzido são influenciados por algumas condições, como a pureza do reagente, o tempo da reação, a temperatura, o tipo de catalisador, a concentração do catalisador e a razão molar de óleo:álcool. O rendimento e as propriedades do biodiesel produzido dependem também do óleo vegetal ou gordura animal utilizado como matéria-prima (AHIEKPOR, KUWORNOO, 2010).

A matéria-prima para a produção de biodiesel deve cumprir dois requisitos principais: baixos custos de produção e escala de produção. A disponibilidade de matéria-prima para a produção biodiesel depende do clima regional, localizações geográficas, as condições locais do solo e práticas agrícolas (ATABANI et al., 2012).

Dentre as oleaginosas já investigadas destaca-se a soja que não apresenta limitações técnicas e possui área de cultivo para suportar um programa de biodiesel para a formação de blends com diesel convencional (MA, HANNA, 1999).

Em processos industriais é utilizada agitação mecânica na transesterificação. A agitação leva a um melhor contato entre as fases, aumentando as taxas de reação e o rendimento em biodiesel. O estudo da agitação é importante para otimização do processo, pois este é influenciado pelo projeto de reator, tipo de impelidor utilizado, presença de chicana, velocidade de agitação e operação (POLEY, 2014).

A Fluidodinâmica Computacional CFD (*Computational Fluid Dynamics - CFD*) ajuda a estimar o comportamento local dentro do tanque de mistura. CFD é a denominação conferida ao grupo de técnicas matemáticas, numéricas e computacionais usadas para obter, visualizar e interpretar soluções computacionais para as equações de conservação, de grandezas físicas de interesse em um dado escoamento (FONTES, GUIMARÃES, 2005).

A modelagem de CFD tem sido aplicada aos processos de produção de biodiesel para avançar na compreensão dos processos físicos e químicos que ocorrem. As investigações sobre a reação de transesterificação mostraram que ela transita de uma mistura líquida bifásica (óleo e álcool) para outra mistura bifásica (biodiesel e glicerol) por meio de uma emulsão pseudo-monofásica. A taxa de reação é afetada pela cinética química, transferência de massa e solubilidade do componente (BOER, BAHRI, 2015).

Nesta tese foi estudado o processo reacional da produção de biodiesel de soja, visando novas concepções de reatores. O estudo objetiva verificar o efeito das variáveis de projeto presentes em um reator, mais especificamente, o efeito do tipo de impelidores, da agitação e da chicana. O parâmetro de avaliação é o rendimento em biodiesel determinado por cromatografia gasosa. Foi feita também uma simulação no CFX usando a geometria do tanque usado nos experimentos e inserindo as condições da reação para encontrar os resultados.

2 OBJETIVO

Os objetivos dessa tese de doutorado são:

2.1 Objetivo geral

Estudo do processo de agitação e mistura em uma unidade reacional para produção de biodiesel de soja metílico e etílico.

2.2 Objetivo específico

- Obtenção de dados experimentais de produção de biodiesel de soja em uma unidade piloto de transesterificação alcalina;
- Estudo da viabilidade técnica e econômica para a produção de biodiesel observando o tipo de impelidor, a presença de chicana e a velocidade de agitação;
- Estimação do comportamento local dentro de um tanque de mistura utilizando técnicas de Fluidodinâmica computacional, CFD (*Computational Fluid Dynamics*).
- Modelagem e simulação dos tanques de misturas;
- Comparar os resultados das simulações CFD com resultados do processo de transesterificação obtidos experimentalmente;
- Predizer o rendimento do processo de transesterificação em tanques com agitação mecânica sob diferentes condições operacionais.

3 REVISÃO DA LITERATURA

A demanda mundial por energia cresce rapidamente devido ao uso de combustíveis. Por causa do limite dos reservatórios de petróleo e pelos impactos ambientais causados pelo setor de transportes, os pesquisadores estão buscando combustíveis alternativos (SHAHID, JAMAL, 2008). Os biocombustíveis são produzidos a partir da biomassa e podem ser utilizados como combustíveis em veículos de transporte, colaborando com o desenvolvimento no sentido de uma mobilidade sustentável com o envolvimento dos setores agrícola, energético e automotivo (KONDILI, KALDELLIS, 2007).

O biodiesel é um combustível alternativo atraente, devido às suas características físico-químicas que se assemelham muito ao diesel convencional do petróleo, permitindo que ele seja usado com modificações mínimas ou inexistentes nos motores a diesel. O uso de biodiesel como combustível tem um mercado que cresce cada vez mais rápido. Isso se deve à contribuição do biodiesel para o meio ambiente, que diminui os níveis de poluição ambiental, principalmente nos grandes centros urbanos (FERRARI, OLIVEIRA, SCABIO, 2005; ISMAIL et al., 2013).

A introdução do biodiesel aumenta a participação de fontes limpas e renováveis na matriz energética do Brasil, somando-se principalmente à hidroeletricidade e ao álcool. Além das vantagens econômicas e ambientais, há o aspecto social, de fundamental importância, sobretudo em se considerando a possibilidade de conciliar sinergicamente todas essas potencialidades. De fato, o cultivo de matérias-primas e a produção industrial de biodiesel, ou seja, a cadeia produtiva do biodiesel tem grande potencial de geração de empregos, promovendo, dessa forma, a inclusão social, especialmente quando se considera o amplo potencial produtivo da agricultura familiar (MME, 2017).

Sabe-se que biodiesel puro ou blends de biodiesel reduzem as emissões de material particulado, hidrocarbonetos e monóxido de carbono (CO) na corrente de escape, enquanto os seus efeitos sobre os óxidos de nitrogênio (NOx) permanecem incertos (ISMAIL et al., 2013). O biodiesel demonstra algumas outras vantagens, como a não toxicidade, alto índice de octano e baixa viscosidade, o que o torna uma alternativa promissora e economicamente viável aos combustíveis fósseis comuns (NIKSERESHT et al., 2017).

A *National Soy diesel Development Board* (atual National Biodiesel Board) introduziu o nome Biodiesel nos Estados Unidos em 1992 e foi também a pioneira na comercialização de biodiesel nos Estados Unidos (SINGH, SINGH, 2010).

A nomenclatura a qual se refere ao percentual de biodiesel é denominada de BXX, onde a sigla XX representa a percentagem em V/V do biodiesel puro à mistura com diesel. B100 é a denominação do biodiesel em seu estado puro (MONTEIRO et al., 2008).

No Brasil, a mistura de biodiesel ao diesel fóssil teve início em 2004, em caráter experimental e, entre 2005 e 2007, a comercialização no teor de 2% era voluntária. Em janeiro de 2008, entrou em vigor a mistura legalmente obrigatória de 2% (B2), em todo o território nacional. Esse percentual foi sucessivamente ampliado e atualmente a Lei nº 13.263/2016 que alterou a Lei nº 13.033/2014 determinou a proporção de biodiesel no diesel, em volume, de 8% (B8) a partir março de 2017. A mesma lei ainda determina a adição de 9% (B9) até março de 2018 e de 10% (B10) até março de 2019 (BRASIL, 2016).

Os óleos vegetais podem ser utilizados como combustível, mas sua utilização direta em motores é problemática. Devido a alta viscosidade e baixa volatilidade, eles não queimam completamente e formam depósitos nos injetores de combustível do motor (FERELLA et al., 2010).

3.1 Produção de biodiesel

Para minimizar os problemas causados pelo uso direto do óleo no motor e reduzir a viscosidade é feita a conversão de óleo bruto para a forma de éster (FERELLA et al., 2010).

Transesterificação é a maneira mais usada para produzir biodiesel. A transesterificação é a conversão de triglicerídeos a ésteres de ácidos graxos e glicerina, através da reação com álcool de peso molecular baixo tais como metanol e etanol na presença de catalisador (ATADASHI et al., 2013; MOTASEMI, ANI, 2012).

As culturas oleaginosas são o principal pilar para a produção de biodiesel. É muito importante escolher a matéria-prima adequada para a produção de biodiesel, já que a matéria-prima por si só custa 75% do custo de produção de biodiesel. Atualmente, até 350 culturas oleaginosas foram identificadas em todo o mundo para a produção de biodiesel, que é classificada como óleo comestível e óleo não comestível. Além do óleo de colheitas, microalgas, óleos de cozinha usados e gorduras animais também são usados para a produção de biodiesel (MAHMUDUL et al., 2017).

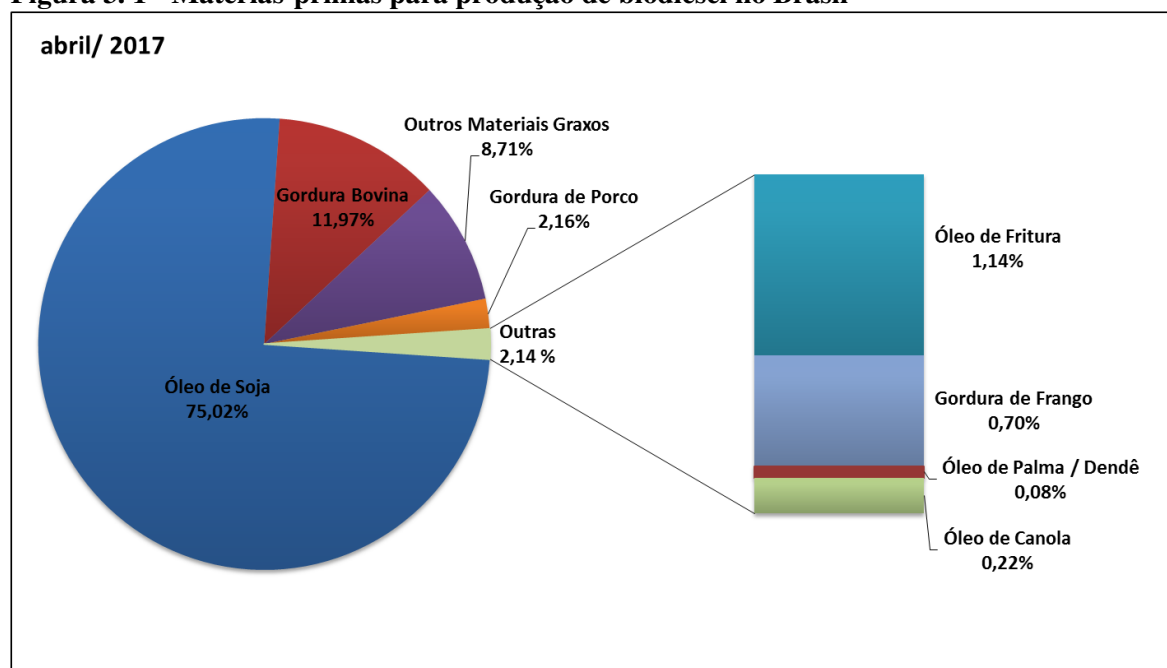
Diferentes países têm diferentes potenciais matérias-primas de biodiesel. Por exemplo, a colza é a principal fonte de biodiesel na Europa, enquanto o óleo de soja é a fonte mais comum de produção de biodiesel nos EUA, Argentina e Brasil. Enquanto isso, a Malásia e a Indonésia produziram biodiesel principalmente a partir de óleo de palma. A porcentagem de

teor de óleo e o rendimento são os principais fatores para considerar qualquer fonte de produção de biodiesel (MAHMUDUL et al., 2017).

O Brasil tem uma grande diversidade e produtividade de grãos que podem ser utilizados na fabricação de óleos vegetais (soja, mamona, dendê, algodão, canola, amendoim e outras), apresentando uma grande abertura para uma alternativa energética, no caso da substituição do diesel por biocombustíveis. No Nordeste Brasileiro, podem ser cultivadas algumas oleaginosas como: mamona, amendoim, gergelim, babaçu e outras (LOPES, 2008).

A soja é a matéria-prima mais utilizada no Brasil para produção de biodiesel, seguida da gordura bovina. A Figura 3.1 apresenta o perfil nacional de matérias-primas consumidas para produção de biodiesel em abril de 2017.

Figura 3.1 - Matérias-primas para produção de biodiesel no Brasil



Fonte: ANP (2017)

A soja é produzida em larga escala por ser uma planta de ótimo cultivo no Brasil, mas o grão de soja apresenta um teor de óleo entre 18%-20%, o que comparado com outras oleaginosas, tal como mamona, dendê e girassol que apresentam entre 30%-15% de teor de óleo, é uma produtividade baixa. No entanto, a cultura da soja exige um menor investimento inicial e o seu retorno é mais imediato (DALL'AGNOL, 2007).

Algumas vantagens do uso da soja são: a soja tem uma cadeia produtiva bem estruturada; é um cultivo tradicional e adaptado para produzir com igual eficiência em todo o território nacional; oferece rápido retorno do investimento: ciclo de 4 a 5 meses; pode ser

armazenada por longos períodos, aguardando a melhor oportunidade para comercialização; o biodiesel feito com óleo de soja não apresenta qualquer restrição para consumo em climas quentes ou frios, embora sua instabilidade oxidativa e seu alto índice de iodo inibam sua comercialização na Europa; é um dos óleos mais baratos; seu óleo pode ser utilizado tanto para o consumo humano, quanto para produzir biodiesel ou para usos na indústria química (DALL'AGNOL, 2007).

A Tabela 3.1 apresenta a composição em ácidos graxos para o óleo de soja segundo a ANVISA (BRASIL, 1999). Os ácidos graxos presentes em maiores quantidades são aqueles que possuem 18 átomos de carbono em sua cadeia seguidos daqueles que possuem 16 átomos de carbono.

Tabela 3. 1 - Composição de ácidos graxos para o óleo de soja

Ácido Graxo	Nomenclatura	g/100g
C < 14	-	< 0,1
C 14:0	Mirístico	< 0,5
C 16:0	Palmítico	7,0 - 14,0
C 16:1	Palmitoléico	< 0,5
C 18:0	Estearico	1,4 - 5,5
C 18:1	Oleico	19,0 - 30,0
C 18:2	Linoleico	44,0 - 62,0
C 18:3	Linolênico	4,0 - 11,0
C 20:0	Araquídico	< 1,0
C 20:1	Eicosenóico	< 1,0
C 22:0	Behênico	< 0,5

Fonte: ANVISA (BRASIL, 1999)

O número e o tamanho da cadeia refletem no ponto de fusão dos óleos; quanto maior o número de insaturações, menor o ponto de fusão, e quanto maior a massa molar, maior é o ponto de fusão. Os óleos vegetais que possuem ácidos graxos com muitas insaturações são líquidos a temperatura ambiente (20°C). No entanto, cadeias que contém pouca ou nenhuma insaturação apresentam maior ponto de fusão, caracterizando-as como sólidas a temperatura ambiente (ALVES, 2010). Quanto maior o tamanho da cadeia do éster e o grau de saturação, maior a viscosidade (MACHADO, 2010).

A reação de transesterificação sofre os efeitos das variações causadas pelo tipo de álcool, pelas proporções necessárias de álcool, por diferentes catalisadores, pela quantidade de

catalisador, pela agitação da mistura, pela temperatura e pelo tempo de duração da reação (STAMENKOVIC et al., 2007).

Pelo fato da reação de transesterificação ser reversível, é utilizado álcool em excesso para favorecer a formação de biodiesel (FUKUDA, KONDO, NODA, 2001). Os alcoóis mais utilizados na reação são o metanol e o etanol. O metanol, por ser mais reativo, implica em menor temperatura e tempo de reação e é mais comumente usado em processos de produção de biodiesel. Ele é usado com mais frequência por causa de suas propriedades físicas e químicas adequadas e baixo custo (BASHIRI, POURBEIRAM, 2016). O etanol, além de ter produção consolidada no Brasil, é consideravelmente menos tóxico, é renovável e produz biodiesel com maior número de cetano e lubricidade (LÔBO, FERREIRA, CRUZ, 2009).

A transesterificação pode ocorrer a diferentes temperaturas, dependendo do óleo usado. Em geral, maiores temperaturas levam a maiores rendimentos em menor tempo, de modo que fica implícita a dependência da velocidade inicial da reação com a variação da temperatura e, conseqüentemente, com o seu rendimento final (FREEDMAN, PRYDE, MOUNTS, 1984).

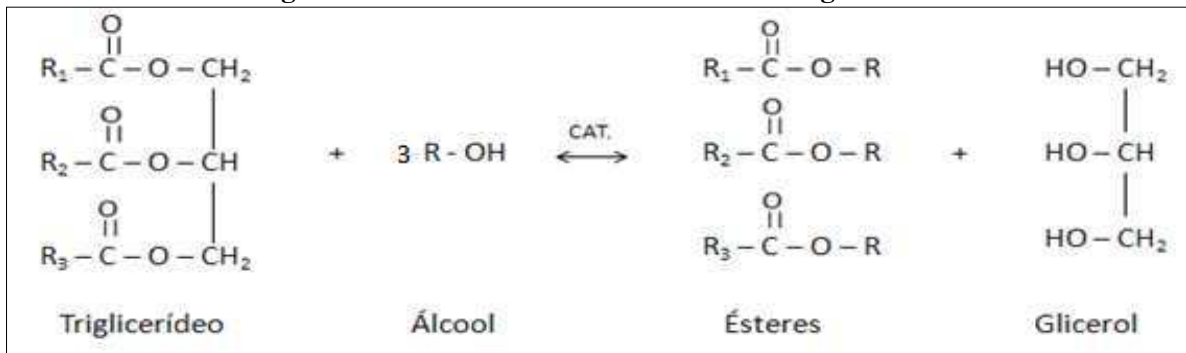
O processo envolvendo catalisadores básicos precisa de alta qualidade de matérias-primas, assim, o nível de ácidos graxos livres das matérias-primas não devem ser superior a 3% em peso, valor além do qual a reação não ocorre. Adicionalmente, o teor de água das matérias-primas é crítico e, como resultado, as matérias-primas utilizadas na transesterificação com catalise básica tem que ser anidras para minimizar a produção de sabão. Formação de sabões consome o catalisador, desativa-o e faz com que o processo de purificação de biodiesel se torne difícil (ATADASHI et al., 2012).

Os catalisadores ácidos homogêneos, tais como H_2SO_4 e HCl , estão também associados a problemas tais como a necessidade de estar a temperaturas elevadas, tempo excessivo necessário para realizar a reação, corrosão e elevados custos de separação. Assim, nos últimos anos, os pesquisadores usaram catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel (VAHID, HAGHIGHI, 2017).

Catalisadores heterogêneos são facilmente removidos da mistura reacional no final da reação, tornando a operação de purificação mais simples (VICENTE et al., 1998).

A reação de um óleo ou gordura com um álcool, na presença de um catalisador, para produzir um éster e um subproduto, o glicerol, é a reação de transesterificação, como mostra a Figura 3.2 (DANTAS, 2006).

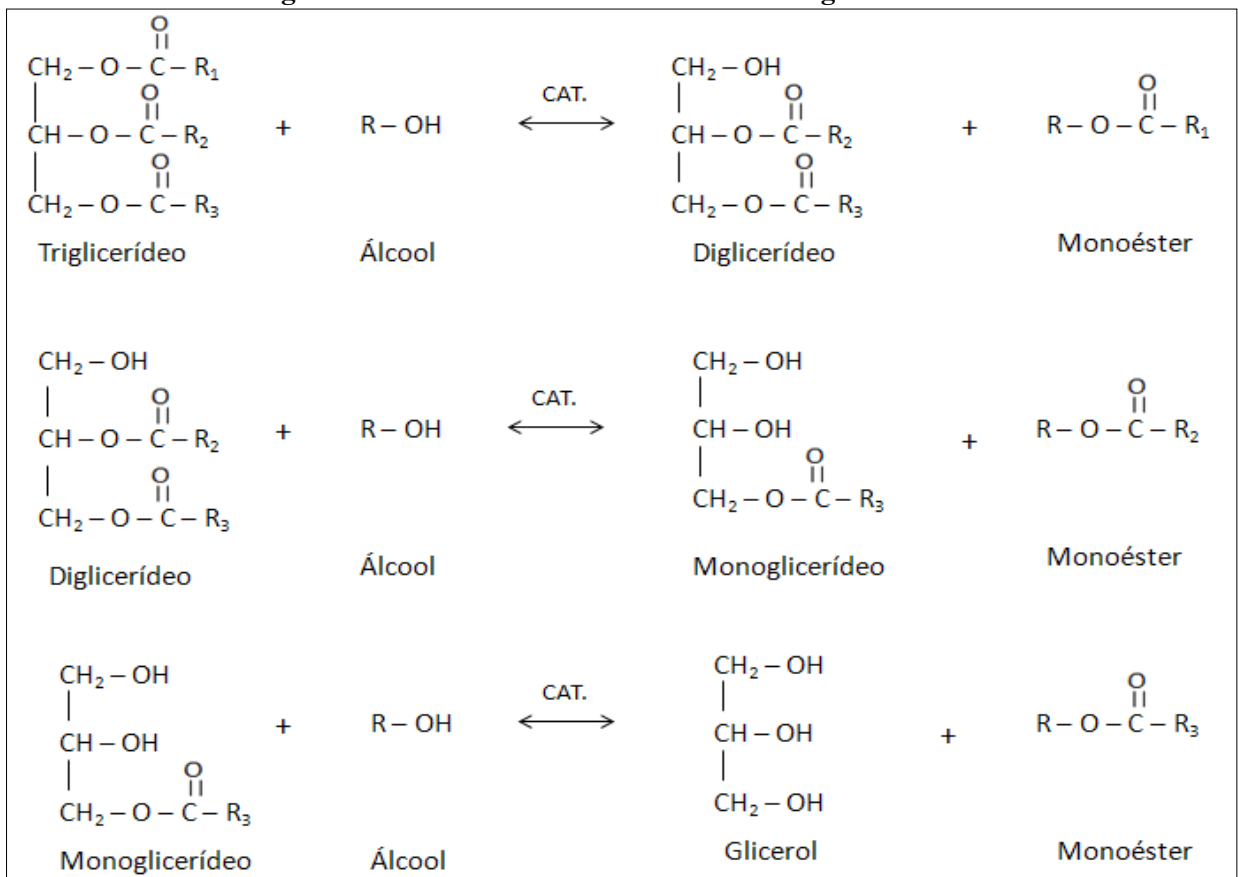
Figura 3. 2 - Transesterificação de triglicerídeos, onde R₁, R₂ e R₃ representam as cadeias carbônicas dos ácidos graxos e R a cadeia carbônica do álcool reagente



Fonte: Autora (2017)

O processo global de transesterificação de óleos vegetais e gorduras é uma sequência de três reações reversíveis e consecutivas e tem como intermediários os monoglicerídeos e os diglicerídeos. Em cada etapa um éster é produzido. A Figura 3.3 mostra em etapas a transesterificação aplicada à obtenção do biodiesel (SHARMA, SINGH, UPADHYAY, 2008).

Figura 3. 3 - Reação de transesterificação em etapas, onde R₁, R₂ e R₃ representam as cadeias carbônicas dos ácidos graxos e R a cadeia carbônica do álcool reagente



Fonte: Autora (2017)

Após a produção do biodiesel, para aumentar a pureza do produto principal, é necessária a remoção das impurezas, através da purificação do biodiesel. Esta consiste basicamente de três etapas: decantação, lavagem e secagem. No processo de lavagem são retiradas impurezas presentes no meio como: catalisador, o excesso do álcool utilizado na reação, a glicerina livre residual e sais de ácidos graxos (LOPES, 2008).

3.2 Agitação e mistura

Agitação e mistura são fundamentais em processos de transferência de massa em sistemas heterogêneos, mistura de líquidos, formação de emulsões, transferência de calor e uniformização de temperatura. Para fornecer energia ao sistema por meio de rotação, vários tipos de impelidores podem ser usados. A energia fornecida depende também das características físicas do fluido, da geometria do vaso e da posição relativa de todos os componentes do sistema de agitação (BATTAGLINI, 1998).

Agitação é o processo que diminui a heterogeneidade de um sistema, sendo um sistema considerado completamente misturado quando a chance de se encontrar um dado componente em um dado local é a mesma em qualquer ponto do tanque. A necessidade de energia introduzida no sistema aumenta de forma diretamente proporcional à intensidade de agitação. Logo, é importante saber a intensidade além da qual não é mais possível melhorar os fluxos de transferência de massa, visando evitar ao máximo gastos energéticos desnecessários (NOVAES, 2008).

Tanques agitados são amplamente utilizados na maioria das indústrias, tais como: química, petroquímica, biotecnológica, farmacêutica, metalúrgica e assim por diante. Suprimento de movimento rotativo mecânico com consumo de energia mínimo é importante em uma grande variedade de processos na indústria química e de processo, porque o custo associado à entrada de energia contribui significativamente para o custo total de operação da planta (ALFARO-AYALA et al., 2015).

O correto dimensionamento e otimização de tanques agitados requer uma compreensão de todas as variáveis que potencialmente afetam o desempenho destas unidades essenciais. A diversidade existente de cada uma destas variáveis proporciona um enorme número de possibilidades para resolver qualquer necessidade de mistura (SOSSA, 2012).

Dentre os sistemas que promovem a agitação, o mais utilizado é aquele provido de tanques com impelidores que contêm líquidos de viscosidades baixas e moderadas. O conjunto conhecido como tanque agitado consiste normalmente de um tanque cilíndrico, um ou mais impelidores, um

motor e usualmente chicanas. Alguns tanques são providos de serpentinas ou camisas para promover a troca de calor. Cada elemento do tanque possui diversos formatos para diferentes tipos de aplicação e a combinação desses vários elementos é feita em função do processo que fará uso do tanque (JOAQUIM JUNIOR, et al., 2007).

Sob condições de fluxo turbulento, a eficiência da mistura é facilmente aumentada pela utilização da placa retangular denominada chicana (HASHIMOTO, NATAMI, INOUE, 2011). As chicanas são introduzidas no reator para provocar um distúrbio ou redirecionar o fluxo. As mais comuns são aquelas em que a largura é expressa como porcentagem do diâmetro do tanque (normalmente 1/12 a 1/10 do diâmetro). O tipo mais utilizado é o tipo chapa. As chicanas maximizam a transferência de potência para o fluido e evitam a entrada de ar no sistema de mistura causada pelo vórtice na superfície (JOAQUIM JUNIOR et al., 2007).

Os impelidores são escolhidos de maneira a fazer com que o líquido percorra determinados caminhos dentro do recipiente, visando a finalidade da agitação desejada. A seleção de impelidores é baseada principalmente na viscosidade do fluido e, em menor grau, no tamanho do tanque (BATTAGLINI, 1998). A Tabela 3.2 apresenta as características de alguns impelidores.

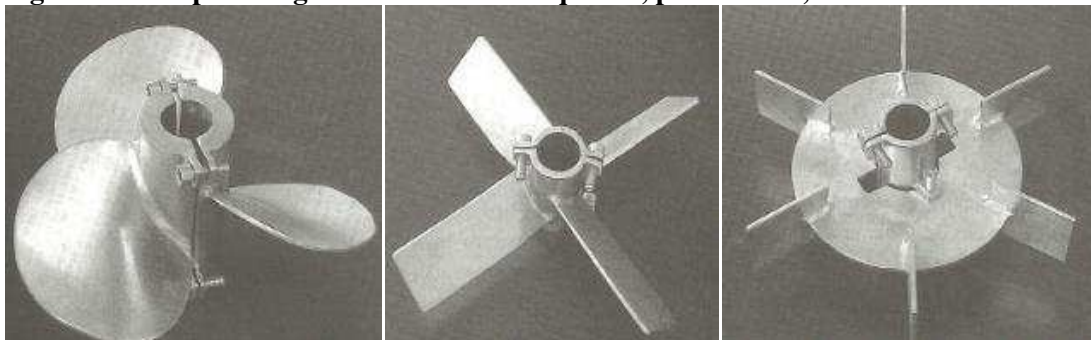
Tabela 3. 2 - Características de alguns impelidores

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

Fonte: JOAQUIM JUNIOR et al. (2007)

Os impelidores, inicialmente, são classificados de acordo com o movimento que imprimem ao fluido em agitação. Existe escoamento axial, onde o líquido percorre um caminho paralelo à direção do eixo do agitador e escoamento radial, em que o fluido se desloca perpendicularmente à direção do eixo do agitador. Quanto à forma, eles podem ser tipo hélice, pás e turbina, conforme mostra a Figura 3.4 (CUBAS, 2004).

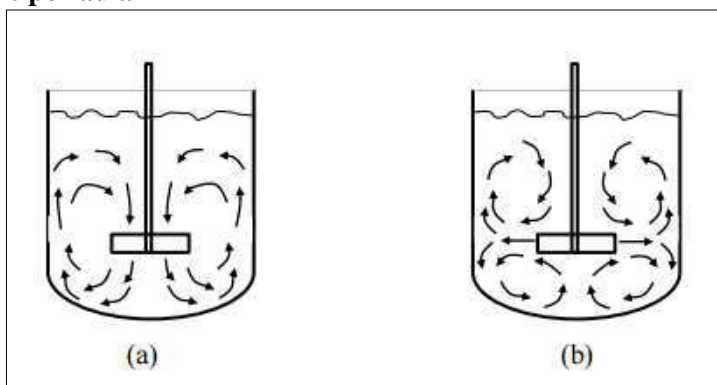
Figura 3.4 - Tipos de agitadores: hélice à esquerda, pás ao meio, turbina à direita



Fonte: JOAQUIM JUNIOR et al. (2007)

Em reator com impelidor tipo hélice e tipo pás inclinadas o movimento do fluido é classificado como axial, Figura 3.5a. O impelidor tipo turbina e o tipo pás produzem escoamento radial, Figura 3.5b (MICHELAN, 2006).

Figura 3.5 - a) Escoamento tipo axial e b) escoamento tipo radial



Fonte: SOSSA (2012)

Em tanques agitados, nas reações de transesterificação, é mais fácil misturar o etanol do que o etanol ao óleo, pois o etanol forma emulsões com mais facilidade. Devido a isso também é mais difícil separar o etanol remanescente dos produtos da transesterificação do que separar o metanol (POLLEY, 2014).

3.3 Cinética

As reações podem ser homogêneas ou heterogêneas, reversíveis ou irreversíveis. Considerando que A seja o reagente limitante de uma dada reação, sua velocidade de consumo é $-r_A$. A equação que relaciona $-r_A$ com as concentrações das espécies é chamada expressão cinética ou lei de velocidade. A dependência da velocidade da reação, $-r_A$, com as

concentrações das espécies presentes é determinada por observações experimentais. Uma das formas gerais mais comuns de dependência é dada pelo produto das concentrações dos reagentes elevadas a uma dada potência, Equação 3.1 (FOGLER, 1999).

$$-r_A = k_A \cdot C_A^a \cdot C_B^b \quad (3.1)$$

Onde k_A é a velocidade específica da reação (constante);

C_A é a concentração do reagente A;

C_B é a concentração do reagente B.

Os expoentes das concentrações na Equação 3.2 conduzem ao conceito de ordem de reação, a reação é de ordem a em relação ao reagente A e de ordem b em relação ao reagente B, e a ordem global, n , é:

$$n = a + b \quad (3.2)$$

Para a reação $A \rightarrow$ produtos, a ordem de reação pode corresponder a zero, primeira, segunda e terceira ordem, equações 3.3, 3.4, 3.5 e 3.6, respectivamente (FOGLER, 1999):

Ordem zero: $-r_A = k_A$ onde $K [=]$ mol/dm³.s (3.3)

Primeira ordem: $-r_A = k_A C_A$ onde $K [=]$ s⁻¹ (3.4)

Segunda ordem: $-r_A = K_A C_A^2$ onde $K [=]$ dm³/mol.s (3.5)

Terceira ordem: $-r_A = K_A C^3$ onde $K [=]$ (dm³/mol)².s⁻¹ (3.6)

A cinética das reações de transesterificação é bem estudada por muitos pesquisadores. A preocupação desses estudos é gerar expressões para taxa de reação que ajudem a projetar um reator apropriado para produzir biodiesel a partir de triglicerídeos. As taxas de reação tomam diferentes formas de acordo com o catalisador utilizado. Na transesterificação catalisada homogeneamente, a taxa de reação pode assumir a forma de taxas de lei de potência (isto é, primeira ou segunda ordem). Por outro lado, no caso do uso de catalisadores heterogêneos, a taxa de reação toma outras formas (AL-SAKKARI et al., 2017).

Muitos trabalhos são encontrados na literatura sobre cinética de transesterificação de óleos vegetais em modo batelada. São propostos modelos matemáticos para avaliar o efeito de algumas variáveis como o tipo de álcool, razão molar óleo:álcool, quantidade de catalisador, tipo de catalisador e temperatura, sobre a ordem cinética da reação, taxa de reação e energia

de ativação. Um modelo de segunda ordem para as três reações reversíveis apresenta-se como um mecanismo satisfatório na maior parte dos estudos. O modelo cinético resulta em um conjunto de equações diferenciais ordinárias com solução complexa, sendo a simulação numérica importante para ajudar na solução desses sistemas e avaliar as melhores condições de reação (TRETIN, 2010).

Diasakou et al. (1998) concluiu que, para a produção ácida homogênea de biodiesel utilizando ácido sulfúrico como catalisador e metanol como álcool, a reação é de primeira ordem para o óleo. Aranda et al. (2008) determinou a ordem da reação metílica para produção de biodiesel utilizando diferentes concentrações de catalisador (ácido sulfúrico) para catálise homogênea e também concluiu que as reações são de primeira ordem.

Magalhães (2010) estudou a cinética da reação de transesterificação de óleos vegetais para produção de biodiesel via catálise enzimática, utilizando a enzima lipase. Cinco modelos cinéticos foram testados e os dados experimentais de etanólise e metanólise dos óleos de girassol, mamona, soja, palmiste e gergelim foram obtidos a partir da literatura. Foi identificado um melhor ajuste aos dados a partir do modelo baseado no mecanismo Ping Pong Bi Bi, considerando o efeito de inibição pelo álcool.

Trentin (2010) realizou um estudo da cinética de transesterificação não-catalítica de óleo de soja com etanol com co-solvente em reator de micro tubo. Foram estudados o efeito das variáveis de processo (temperatura, pressão, razão molar óleo:etanol, razão mássica CO₂: substrato e tempo de reação). Os resultados demonstraram que os melhores rendimentos de biodiesel foram obtidos na temperatura de 325 °C, em maiores tempo de residência (menor taxas de fluxo de substratos), razão molar de óleo para álcool de 1:20, pressão de 20 MPa e razão mássica de CO₂: substrato de 0,20:1 para ambos os reatores de micro tubo testados. O modelo cinético semi-empírico de primeira ordem proposto para representação dos dados experimentais ajustou de forma satisfatória os resultados obtidos.

Aniya et al. (2015) estudaram a reação de produção de biodiesel a partir do óleo de karanja e metanol na presença do catalisador de hidróxido de potássio em diferentes temperaturas para descrever os fenômenos de transferência de massa e a cinética de reação. Com base no progresso da reação, o estudo apresenta um modelo cinético global dependente do tempo que identifica três regimes diferentes, inicialmente um regime controlado de transferência de massa seguido pelo regime de pseudo segunda ordem irreversível e, finalmente, uma reação reversível de equilíbrio de segunda ordem.

Ahiekpor e Kuwornoo (2010) avaliaram o mecanismo cinético apropriado para encontrar as constantes de taxas de reação para a transesterificação do óleo de palmiste com

etanol utilizando KOH como catalizador. Foi utilizado um reator em batelada agitado. As frações mássicas experimentais foram calibradas e ajustadas a modelos matemáticos de diferentes mecanismos propostos em trabalhos anteriores. Os dados de taxa ajustaram-se bem à cinética de segunda ordem. Observou-se também que, embora a reação de transesterificação do óleo de palmiste seja uma reação reversível, as constantes de velocidade da reação indicaram que as reações diretas foram as mais proeminentes.

Darnoko e Cheryan (2000) estudaram a produção de biodiesel a partir de transesterificação de óleo de palma com metanol na presença de um catalisador (KOH) e concluíram que a reação é de pseudo segunda ordem.

Garnica (2009) estudou a obtenção experimental dos parâmetros cinéticos da reação de transesterificação para a reação de etanolise de vários óleos vegetais produzidos no Brasil, como os óleos de palma, óleo de soja, óleo de coco, óleo de mamona, gorduras animais e óleo de fritura sendo empregados diversos tipos de catalisadores como o hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, guanidina e etóxido de sódio. A reação foi considerada de pseudo segunda ordem e foram determinados alguns parâmetros cinéticos da reação de etanolise dos óleos vegetais, como constantes de velocidade de reação a diferentes temperaturas e a energia global de ativação da reação.

3.4 Fluidodinâmica computacional

Fluidodinâmica computacional (CFD) é o conjunto de técnicas computacionais utilizadas na solução das equações de conservação de massa, energia e momento para obter características físicas de dados de escoamento. CFD alinhado a dados experimentais ou soluções analíticas se mostra de extrema precisão para soluções de problemas termodinâmicos, de reações químicas, de misturas, dentre outros (MALISKA, 2004).

A dinâmica de fluidos computacional evoluiu como uma ferramenta eficiente e eficaz para obter informações detalhadas sobre o fluxo de fluidos complexos utilizando menos tempo e recursos. Esta técnica pode ser utilizada para recuperar informações detalhadas sobre programas de velocidade e concentração nos tanques de mistura. Embora o CFD não possa substituir inteiramente as medições experimentais, pode reduzir substancialmente o número de medições experimentais e os custos envolvidos (MISHRA, EIN-MOZAFFARI, 2017).

A técnica de CFD vem sendo empregada para análise de tanques de mistura desde a década de 70. Souza e Pike (1972) foram pioneiros no estudo do uso de CFD para análise de

desempenho de tanques de mistura. Foi feita a análise de escoamento no interior de um tanque de mistura por meio de análises numéricas baseadas em observação experimental.

Harvey e Greaves (1982) estudaram o escoamento no interior de um tanque agitado utilizando o modelo de turbulência $k-\varepsilon$ e consideraram que a turbulência na região do impelidor poderia ser desprezada. Este estudo foi contestado visto que a modelagem na região do impelidor é fundamental para desenvolvimento do projeto.

Blackburn et al. (2000) estudaram o desenvolvimento de um modelo que descrevesse escoamentos em tanques de mistura com impelidores axiais operando em regime turbulento. O método proposto tornou a simulação mais eficiente em relação ao esforço e tempo computacional, quando comparada a resultados obtidos com outros modelos que detalham a região próxima ao impelidor.

Rahimi e Parvareh (2005) analisaram o tempo de mistura e o fluxo gerado em um tanque agitado semi-industrial, utilizado comumente em muitas indústrias químicas e petroquímicas, equipado com um jato misturador com entrada lateral. Para tanto, uma modelagem tridimensional foi feita usando um código próprio em CFD. As simulações foram validadas utilizando os dados experimentais. Concluíram que o CFD previu os resultados convincentemente com relação ao tempo de mistura, entretanto o progresso da mistura foi considerado uma aproximação.

Polley (2014) desenvolveu modelos em CFD utilizando o software computacional Ansys CFX para metanólise e etanólise, utilizando termos de geração e consumo dos componentes na mistura reacional, utilizando taxas de reação obtidas através de ajustes de dados experimentais avaliados por equações diferenciais que descrevem a cinética do processo de transesterificação. A distribuição de concentrações ao longo do tempo obtida para os componentes da mistura por meio de simulação se ajustou de forma satisfatória aos dados experimentais a partir dos quais foram obtidos os modelos cinéticos, e a distribuição das frações mássicas das substâncias no reator indicou mistura eficiente.

Santos (2016) propôs um modelo matemático para um reator do tipo CSTR partindo de dados experimentais da cinética da reação de transesterificação entre o óleo de soja e o acetato de metila, tendo como catalisador uma enzima, a *Candida Antartica*. O estudo reacional fluidodinâmico foi feito utilizando o software comercial ANSYS. Os impelidores utilizados foram o tipo pás retas inclinadas e o tipo âncora. O modelo utilizado no CFX retratou de fato um reator do tipo CSTR, mas a quantidade de biodiesel obtida na simulação foi cerca de 11% menor do que a obtida experimentalmente. As simulações mostraram que o impelidor pás retas inclinadas consegue uma conversão de saída 7% maior que o tipo âncora.

3.5 Modelagem matemática

Na modelagem CFD, as equações que descrevem as leis de conservação de massa ou de continuidade (Equação 3.7), quantidade de movimento linear ou Navier-Stokes (Equação 3.8) e energia são discretizadas. Se um volume infinitesimal é considerado, pode-se notar que, com o tempo, ele se desloca no espaço e, adicionalmente, também se distorce, mudando seu formato. Normalmente, o processo de deslocamento é denominado convecção e o processo de distorção (que é relacionado com os gradientes de velocidade) denomina-se difusão. Para a operação do software CFX, é necessário que todos os balanços de massa, energia e momento em todos os volumes de controle (unidades da malha) estejam com um erro (resíduo) bem baixo, aceitável em 10^{-4} (SANTOS, 2016).

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \frac{\partial U_i}{\partial x_i} = 0 \quad (3.7)$$

$$\frac{\partial(\rho, U_i, U_j)}{\partial x_j} = \frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu \left(\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \frac{\partial U_k}{\partial x_k} \right) \right] + \rho \cdot g_i + F \quad (3.8)$$

Onde:

ρ é densidade da fase continua;

t é o tempo;

U é a velocidade;

x é a coordenada cartesiana;

μ é a viscosidade dinâmica;

g é a aceleração da gravidade e

F é função de combinação.

A mistura de fluidos com propriedades físicas diferentes pode ser expressa através da conservação de massa de cada espécie. A solução numérica dessas equações pode prever como diferentes fluidos se misturam. A conservação da espécie i , em termos de sua fração mássica m_i , é dada por pela Equação 3.9 (CASTRO, 2011).

$$\frac{\partial(\rho m_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho U_i m_i)}{\partial x_i} = \frac{\partial J_{i,i}}{\partial x_i} + R_i + S_i \quad (3.9)$$

Onde:

$J_{i,i}$ é o componente i do fluxo de difusão da espécie química i na mistura;

R_i é a taxa em que a espécie i é consumida ou produzida;

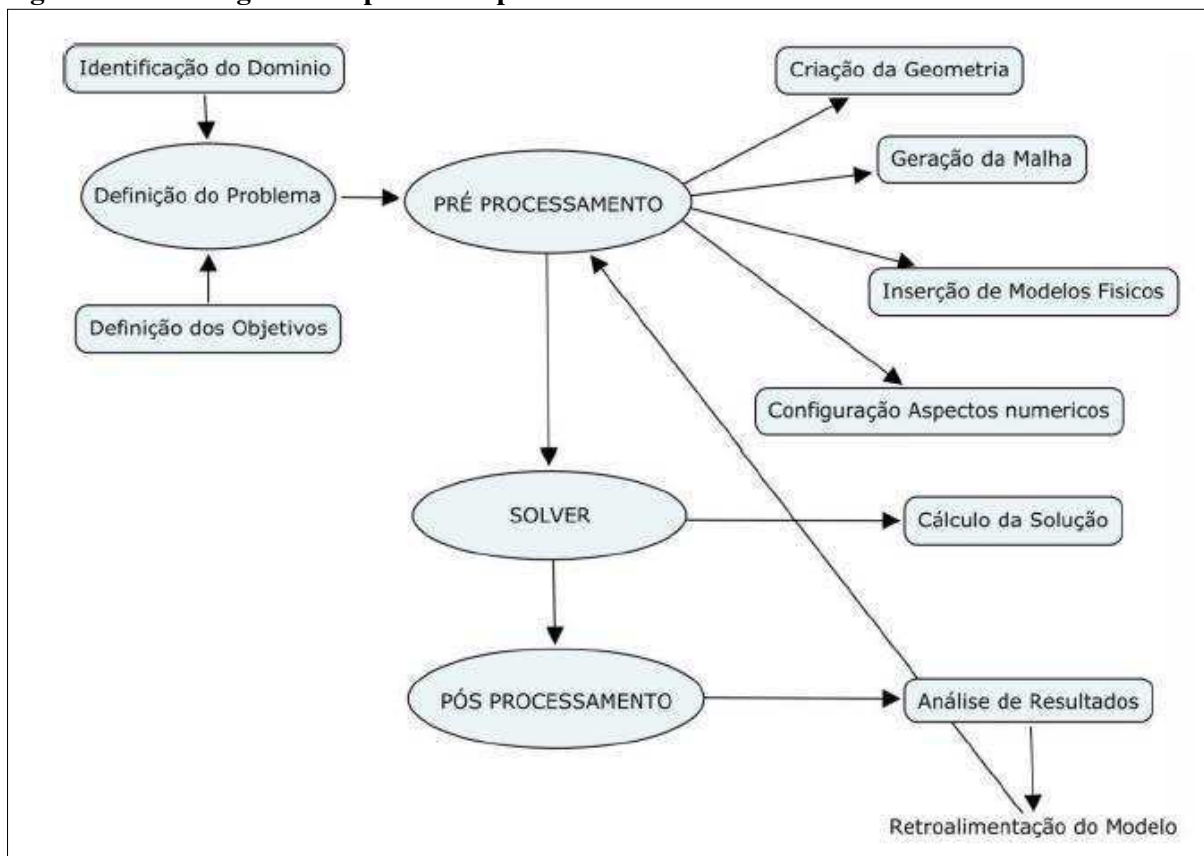
S_i é o termo fonte geral para espécie i .

Quando duas ou mais espécies estão envolvidas, as somas das frações mássicas tem que ser 1 (Equação 3.10), de forma que para n espécies, apenas $n - 1$ espécies precisam ser preditas, logo:

$$\sum_{i=1}^n m_i = 1 \quad (3.10)$$

O pacote computacional Ansys engloba vários softwares para análises de fluidodinâmica computacional. De uma maneira geral a modelagem e simulação no Ansys envolvem as seguintes etapas para chegar aos resultados: criação da geometria, geração da malha, definição da física do modelo, resolução do problema e visualização dos resultados. A Figura 3.6 mostra um fluxograma com as etapas do processo da análise de CFD.

Figura 3. 6 - Fluxograma do processo típico da análise de CFD

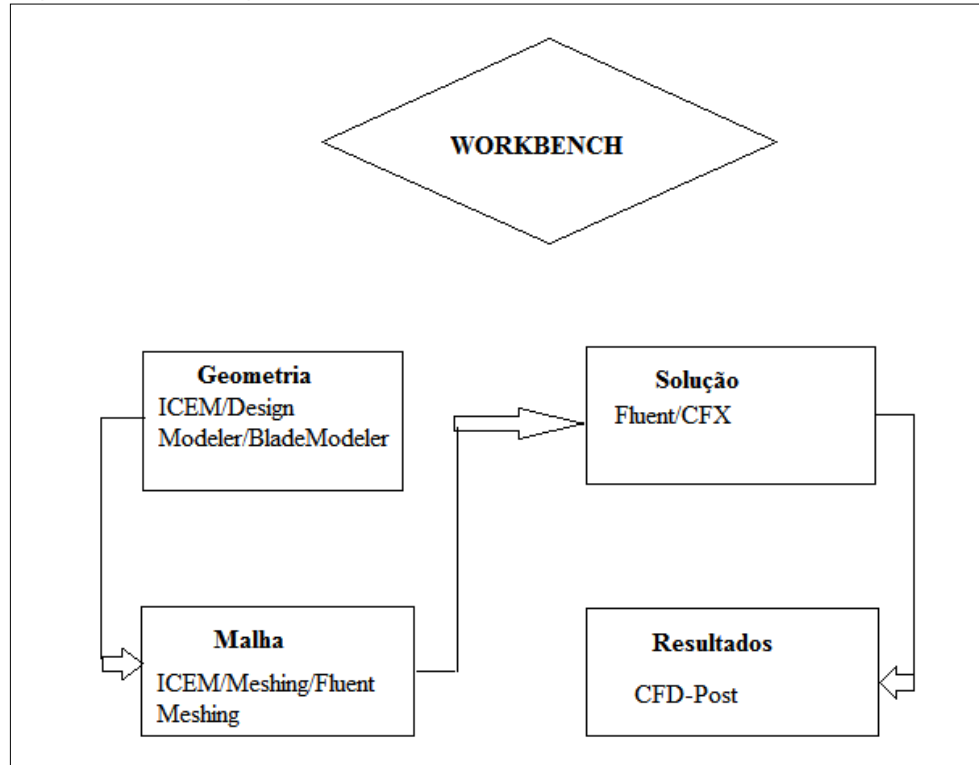


Fonte: VERGEL (2013)

O Ansys possui também uma interface para integração desses softwares, o Ansys Workbench, onde é possível acessar rapidamente todos os arquivos gerados durante cada

etapa e substituir ou modificar cada um deles. O fluxograma da modelagem e simulação utilizando CFD através do pacote Ansys é apresentado na Figura 3.7.

Figura 3.7 - Fluxograma do Ansys



Fonte: Autora (2017)

3.5.1 Modelagem da geometria

A geometria consiste da representação desenvolvida em um CAD (*Computer Aided Design*) do sistema físico e suas condições de contorno (parede, entrada, saída, objetos, etc.). É importante construir uma geometria mais próxima possível da realidade, para obtenção de resultados mais precisos. O Ansys oferece diversos softwares para desenvolvimento de geometrias, como ICEM CFD, *Design Modeler* e *Blade Modeler*.

A modelagem de tanques é complexa, pois o tanque tem partes estáticas (paredes, chicanas e outros) e uma parte móvel, que é o impelidor. Como a simulação em tanques de mistura é sempre feita em uma malha estática, é necessária a utilização de métodos que simulem a movimentação do impelidor (CASTRO, 2011).

Para reduzir o tempo computacional que será gasto pelo solver pode ser útil a simetria da geometria, onde é utilizada uma seção longitudinal de uma parte da geometria que se repita ao longo da direção de rotação. Por exemplo, um sistema de agitação composto apenas

pelo tanque e um impelidor de 4 pás pode ser representado por uma secção longitudinal de um quarto de sua geometria, contendo apenas um impelidor.

3.5.2 Modelos de malha

A malha consiste dos elementos de discretização do problema para a solução numérica do sistema de equações diferenciais. O software aplica as equações diferenciais de conservação de massa, momento e energia de Navier-Stokes a cada um dos elementos que compõe a malha, de forma que cada um é um volume de controle que se relaciona com os adjacentes. O ansys oferece softwares como o ICEM CFD, o *Meshing* e o *Fluent Meshing* para esta etapa.

Os métodos de discretização, tais como, Diferenças Finitas (MDF), Volumes Finitos (MVF) ou Elementos Finitos (MEF), permitem linearizar as equações que modelam o fenômeno num conjunto de equações algébricas que são resolvidas pelos diferentes métodos numéricos existentes. Para resolução dos problemas em CFD utiliza-se na maioria das vezes o método dos volumes finitos (MALISKA, 2004).

O método dos volumes finitos foi desenvolvido por McDonald (1971) e MacCormack e Paullay (1972) e inicialmente era empregado na solução de problemas bidimensionais. Todo método de volumes finitos busca, basicamente, obter equações aproximadas, dividindo o domínio em volumes elementares e satisfazendo a conservação das propriedades de transporte para cada volume. As equações aproximadas são obtidas integrando no espaço e tempo as equações massa, momentum e energia em sua forma divergente. Ao realizar a integração em todos os volumes elementares obtém-se uma equação algébrica para cada elemento e, portanto, os valores de todas as propriedades envolvidas são obtidos em pontos discretos ao longo do domínio (VERGEL, 2013).

Para dividir o domínio físico do problema em subdomínios discretos ou volumes elementares é necessária uma malha computacional. Essa malha pode conter elementos de diversas formas e tamanhos. Essa flexibilidade facilita a discretização de equipamentos de geometria complexa. Os elementos empregados são: hexaedros, tetraedros, prismas e pirâmides (RIBEIRO, 2012).

Basicamente, os principais tipos de malhas são a hexaédrica e a tetraédrica. Muitas vezes se classificam malhas hexaédricas como estruturadas e tetraédricas como não estruturadas. A estruturação da malha não está relacionada com a forma do elemento, mas sim como cada elemento está conectado entre si dentro do sistema linear. Assim, é possível haver malhas estruturadas tetraédricas e malhas não estruturadas hexaédricas. No caso de uma

geometria com superfícies curvas como o tanque, a geração de malhas totalmente hexaédricas estruturadas é muito mais complexa (RIBEIRO, 2012).

A geração de malhas tetraédricas no Ansys ICEM pode ser totalmente automatizada, cabendo ao usuário apenas determinar propriedades como refinamentos e densidades de elementos. A malha tetraédrica possui algumas deficiências, que podem ser supridas com o uso de malhas híbridas, usando os outros 3 tipos de elementos: os elementos prismáticos para descrever camadas-limites; os elementos piramidais, que surgem sem um comando direto do usuário, como um elemento conector entre camadas de prismas e tetraedros e também entre hexaedros e tetraedros; e elementos hexaédricos, utilizados para poupar tempo computacional, utilizando hexaedros em regiões de pouca complexidade (afastadas de paredes, condições de contorno ou iniciais) (RIBEIRO, 2012).

3.5.3 Modelos para resolução do problema

A solução do problema é feita configurando-se as condições de contorno, domínios e inserindo as condições iniciais, além de modelos de multifase, multicomponente, turbulência, combustão, flutuação e etc.. Após isso o solver é encarregado de interpretar o problema e gerar o resultado. No Ansys, existem, por exemplo, o CFX (CFX-Pre para configuração e CFX-solver para solução) e o *Fluent*.

O CFX-Pre é usado para definir simulações. As análises, que consistem em física de fluxo, condições de contorno, valores iniciais e parâmetros de solver, também são especificadas. Uma gama completa de condições de contorno, incluindo entradas, saídas e aberturas, juntamente com condições de contorno para modelos de transferência de calor e periodicidade, está disponível em ANSYS CFX através de CFX-Pre (ANSYS, 2015).

As regiões de fluxo de fluido e / ou transferência de calor em CFX são chamadas de domínios. O domínio requer três especificações: a região que define o fluxo ou a condução sólida, a natureza física do fluxo que determina a modelagem de características específicas, como transferência de calor ou flutuabilidade e as propriedades dos materiais na região (ANSYS, 2015).

No CFX é necessário especificar uma pressão de referência para a simulação. Cada vez que um novo domínio é criado ou é aplicada uma alteração a um domínio existente, a pressão de referência nesse domínio é aplicada a todos os domínios. Todas as especificações de pressão relativa definidas no CFX são medidas em relação ao valor da pressão de referência. A pressão de referência afetará o valor de cada outro conjunto de pressão na

simulação. A pressão de referência é usada para evitar problemas com erros de arredondamento. Isso pode ocorrer quando a mudança de pressão dinâmica em um fluido, que é o que impulsiona o fluxo, é pequena em comparação com o nível de pressão absoluta (ANSYS, 2015).

Fluxos de convecção natural e mista e fluxos em que a gravidade é importante podem ser modelados no CFX pela inclusão de um termo de flutuação. Convecção natural se refere ao caso onde a convecção dos fluidos é causada apenas pela variação de densidade local. Convecção mista é aquela cujo fluxo é causado por forças de flutuação e gradientes de pressão. Existem dois modelos de flutuação disponíveis no Ansys CFX: o modelo de flutuação completo (*Density Difference*) utilizado quando a densidade é função da temperatura ou pressão (gases ideais e fluidos reais) e quando uma mistura multicomponente é usada, e o modelo *Boussineq*, utilizado para casos fluxos monofásicos, puros e com transferência de calor ou fluidos de densidade constante em um sistema multifásico (ANSYS, 2015).

O modelo chamado Quadros de Referência Rotacional (*Rotating Frames of Reference* - RFR) é útil para aplicações de máquinas com fluidos em rotação, como bombas com impelidores ou problemas com pás de turbinas. CFX permite ao usuário especificar um domínio que esteja em rotação em relação a um eixo (ANSYS, 2015).

As condições de contorno são um conjunto de propriedades ou condições nas superfícies de domínios, e são necessários para definir completamente a simulação de fluxo. O tipo de condição de contorno que pode ser definido depende da superfície delimitadora.

Os escoamentos em regime turbulento são caracterizados pela presença de flutuações na velocidade média. O efeito dessas flutuações precisa ser incorporado aos cálculos fluidodinâmicos para que os resultados sejam mais representativos do fenômeno sendo simulado. Modelos de turbulência são os métodos utilizados para incluir a turbulência nas equações de Navier-Stokes. Os modelos de turbulência clássicos se baseiam nas equações médias de Reynolds e envolvem um processo estatístico de média temporal das equações de conservação, a partir do qual é calculado o tensor de Reynolds. Dentre esses modelos, os mais utilizados são os modelos de duas equações k - ϵ (k -Epsilon) e k - ω (k -Omega), descritos por uma equação de transporte para a energia cinética turbulenta e outra para a dissipação da energia cinética turbulenta (ϵ) ou para a taxa específica de dissipação (ω) (POLEY, 2014).

Um dos mais proeminentes modelos de turbulência é o k - ϵ que foi implantado nos mais variados propósitos em CFD e é considerado o modelo padrão da indústria. Tem se provado estável e numericamente robusto e de capacidade preditiva bem estabelecida. Para tanques agitados com chicanas, o modelo k - ϵ costuma funcionar bem (ANSYS, 2015).

Diferentes tipos de interfaces estão disponíveis para conexões entre os domínios (ANSYS, 2015):

- SFR (*Single Frame of Reference*)
- MFR (*Multiple Frames of Reference*)
 - ✓ *Frozen Rotor*
 - ✓ *Stage*
 - ✓ *Transient Rotor Stator*
- *Mesh Motion*

Na abordagem SFR o domínio como um todo gira enquanto que agitador e sua haste ficam paradas em relação ao referencial. Na abordagem MFR somente uma porção de volume do reator ao redor do agitador gira em relação à referência parada e o resto do tanque em repouso. O modelo *Frozen Rotor* é mais rápido e mais grosseiro e o modelo *Transient Rotor/Stator* é mais lento e mais preciso. A escolha depende do tipo de simulação que será conduzida, onde o *Frozen Rotor* é usado, normalmente quando uma simulação estacionária é realizada, ao passo que o uso do *Transient Rotor/Stator* só é permitido em simulações transientes. O modelo *Stage* realiza uma média por faixas circunferenciais da interface. Este modelo é uma aproximação para o transiente e é aplicável principalmente quando rotações muito altas estão presentes, como no caso de compressores e turbinas (RIBEIRO, 2012).

Para reações sem combustão, existem dois tipos de modelos disponíveis e a possibilidade de combinar os dois: *Eddy Dissipation Model* (EDM) – regime turbulento e taxa de reação dominada pela mistura turbulenta dos reagentes; *Finite Rate Chemistry Model* – regime laminar ou turbulento e taxa de reação dominada pela cinética (necessita de dados cinéticos); *Combined EDM/Finite Rate Chemistry Model* – taxa de reação é calculada partir de cada modelo separadamente e a menor é usada; procedimento realizado a cada etapa, ou seja, cada tempo pode ser calculado por um método diferente (ANSYS, 2015).

O ANSYS CFX fornece algoritmos com formulação implícita de primeira e segunda ordem tais como *First Order Backward Euler* e *Second Order Backward Euler*. As funções de primeira ordem fornecem estabilidade na solução, mas introduzem dissipações numéricas nos gradientes temporais. As funções de alta ordem criam algumas oscilações não físicas do problema. De forma geral, o esquema transiente *Second Order Backward Euler* é recomendado para a maioria das simulações com dependência no tempo (VERGEL, 2013).

O CFX-Solver resolve todas as variáveis de solução da simulação para a especificação do problema gerada no CFX-Pre. As equações diferenciais parciais são integradas em todos os volumes de controle na região de interesse. Essas equações integrais são convertidas em

um sistema de equações algébricas, gerando um conjunto de aproximações para os termos nas equações integrais. As equações algébricas são resolvidas iterativamente. Para cada iteração, um erro, ou residual, é relatado como uma medida da conservação geral das propriedades de fluxo. O solver produz um arquivo de resultados que é passado para o pós-processador (ANSYS, 2015).

O pós-processador, CFD-Post, é o componente utilizado para analisar, visualizar e apresentar os resultados de forma interativa. O pós-processamento inclui qualquer coisa, desde a obtenção de valores pontuais até sequências animadas complexas.

4 METODOLOGIA

Esta seção apresenta inicialmente a metodologia de caracterização do óleo de soja refinado, do biodiesel metílico de soja e do biodiesel etílico de soja. Foram realizadas as seguintes análises: viscosidade, densidade, índice de saponificação, índice de acidez e ponto de congelamento.

Em seguida foi feita a análise de diferentes condições de reação no processo reacional de agitação e mistura para obtenção de biodiesel etílico e metílico de soja visando reduzir a quantidade de matéria-prima e a temperatura da reação.

Foi feito outro planejamento para encontrar a cinética da reação de produção de biodiesel metílico e etílico de soja e em seguida usar os dados para simulação no software Ansys CFX. Foram feitas análises de viscosidade e densidade para a mistura de álcool e catalisador, para o óleo e para o biodiesel nas proporções e temperaturas utilizadas nas reações para encontrar a cinética.

Os experimentos foram realizados em parceria com os Professores João Inácio Soletti e Sandra Helena Vieira de Carvalho, no Laboratório de Sistemas de Separação e Otimização de Processos/Centro de Tecnologia/Universidade Federal de Alagoas. A Tabela 4.1 a seguir lista os reagentes utilizados.

Tabela 4. 1 - Especificações dos reagentes utilizados

Reagente	Fabricante	Pureza
Óleo de soja	Soya	-
Hidróxido de sódio micropérola P. A.	Synth	98,0%
Álcool etílico P. A.	Emsure Merck	99,9%
Álcool metílico P. A.	Synth	99,8%
Ácido clorídrico	Synth	36,5%-38,0%
Éter etílico P. A.	Synth	98,0%
Fenolftaleína P. A.	Dinâmica	-
Hidróxido de potássio P. A.	Dinâmica	85%
Sulfato de magnésio seco	Synth	-
Hexano P. A.	Synth	98,5%
Trioctanoato de glicerol	-	-
Ácido sulfúrico	Neon	90,0%

Fonte: Autora (2017)

4.1 Caracterização do óleo, do biodiesel metílico e etílico de soja e da mistura de álcool e catalisador

Foram determinados os seguintes parâmetros para o óleo de soja, biodiesel metílico e etílico de soja e mistura de álcool e catalisador através de análises físico-químicas:

- ✓ Viscosidade;
- ✓ Densidade;
- ✓ Índice de acidez;
- ✓ Índice de saponificação;
- ✓ Ponto de congelamento.

4.1.1 Viscosidade

A viscosidade traduz o grau de atrito interno ou de resistência que um líquido oferece ao escorregamento. Nos líquidos, com o aumento da temperatura, o coeficiente de viscosidade decresce. A análise da viscosidade foi feita de acordo com a American Society for Testing and Materials (ASTM) D 445 (2006).

O banho termostaticado foi ligado, controlando a temperatura (30°C, 40°C, 60°C). Quando a temperatura estabilizou, o viscosímetro de Ostwald (100 ou 200) foi imergido no banho. A unidade é mostrada na Figura 4.1. Foram medidos cerca de 8 mL da amostra para colocar na maior entrada do viscosímetro. Em seguida, o pipetador foi acoplado na menor entrada do viscosímetro e a amostra foi puxada até passar do menisco superior. Retirou-se o pipetador para a amostra escoar. Quando a amostra passou pelo menisco superior o tempo começou a ser marcado com o cronômetro até que a amostra passasse do menisco inferior. Repetiu-se o procedimento três vezes e calculou-se a média dos tempos gastos.

Figura 4. 1 - Unidade para viscosidade



Fonte: Autora (2017)

A viscosidade da amostra foi calculada pela Equação 4.1:

$$v = t \times K \quad (4.1)$$

Onde:

v é a viscosidade em cst;

t é a média dos tempos em segundos;

K é a constante do viscosímetro (para o viscosímetro de 100: $K = 0,01509 \text{ mm}^2/\text{s}^2$; para o viscosímetro de 200: $K = 0,1125 \text{ mm}^2/\text{s}^2$).

4.1.2 Densidade

Densidade é a relação entre a massa de um material e o volume por ele ocupado. A análise da densidade foi feita de acordo com a ASTM D 4052 (2011).

Um pouco da amostra foi colocada no béquer e em seguida colocou-se o béquer no banho de água com gelo para atingir a temperatura de 25 °C. O densímetro Anton Paar modelo DMA 35 N foi colocado em contato com a amostra e o valor da densidade apareceu no visor do densímetro. Esse procedimento foi ser repetido três vezes para a temperatura de 25 °C. Em seguida, esperou-se até que a temperatura baixe para 20 °C, e novamente faz-se três leituras da densidade. Em seguida a amostra foi aquecida e foram feitas as leituras da densidade nas temperaturas de 30 °C e 60 °C. A densidade foi calculada fazendo a média aritmética dos três valores obtidos.

4.1.3 Índice de acidez

A determinação da acidez é importante para saber o estado de conservação de um óleo, pois um óleo em processo de decomposição tem quase sempre a concentração dos íons hidrogênio alterada. O índice de acidez é definido como o número de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar um grama da amostra. Este foi determinado segundo Lutz (2008).

Foram pesadas 2 g da amostra no erlenmeyer. Foram medidos 25 mL de solução de éter etílico – etanol (2:1) neutra para adicionar no erlenmeyer. Duas gotas do indicador fenolftaleína foram adicionadas. A solução de hidróxido de sódio 0,1 M ou 0,01 M (padronizada) foi colocada na bureta e titulou-se até o aparecimento da coloração rósea.

O índice de acidez foi calculado através da Equação 4.2:

$$I.A. = \frac{V \times f \times M \times 28,2}{m} \quad (4.2)$$

Onde:

I.A. é o índice de acidez em %;

V é o volume da solução de hidróxido de sódio, em mL, gasto na titulação;

f é o fator da solução do hidróxido de sódio;

M é a molaridade do hidróxido de sódio;

m é a massa da amostra, em g.

4.1.4 Índice de saponificação

Índice de saponificação é a quantidade de álcali necessária para saponificar uma quantidade definida de amostra. O índice de saponificação foi determinado segundo Lutz (2008).

Foram pesadas de 4 a 5 g da amostra e adicionou-se 50 mL da solução alcoólica de KOH a 4% m/v. Foi preparado um branco (sem amostra) para proceder ao andamento analítico, simultaneamente com a amostra. O condensador de água foi conectado e a amostra foi deixada a temperatura de 70 °C, até a completa saponificação da amostra ou até que tenha passado 2 horas. Após o resfriamento do frasco, o condensador foi desconectado e adicionou-se 1 mL da solução de fenolftaleína. Titulou-se com a solução de ácido clorídrico 0,5 M (padronizada) até o desaparecimento da cor rósea.

O índice de saponificação foi calculado pela Equação 4.3:

$$I.S. = \frac{28,05 \times f \times (V_B - V_A)}{m} \quad (4.3)$$

Onde:

I.S. é o índice de saponificação;

f é o fator da solução de HCl 0,5 M;

V_B é o volume gasto na titulação do branco, em mL;

V_A é o volume gasto na titulação da amostra, em mL;

m é a massa da amostra, em g.

4.1.5 Ponto de congelamento

Ponto de congelamento de um líquido ou de um sólido fundido é a mais elevada temperatura em que o mesmo se solidifica. O ponto de congelamento foi determinado de acordo com Lutz (2008).

Foram colocados cerca de 10 mL da amostra no tubo de ensaio que será colocado sob refrigeração. Em seguida o termômetro foi inserido na amostra, que foi levada ao refrigerador. Com o termômetro, agitou-se suavemente o líquido até que ele começasse a solidificar. Assim que surgiu o primeiro cristal, indicando o início do congelamento, anotou-se a temperatura, tomada como ponto de congelamento.

4.2 Obtenção do biodiesel de soja

O planejamento de experimentos tem como objetivo extrair do sistema em estudo, o máximo de informação útil, realizando o mínimo de experimentos possíveis e assim determinar a interação entre variáveis de forma racional e econômica. Deve ser definido que tipo de informação se está buscando, isto é, ao final dos experimentos o que se quer saber (BARROS NETO, SCARMINIO, BRUNS, 2007).

Uma das técnicas mais conhecidas é o planejamento fatorial, no qual estão envolvidos k fatores (ou variáveis) cada um deles presente em diferentes níveis. O caso mais simples é aquele em que cada fator k está presente em apenas dois níveis. Para realizar um planejamento fatorial, escolhem-se as variáveis a serem estudadas e efetuam-se experimentos em diferentes níveis desses fatores. A seguir são realizados experimentos para todas as combinações possíveis dos níveis selecionados (SILVA, 2008).

Para determinação das condições experimentais que maximizassem a síntese do biodiesel resultante da reação e para avaliar a influência das variáveis escolhidas, foi realizado um planejamento experimental fatorial completo com 2 níveis e 3 variáveis. As variáveis estudadas nessa etapa foram: impelidor, chicana e velocidade de agitação. Os impelidores e a chicana utilizados foram construídos no Laboratório de Sistemas de Separação e Otimização de Processos (LASSOP). Os parâmetros fixos foram: temperatura (30 °C); razão molar óleo/álcool (1/5); quantidade de catalisador (0,5%) e tempo reacional (30 min). Dois planejamentos foram feitos, um utilizando metanol como álcool e outro utilizando etanol. Os

limites associados a cada variável estão representados na Tabela 4.2. O limite inferior é representado por -1 e o limite superior por +1.

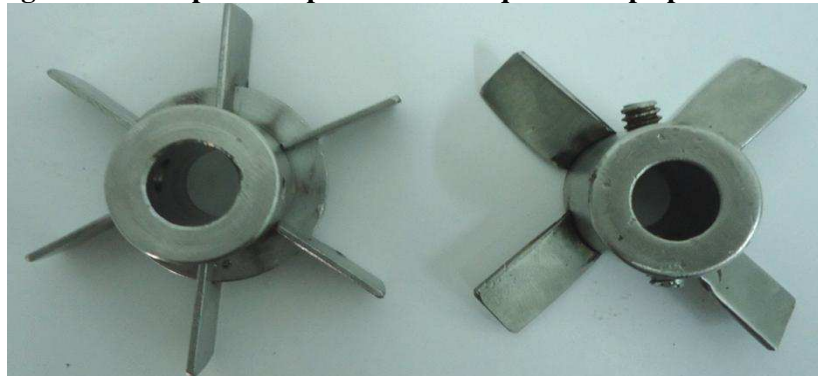
Tabela 4. 2 - Níveis dos parâmetros utilizados no planejamento fatorial completo

Nível	Chicana	Impelidor	Velocidade de agitação
-1	Sem	Tipo pás inclinadas	150 rpm
+1	Com	Tipo turbina	350 rpm

Fonte: Autora (2017)

Os impelidores usados foram tipo turbina e tipo pás inclinadas. A Figura 4.2 a seguir mostra os impelidores utilizados nos experimentos.

Figura 4. 2 - Impelidor tipo turbina a esquerda e tipo pás a direita



Fonte: Autora (2017)

A partir das variáveis definidas foi possível construir a matriz do planejamento completo 2^3 conforme Tabela 4.3.

Tabela 4. 3 - Planejamento completo 2^3

Ensaio	Impelidor	Chicana	Rotação (rpm)
1	Pá	Sem	150
2	Turbina	Sem	150
3	Pá	Com	150
4	Turbina	Com	150
5	Pá	Sem	350
6	Turbina	Sem	350
7	Pá	Com	350
8	Turbina	Com	350

Fonte: Autor (2017)

Os experimentos foram realizados de maneira aleatória, logo a numeração não corresponde à ordem em que são realizados os experimentos e, em cada experimento, será produzido biodiesel de soja.

O biodiesel em estudo foi obtido a partir do óleo de soja comercial através da reação de transesterificação. Os reagentes utilizados foram: óleo de soja comercial, álcool metílico ou etílico absoluto P.A. e hidróxido de sódio P.A. como catalisador. A reação foi realizada num reator de bancada, encamisado, acoplado a um agitador mecânico e um banho termostático, Figura 4.3.

Figura 4.3 - Unidade para produção de biodiesel



Fonte: Autora (2016)

Inicialmente o catalisador é dissolvido no álcool até obtenção de uma mistura homogênea e o óleo colocado no reator para atingir a temperatura da reação. Em seguida a mistura de catalisador e álcool é adicionada ao reator e agitação é ligada. Esse momento é o início da reação.

Como o catalisador utilizado foi básico, para garantir que a reação encerrasse em 30 minutos e consequente purificação do biodiesel, foi colocado ácido sulfúrico diluído 1:100 na quantidade de $\frac{1}{4}$ da massa total do reator. Após separação das fases (Figura 4.4), a parte inferior (glicerina e impurezas) foi separada. Em seguida o pH foi determinado; caso o pH não estivesse entre 5 e 7, o biodiesel (fase superior) era lavado com água destilada na metade da quantidade de ácido utilizada na lavagem anterior até que o pH ficasse nessa faixa. Após as lavagens, o biodiesel foi colocado no rotaevaporador para remoção da umidade.

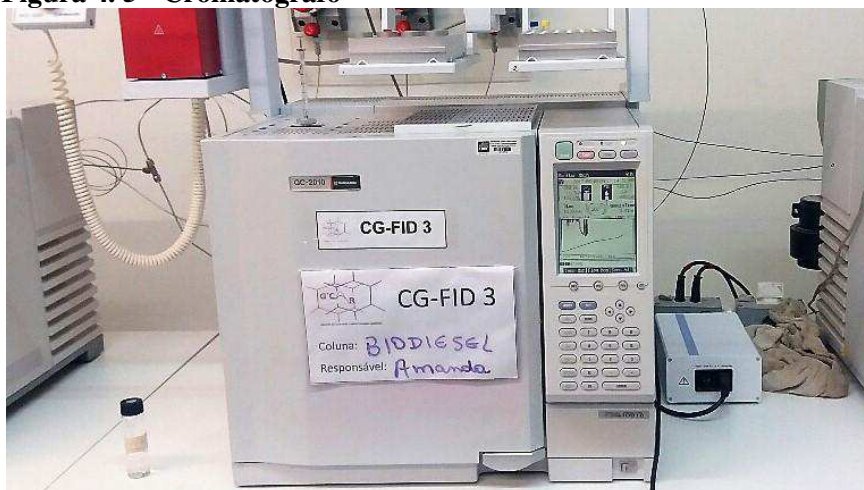
Figura 4. 4 - Separação de fases



Fonte: Autora (2017)

A determinação do rendimento foi via cromatografia gasosa utilizando o cromatógrafo SHIMADZU modelo CG-Plus (Figura 4.5), com detector de ionização em chama e uma coluna de 2,2 m com temperatura do injetor de 250° C, temperatura do detector de 340 °C, temperatura da coluna de 50 °C, pressão na coluna de 6 kPa. Os gases de arraste utilizados foram hidrogênio, nitrogênio e ar sintético.

Figura 4. 5 - Cromatógrafo



Fonte: Autora (2017)

O padrão interno utilizado foi a trioctanoato de glicerina (tricaprilina), na concentração de 0,8g/10 mL de hexano. As amostras de biodiesel tinham massa aproximada de 0,15 g e eram diluídas em 1 mL da solução de padrão (tricaprilina e hexano), sendo injetado no equipamento no cromatógrafo 1 μ L da amostra. As injeções foram feitas em duplicata.

O rendimento dos ésteres foi calculado com a Equação 4.4.

$$\text{Rendimento}(\%) = \frac{m_{\text{tricaprilina}} \times A_s \times f \times 100}{A_{\text{tricapilina}} \times m_s} \quad (4.4)$$

Onde:

$m_{\text{tricaprilina}}$ é a massa do padrão interno;

A_s é a soma das áreas dos picos referentes aos ésteres contidos na amostra;

f é o fator de resposta;

$A_{\text{tricapilina}}$ é a área do pico referente ao padrão interno;

m_s é a massa da amostra.

4.3 Obtenção da cinética da reação de transesterificação

Para determinar a cinética da reação foram feitos planejamentos com 2 níveis e 2 variáveis para variar as condições experimentais de produção de biodiesel etílico e metílico de soja. Para o biodiesel metílico de soja as variáveis estudadas foram tipo de impelidor e quantidade de catalisador. Os parâmetros fixos foram: temperatura (30 °C); razão molar óleo/álcool (1/7); tempo reacional (60 min), velocidade de agitação (450 rpm) e presença de chicana. Os limites associados a cada variável estão representados na Tabela 4.4. O limite inferior é representado por -1 e o limite superior por +1.

Tabela 4. 4 - Níveis dos parâmetros utilizados no planejamento fatorial completo para produção de biodiesel metílico de soja

Nível	Impelidor	Quantidade de catalisador
-1	Tipo pás inclinadas	0,5%
+1	Tipo turbina	1%

Fonte: Autora (2017)

A partir das variáveis definidas foi possível construir a matriz do planejamento completo 2^2 conforme Tabela 4.5.

Tabela 4. 5 - Planejamento para produção de biodiesel metílico de soja

Ensaio	Impelidor	Catalisador
M1	Pá	0,5%
M2	Turbina	0,5%
M3	Pá	1%
M4	Turbina	1%

Fonte: Autor (2017)

Para o biodiesel etílico de soja as variáveis estudadas foram presença de chicana e temperatura. Os parâmetros fixos foram: razão molar óleo/álcool (1/7); tempo reacional (60 min), impelidor (tipo turbina), velocidade de agitação (350 rpm) e quantidade de catalisador (1%). Os limites associados a cada variável estão representados na Tabela 4.6. O limite inferior é representado por -1 e o limite superior por +1.

Tabela 4. 6 - Níveis dos parâmetros utilizados no planejamento fatorial completo para produção de biodiesel etílico de soja

Nível	Chicana	Temperatura
-1	Sem	30 °C
+1	Com	60 °C

Fonte: Autora (2017)

A partir das variáveis definidas foi possível construir a matriz do planejamento completo 2^2 conforme Tabela 4.7.

Tabela 4. 7 - Planejamento para produção de biodiesel etílico de soja

Ensaio	Chicana	Temperatura
E1	Sem	30 °C
E2	Com	30 °C
E3	Sem	60 °C
E4	Com	60 °C

Fonte: Autor (2017)

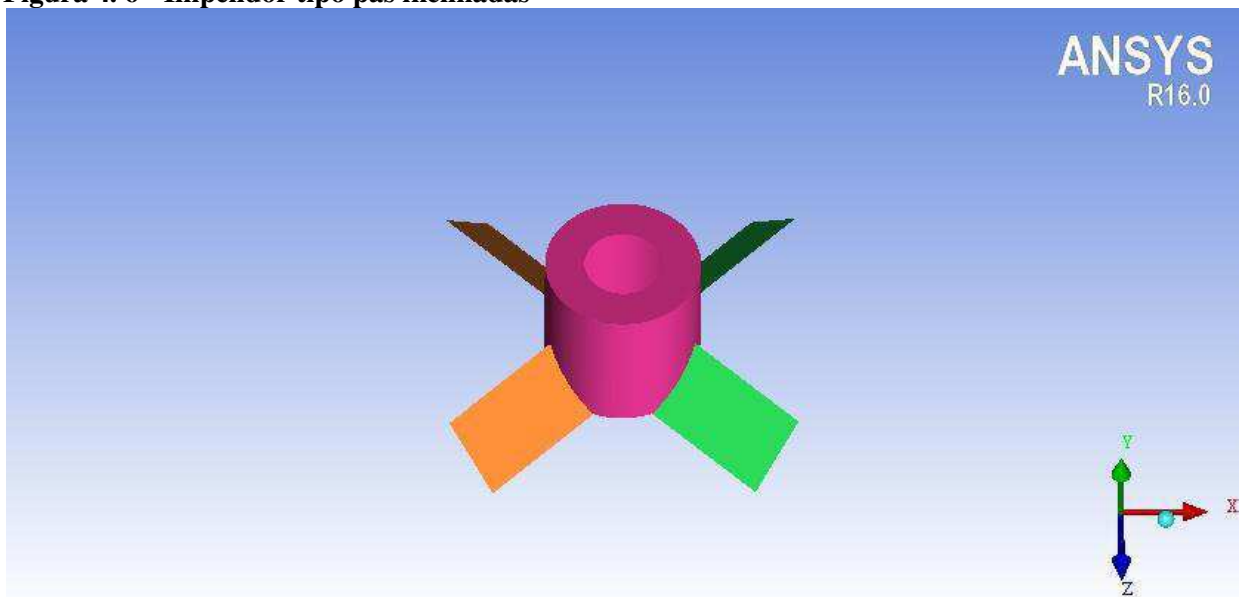
A produção de biodiesel e a análise do rendimento foram realizadas da maneira descrita em 4.2, mas durante a corrida experimental foram retiradas amostras nos seguintes tempos: 1 min, 2 min, 3 min, 5 min, 7 min, 10 min, 15 min, 20 min, 30 min, 40 min, 50 min e 60 min.

Foram colocado 2,5 mL de ácido sulfúrico diluído em 12 frascos e retiraram-se, a cada instante, as alíquotas de 10 mL da mistura reacional para adicionar nos frascos com o ácido. Depois houve a centrifugação, utilizando a centrífuga Petro Teste Modelo 6-15H, e separou-se a parte inferior da separação. O pH do biodiesel foi determinado; caso o pH não estivesse entre 6 e 7, o biodiesel era lavado com água destilada na metade da quantidade de ácido utilizada na lavagem anterior até que o pH ficasse nessa faixa. Após as lavagens, foi adicionado o sulfato de magnésio, agente secante, para remoção da umidade. O agente secante foi então removido do biodiesel através de filtração simples.

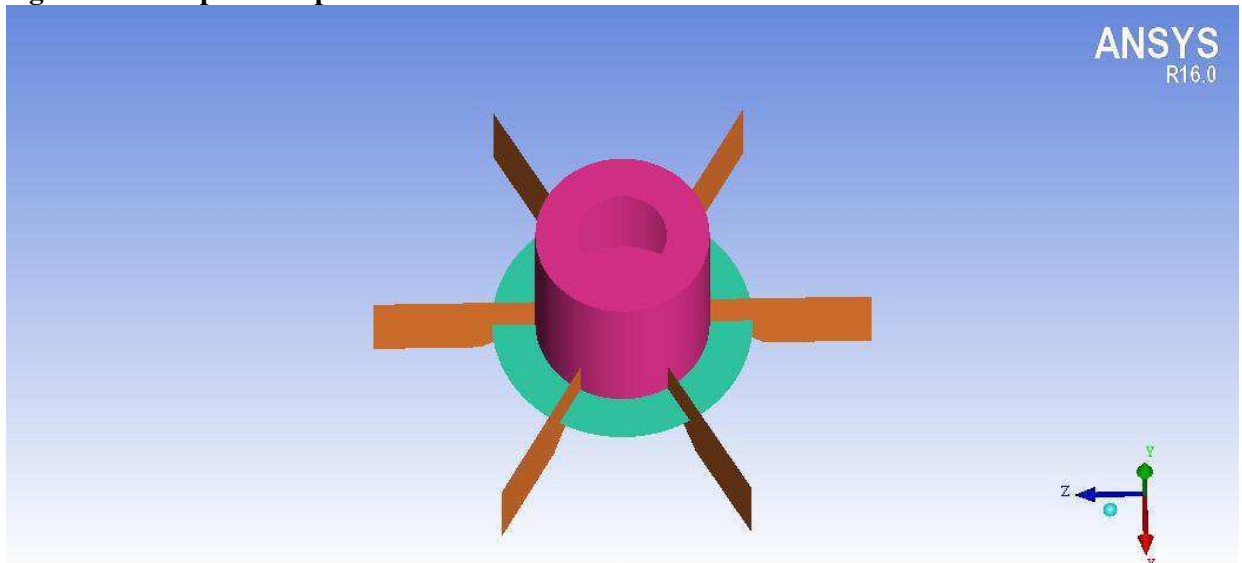
4.4 Modelagem

Para construção da geometria foi utilizado o tanque, o impelidor tipo turbina, o impelidor tipo pás retas inclinadas e a chicana utilizados na parte experimental. As Figuras 4.6 e 4.7 mostram a geometria do impelidor tipo pás inclinadas e do impelidor tipo turbina, respectivamente.

Figura 4. 6 - Impelidor tipo pás inclinadas



Fonte: Autora (2017)

Figura 4.7 - Impelidor tipo turbina

Fonte: Autora (2017)

As dimensões para cada impelidor foram tomadas com o auxílio do paquímetro e estão dispostas na Tabela 4.8.

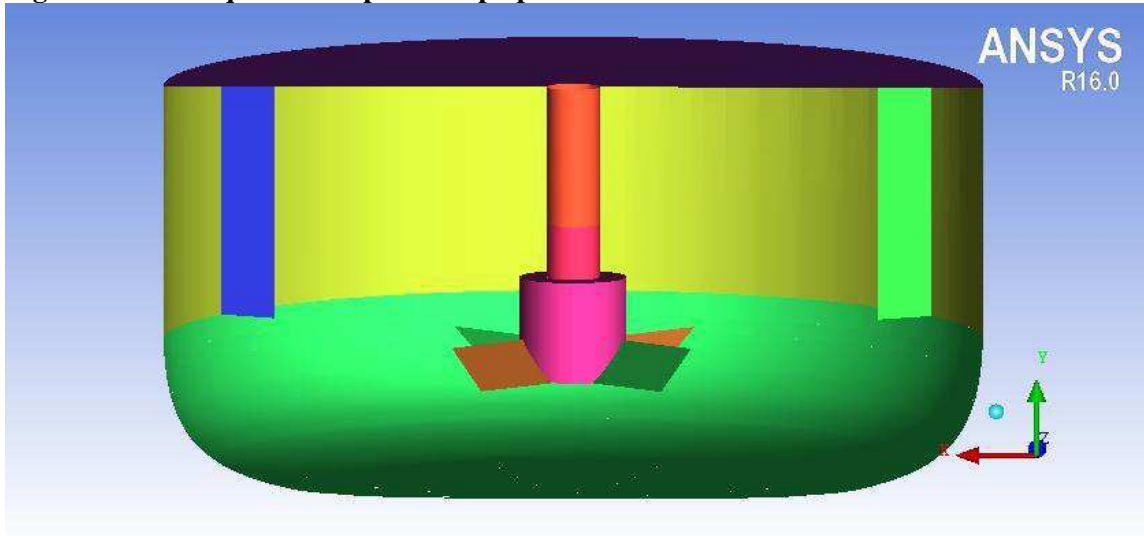
Tabela 4.8 - Dimensões dos impelidores tipo pás inclinadas e tipo turbina

Parte	Propriedade	Pás inclinadas	Turbina
Pás	Número	4	6
	Comprimento	17 mm	17,4 mm
	Largura	10 mm	10,6 mm
	Inclinação	45°	0°
Cubo	Altura	19 mm	21 mm
	Diâmetro	19,2 mm	18,7 mm
Anel	Diâmetro	-	28 mm

Fonte: Autora (2017)

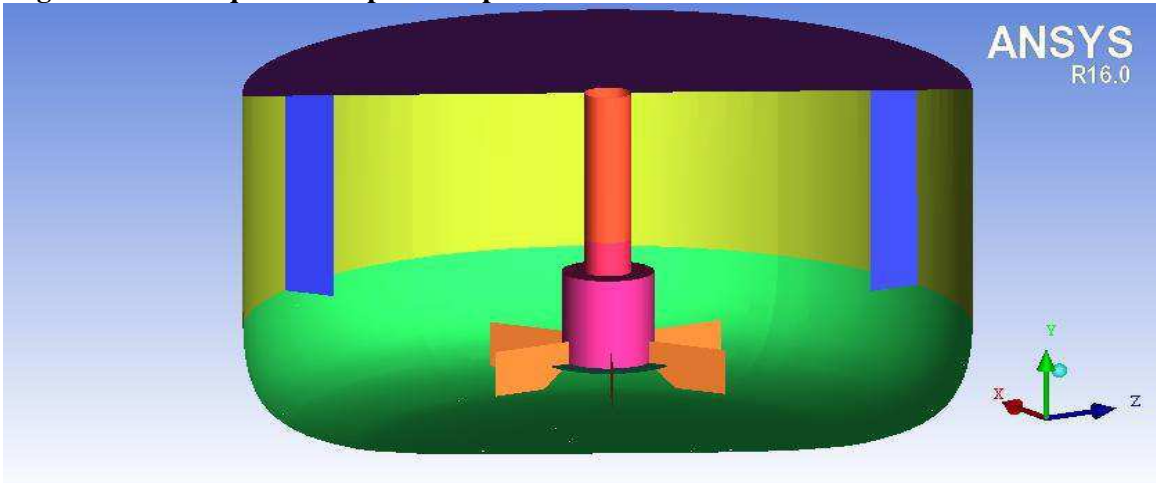
As Figura 4.8, 4.9 e 4.10 mostram, respectivamente, o tanque com o impelidor tipo pás inclinadas e com chicana, o tanque com impelidor tipo turbina e com chicana e o tanque com impelidor tipo turbina e sem chicana.

Figura 4. 8 - Tanque com impelidor tipo pás inclinadas e com chicana



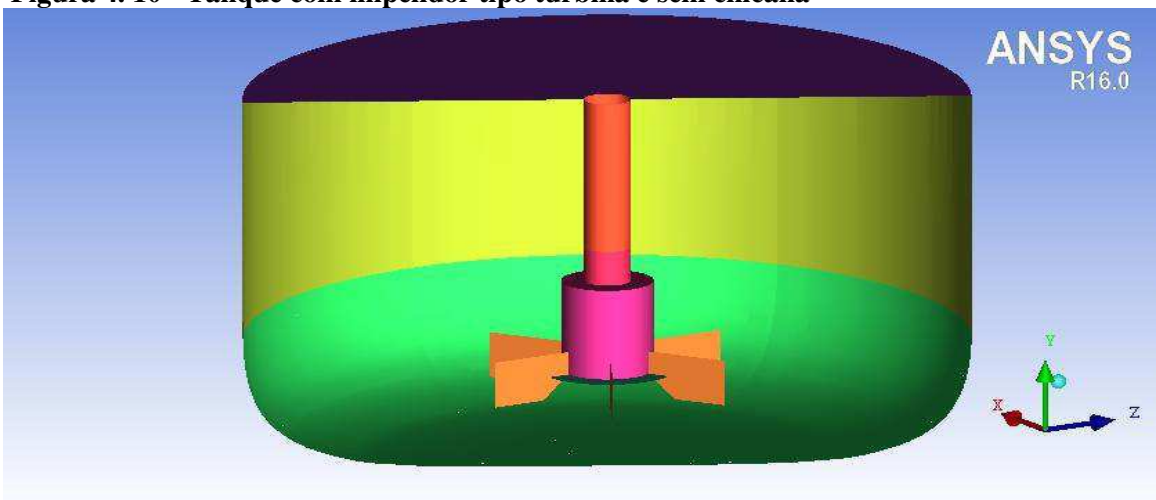
Fonte: Autora (2017)

Figura 4. 9 - Tanque com impelidor tipo turbina e com chicana



Fonte: Autora (2017)

Figura 4. 10 - Tanque com impelidor tipo turbina e sem chicana



Fonte: Autora (2017)

As medidas de comprimento do tanque foram tomadas com o auxílio do paquímetro e estão dispostas na Tabela 4.9. Na geometria foi considerado apenas o volume útil do reator (preenchido pelos reagentes), por isso, para cada reação, a malha do reator tem altura diferente.

Tabela 4.9 - Medidas do tanque

Propriedade	Tamanho (m)
Diâmetro	0,147
	0,078 (M1, M2, M3, M4)
Altura	0,085 (E1, E2)
	0,087 (E3, E4)
Diâmetro da haste	0,0095
Largura da chicana	0,011

Fonte: Autora (2017)

Foram utilizados dois domínios para a geometria do tanque - um domínio rotativo (impelidor) e um domínio estacionário para o restante do tanque. Para reduzir o esforço computacional, as geometrias foram feitas de modo a representar uma secção longitudinal do tanque. No caso do impelidor de pás inclinadas, que possui 4 pás, na presença de chicana, 6 chicanas, foi utilizado uma secção de ângulo igual a 180°. Para a turbina Rushton, que possui 6 pás, tanto na presença de chicana como na ausência de chicana, o ângulo foi de 60°. A geometria e a malha foram criadas no software Ansys ICEM 16.0.

Para encontrar um tamanho máximo de elemento razoável, considerou-se 1/20 da altura do tanque (aproximadamente 10 cm), ou seja, aproximadamente 0,005 m. Entretanto, é compreensível que em regiões como a fina lâmina do impelidor, esse tamanho de elemento não seja adequado, portanto foi utilizado um tamanho máximo menor em superfícies de menores dimensões, como forma de refinamento. Considerou-se então 1/10 da largura da pá (10 mm), ou seja, 0,001 m, que foi aplicada às superfícies da pá, do cubo, da haste e do anel (no caso da turbina). Este refinamento superficial é propagado decrescentemente pela malha superficial de outras partes e pela malha volumétrica.

Foram utilizadas malhas híbridas através do método *Tetra/Mixed* do ICEM. Este método permite a geração de camadas de prismas nas superfícies e núcleos de hexaedros. A malha contém elementos de tamanho máximo igual a 0,005 (0,001 em partes menores), 5 camadas de primas nas superfícies e núcleo de hexaedros (hexacore), Tabela 4.10. A

porcentagem de qualidade menor que 0,3 foi inferior a 3% para todas as malhas, o que prova que a qualidade de todas as malhas é satisfatória. A malha M2/M4 não tem hexaedros porque ao utilizar este elemento eram gerados vários elementos de péssima qualidade, isto pode estar associado ao fato de a altura do tanque ser pequena, deixando o tanque pequeno e complexo. A não utilização do núcleo de hexaedro apenas deve influenciar no tempo computacional e não no resultado obtido.

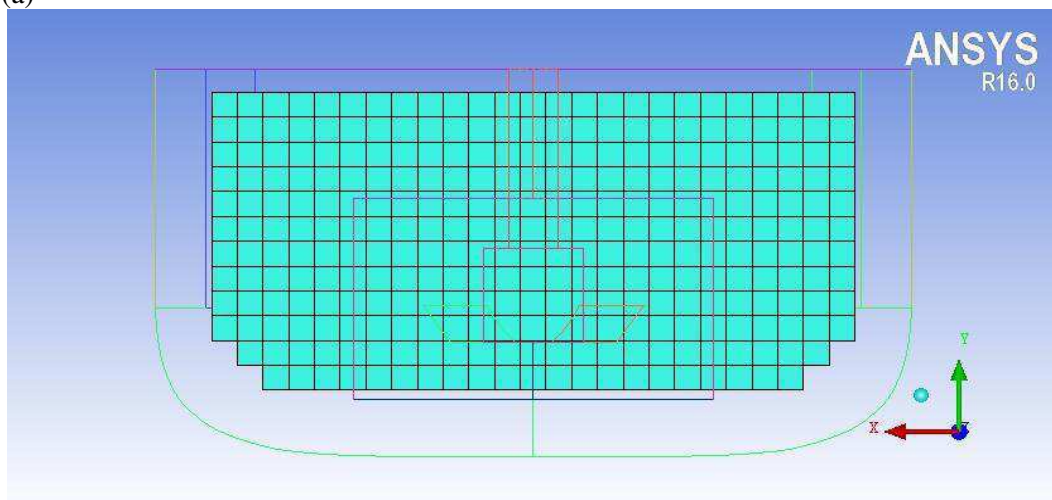
Tabela 4. 10 - Número de elementos das malhas

Malha	Nº tetra	Nº hexa	Nº prisma	Nº pira	Nº nós	% qualidade<0,3
M1/M3	78181	1561	46135	3470	42519	1,880
M2/M4	44629	0	15707	1030	17804	2,653
E1	30999	458	16676	1276	16617	1,652
E2	32551	425	16409	1490	16817	2,086
E3	31397	519	16843	1345	16908	1,655
E4	33011	470	16740	1579	17157	1,826

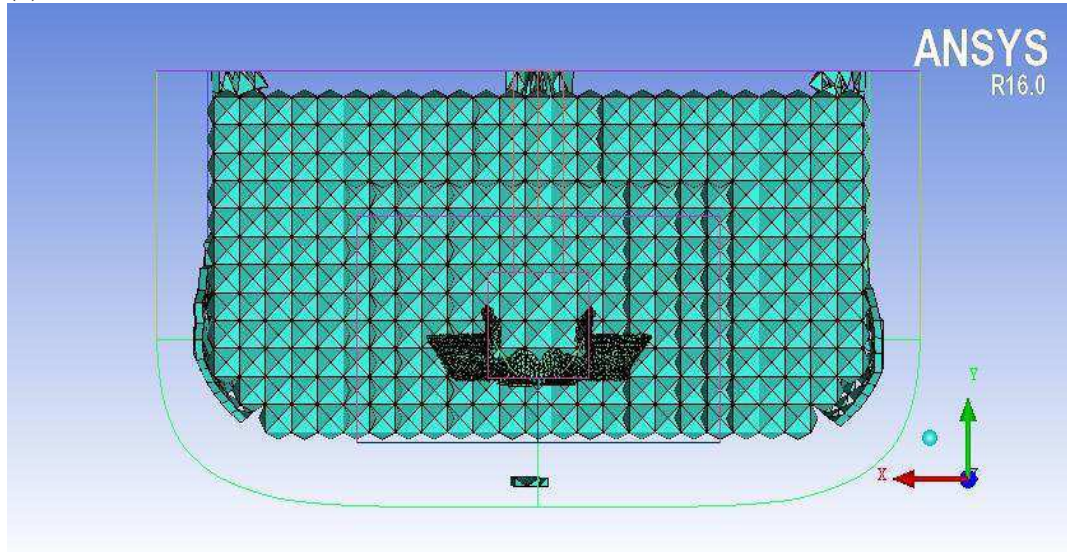
Fonte: Autora (2017)

As Figuras 4.11, 4.12 e 4.13 apresentam os elementos de malha obtidos para as geometrias M1/M3 (pás inclinadas e chicana), M2/M4 (turbina e chicana) e E1 (turbina sem chicana), respectivamente. Existe o núcleo de hexaedros, afastado das condições de contorno (paredes, impelidor e haste), que é encoberto pelos elementos piramidais que fazem a conexão deste com os elementos tetraédricos e por fim as camadas de prisma.

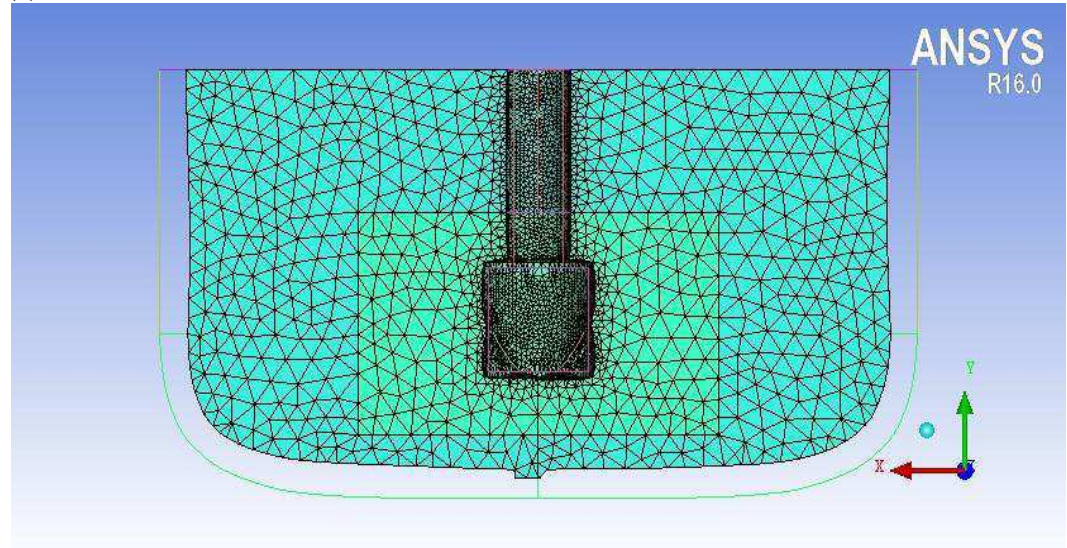
Figura 4. 11 - Malha M1/M3 - (a) hexaedros (b) pirâmides (c) tetraedros (d) prismas
(a)



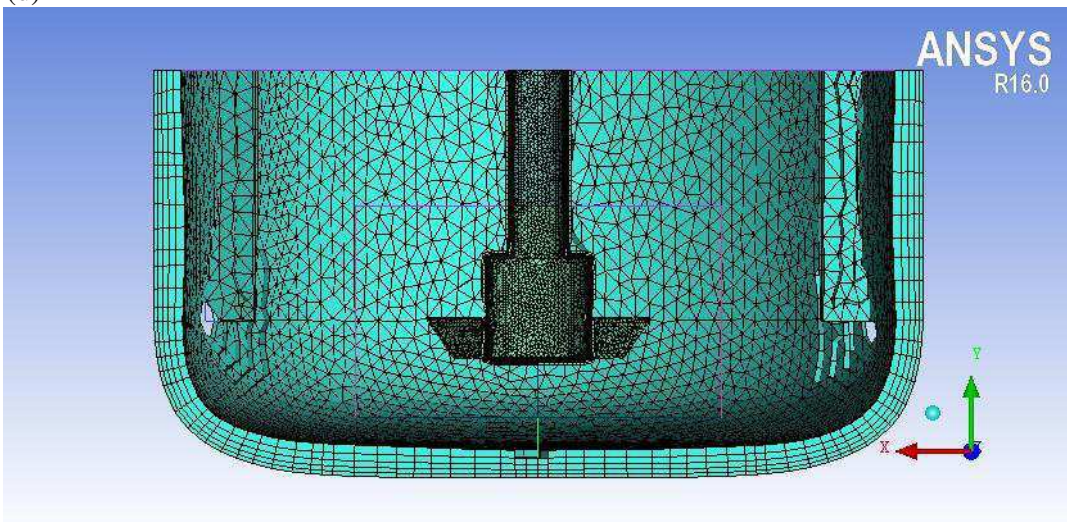
(b)



(c)



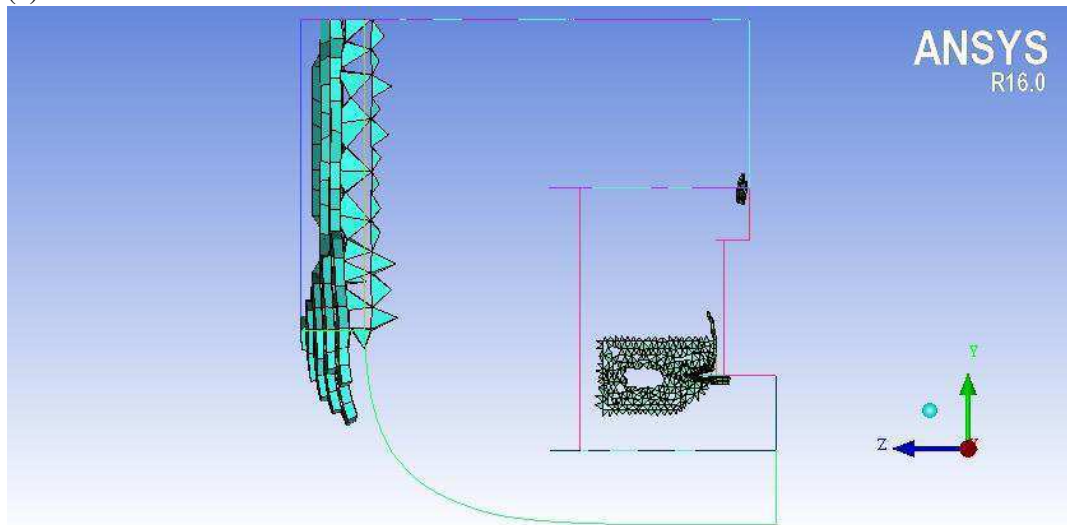
(d)



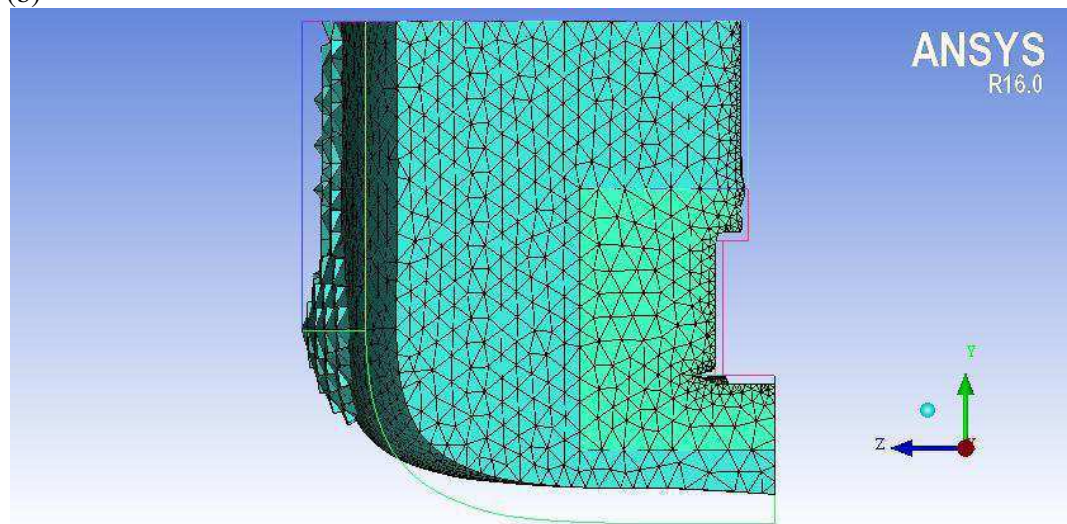
Fonte: Autora (2017)

Figura 4. 12 - Malha M2/M4 - (a) pirâmides (b) tetraedros (c) prismas

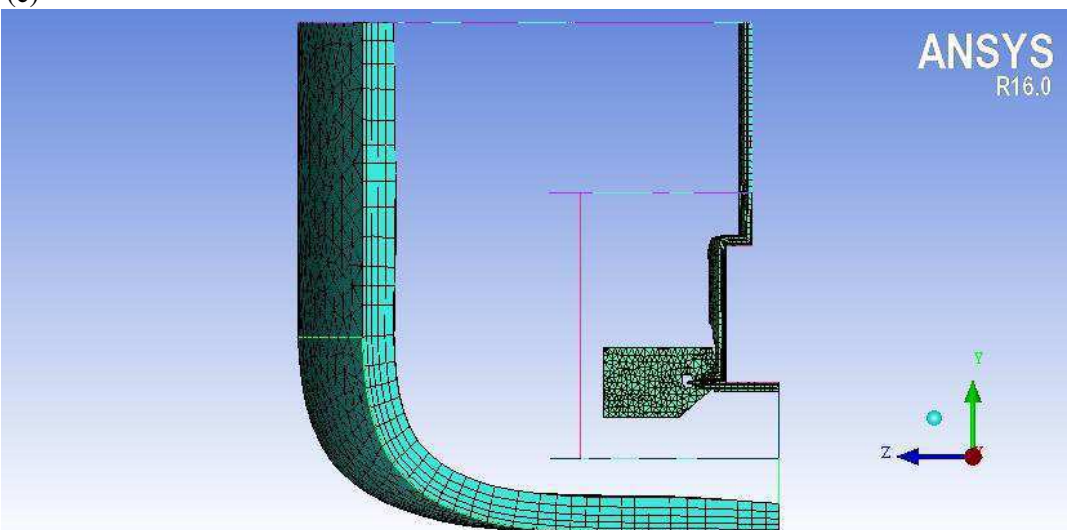
(a)



(b)

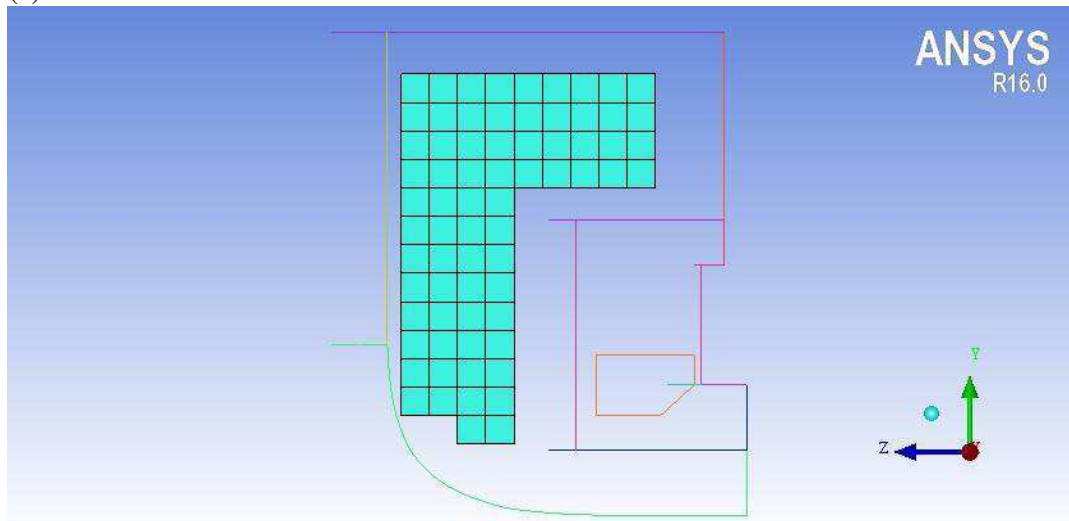


(c)

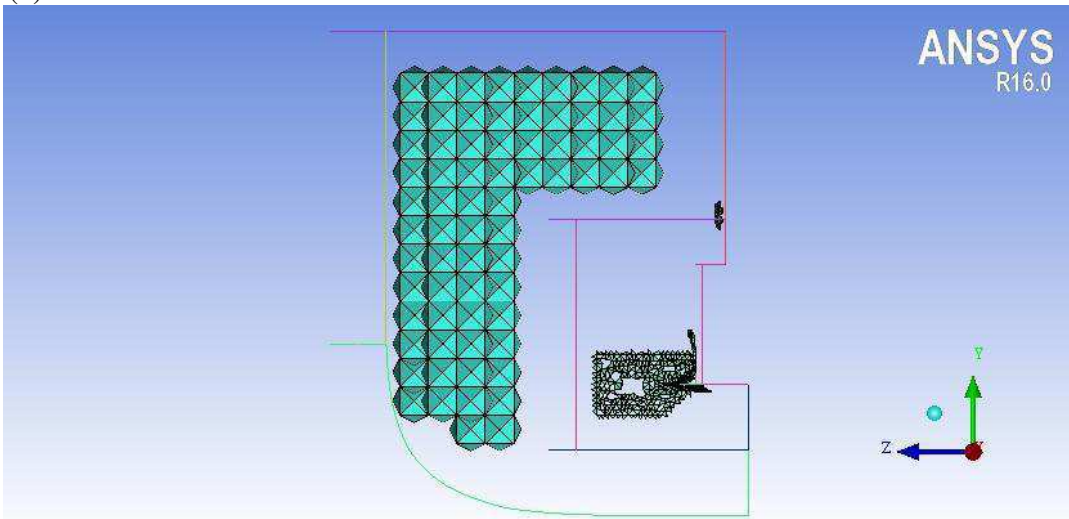


Fonte: Autora (2017)

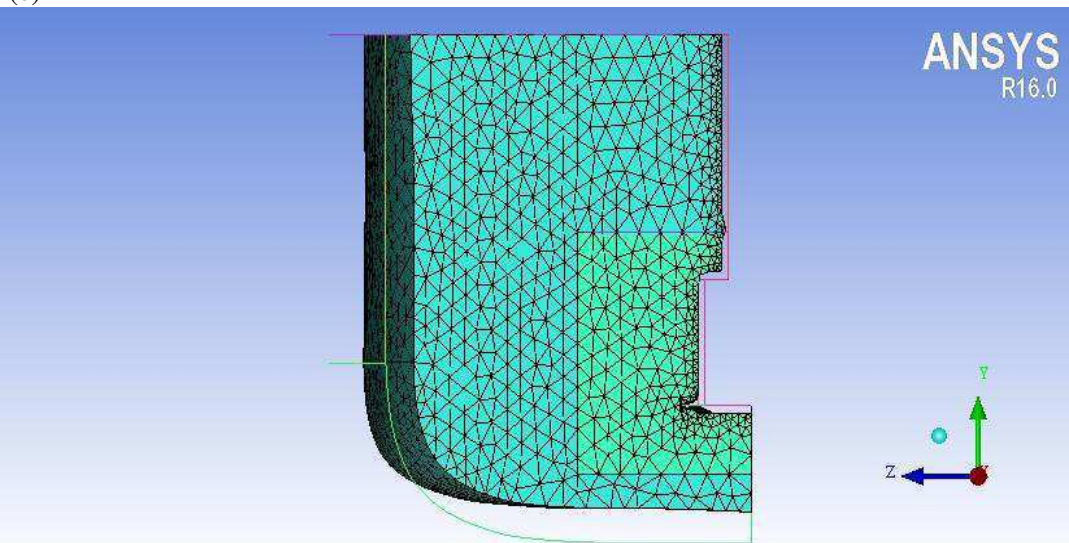
Figura 4. 13 - Malha E1 - (a) hexaedros (b) pirâmides (c) tetraedros (d) prismas
(a)



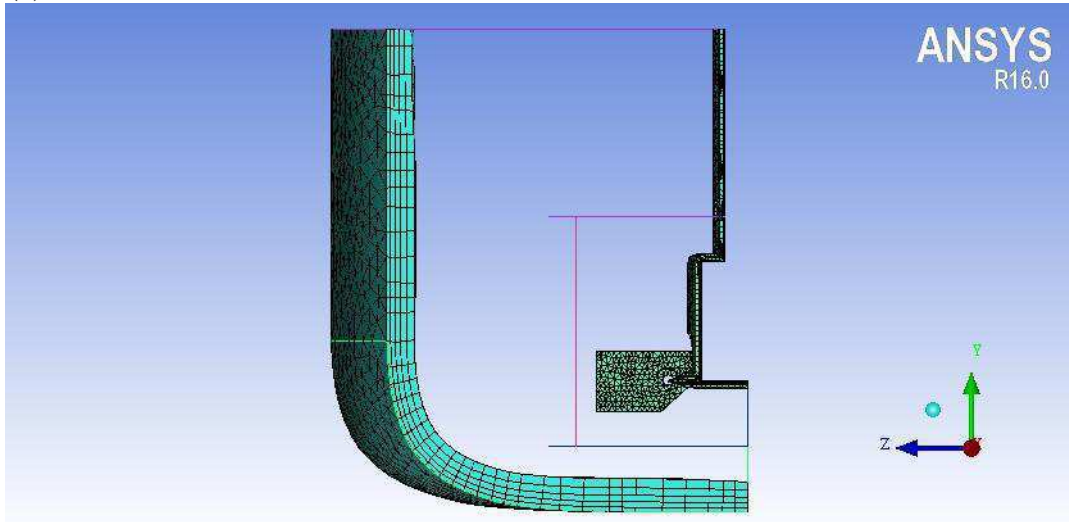
(b)



(c)



(d)



Fonte: Autora (2017)

As simulações foram conduzidas no software Ansys CFX. Tendo em vista que as simulações foram realizadas em estado transiente, foi utilizada a conexão entre domínios *Transient Rotor/Stator* no CFX-Pre.

A pressão de referência utilizada foi 1 atm. Os sistemas foram considerados monofásicos, então foi usada uma mistura homogênea de composição variável reacional multicomponente, portanto foi utilizado o modelo de flutuação completo. A velocidade de agitação variou para diferentes experimentos.

Foi utilizado o modelo RFR e com relação a turbulência, foi utilizado o modelo de turbulência k- ϵ . O modelo de reação utilizado foi o *Combined EDM/Finita Rate Chemistry Model* por ser mais versátil e por ser entendido que tanto a velocidade de reação, quanto a agitação são importantes para o processo.

Visto que em geral apresenta resultados mais rápidos, as simulações foram feitas utilizando paralelização local em 4 núcleos.

5 RESULTADOS

Esta seção compara os dados de caracterização do óleo e do biodiesel metílico e etílico de soja com dados da literatura. Também é mostrada a caracterização do óleo, biodiesel e mistura álcool e catalisador que foram utilizadas para as simulações no Ansys. Em seguida são discutidos os resultados dos planejamentos para produção de biodiesel de soja, verificando a influencia das variáveis analisadas. As análises no Ansys CFX são analisadas por fim, após ser feita a cinética para os diferentes casos do planejamento experimental.

5.1 Caracterização do óleo, do biodiesel metílico e do biodiesel etílico de soja

5.1.1 Caracterização do óleo de soja

A Tabela 5.1 apresenta os resultados das propriedades físico-químicas do óleo de soja.

Tabela 5.1 - Propriedades físico - químicas do óleo de soja

Características	Valores encontrados	Valores da literatura
Viscosidade, 40°C (cst)	31,4	32,7*
Ponto de congelamento (°C)	<-8	-12,2**
Densidade relativa, 20°C	0,919	0,919-0,925***
Densidade relativa , 25°C	0,917	0,916-0,922***
Índice de acidez (g de ac. oleico/100g)	0,284	< 0,3***
Índice de saponificação	187	189-195***

FONTE: *DABDOUB; BRONZEL; RAMPIN (2009); **MA; HANNA (1999); ***ANVISA (BRASIL, 1999)

O valor da viscosidade do óleo é superior ao valor da viscosidade de diesel, 1,9-4,1 cst (MA; HANNA, 1999). Por isso é realizada a transesterificação, pois o biodiesel tem a viscosidade mais próxima da viscosidade do diesel. A viscosidade encontrada teve um valor bem próximo da encontrada na literatura, que é um valor superior a do diesel fóssil.

Na análise do ponto de congelamento, o óleo de soja ficou sob refrigeração até a temperatura de -8 °C e não foi observada a formação de cristais, então o óleo pode ser utilizado em baixas temperaturas, pois é difícil congelar.

A densidade nas duas temperaturas e o índice de acidez tiveram valores dentro da margem estabelecida pela ANVISA para óleo de soja. Já o índice de saponificação ficou um pouco abaixo, isso pode estar relacionado à conservação e armazenamento do óleo.

5.1.2 Caracterização do biodiesel metílico de soja

A Tabela 5.2 apresenta os valores das propriedades físico-químicas para o biodiesel metílico de soja obtido no experimento 4, que obteve 99,0% de rendimento ao fim da reação.

Tabela 5. 2 - Propriedades físico-químicas para o biodiesel de soja

Características	Valores encontrados	Valores da literatura
Viscosidade, 40°C (cst)	4,2	3,0-6,0*
Densidade, 20°C (g/cm ³)	0,881	0,850-0,900*
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,318	<0,5*

FONTE: *ANP (BRASIL, 2008)

Para o biodiesel metílico de soja, os valores da viscosidade, da densidade e do índice de acidez estão de acordo com os valores da ANP.

5.1.3 Caracterização do biodiesel etílico de soja

A Tabela 5.3 apresenta os valores das propriedades físico-químicas para o biodiesel etílico de soja obtido no experimento 4, que obteve 99,0% de rendimento ao fim da reação.

Tabela 5. 3 - Propriedades físico-químicas para o biodiesel de soja

Características	Valores encontrados	Valores da literatura
Viscosidade, 40°C (cst)	4,0	3,0-6,0*
Densidade, 20°C (g/cm ³)	0,873	0,850-0,900*
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,614	<0,5*

FONTE: *ANP (BRASIL, 2008)

Para o biodiesel etílico de soja, os valores da viscosidade e da densidade estão de acordo com os valores da ANP. Já a acidez ficou acima do valor esperado, isso pode estar relacionado à purificação ou ainda à conservação do biodiesel.

5.1.4 Caracterização para simulação no Ansys

A Tabela 5.4 a seguir apresenta os resultados das caracterizações necessárias para a simulação das reações no Ansys.

Tabela 5.4 - Propriedades para biodiesel óleo e álcool

				Viscosidade	Densidade	Reação
				(Pa.s)	(kg/m³)	
Biodiesel	Metílico	30 °C		0,004568	874,6	M1, M2, M3, M4
	Etílico	30 °C		0,004392	865,6	E1, E2
		60 °C		0,002406	844,6	E3, E4
Óleo	Soja	30 °C		0,040605	910,4	M1, M2, M3, M4, E1, E2
		60 °C		0,015785	895,5	E3, E4
Álcool	Metílico	0,5% cat	30 °C	0,000719	803,5	M1, M2
		1% cat		0,001064		
	Etílico	30 °C		0,001714	806,3	E1, E2
		60 °C		0,000929	782,8	E3, E4

Fonte: Autora (2017)

5.2 Obtenção do biodiesel

5.2.1 Obtenção do biodiesel metílico de soja

A Tabela 5.5 a seguir apresenta os resultados dos rendimentos em porcentagem obtidos nas corridas experimentais, os experimentos de 9 a 16 são as duplicatas dos experimentos 1 a 8.

Tabela 5. 5 - Rendimentos obtidos nas corridas experimentais

Experimento	Impelidor	Chicana	Rotação (rpm)	Rendimento(%)
1	Pás	Sem	150	81,8
2	Turbina	Sem	150	84,2
3	Pás	Com	150	90,7
4	Turbina	Com	150	80,1
5	Pás	Sem	350	81,1
6	Turbina	Sem	350	86,7
7	Pás	Com	350	91,1
8	Turbina	Com	350	90,5
9	Pás	Sem	150	83,6
10	Turbina	Sem	150	86,2
11	Pás	Com	150	83,4
12	Turbina	Com	150	89,0
13	Pás	Sem	350	87,7
14	Turbina	Sem	350	84,3
15	Pás	Com	350	87,2
16	Turbina	Com	350	95,5

Fonte: Autora (2016)

A Tabela 5.6 apresenta os resultados dos rendimentos médios em porcentagem obtidos nas corridas experimentais juntamente com o erro associado a cada experimento.

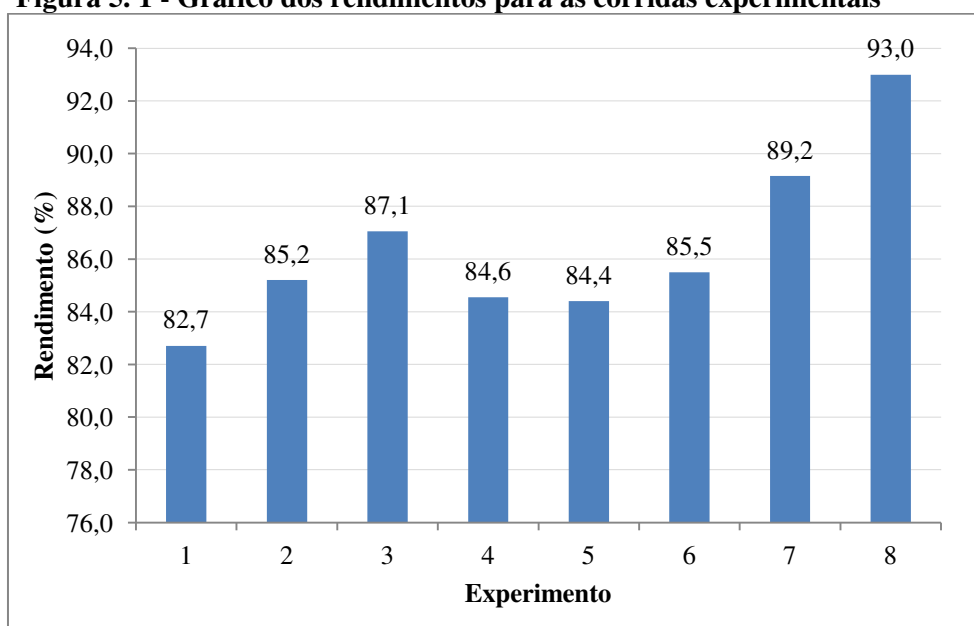
Tabela 5. 6 - Rendimentos médios nas corridas experimentais

Experimento	Impelidor	Chicana	Rotação (rpm)	Rendimento(%)
1	Pás	Sem	150	82,7 ± 1,27
2	Turbina	Sem	150	85,2 ± 1,41
3	Pás	Com	150	87,1 ± 5,16
4	Turbina	Com	150	84,6 ± 6,29
5	Pás	Sem	350	84,4 ± 4,67
6	Turbina	Sem	350	85,5 ± 1,70
7	Pás	Com	350	89,2 ± 2,76
8	Turbina	Com	350	93,0 ± 3,54

Fonte: Autora (2016)

A Figura 5.1 apresenta os valores com os rendimentos médios. O maior rendimento (93%) foi obtido para a reação de transesterificação utilizando impelidor tipo turbina, velocidade de agitação de 350 rpm e com a presença de chicana. No entanto, observa-se que para as demais condições também foram obtidos rendimentos consideráveis, acima de 80%. O menor rendimento médio foi obtido em condições completamente opostas. Observa-se que do menor valor obtido para o maior valor obtido a variação foi maior que 10%, o que é termos de redução de custo é um resultado satisfatório.

Figura 5.1 - Gráfico dos rendimentos para as corridas experimentais



Fonte: Autora (2016)

Foram calculados os efeitos principais para chicana, impelidor e velocidade de agitação, também foram encontrados os efeitos de interação, Figura 5.2. Os efeitos representam a influência que cada variável exerce sobre a resposta do sistema (rendimento).

Dependendo da geometria do impelidor é possível ter diferentes comportamentos da direção do fluido, mas todos convergem para um mesmo resultado que é promover a homogeneidade do meio reacional. A potência fornecida ao impelidor também influencia na resposta do rendimento, pois rotações menores apresentaram menor desempenho na maioria dos experimentos. A chicana, normalmente apresenta resultados muito significativos, pois evitando a formação de vórtices, elimina a possibilidade de entrada de ar para o sistema.

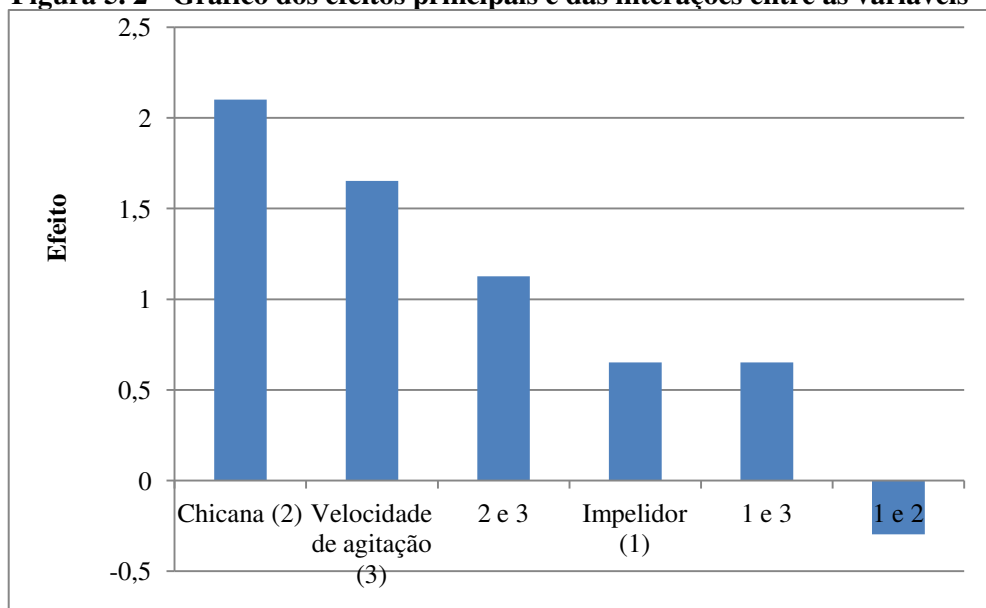
Observando a Figura 5.2, passando do nível inferior (sem chicana) para o nível superior (com chicana) o rendimento aumentou, então maiores rendimentos foram obtidos

para os experimentos com chicana, como era esperado, já que a chicana aumenta a homogeneidade do sistema. Quando analisada a velocidade de agitação, ao mudar do nível inferior (150 rpm) para o nível superior (350 rpm) o rendimento aumentou, então a maior velocidade levou a maiores rendimentos, devido ao fato do aumento da velocidade favorecer o choque entre as moléculas de óleo e álcool durante o processo reacional.

Os efeitos tiveram valores pequenos quando se muda de nível o tipo de impelidor. Mudando do nível inferior (pás inclinadas) para o nível superior (turbina) o rendimento aumentou. O impelidor tipo turbina leva a maiores rendimentos e para transferência de massa esse é o tipo de impelidor mais utilizado, por apresentar melhor desempenho.

Os efeitos de interação mostraram que o nível superior leva a maiores rendimentos, apenas para a interação entre chicana e impelidor o nível inferior foi melhor. Utilizando impelidor tipo pás inclinadas sem chicana os rendimentos foram maiores. Impelidor de pás retas inclinadas apresentam escoamento axial e, para esse tipo de escoamento, verificou-se que é melhor reação sem chicana.

Figura 5.2 - Gráfico dos efeitos principais e das interações entre as variáveis



Fonte: Autora (2016)

5.2.2 Obtenção do biodiesel etílico de soja

A Tabela 5.7 a seguir apresenta os resultados dos rendimentos em porcentagem obtidos nas corridas experimentais os experimentos de 9 a 16 são as duplicatas dos experimentos 1 a 8.

Tabela 5.7 - Rendimentos obtidos nas corridas experimentais

Experimento	Impelidor	Chicana	Rotação (rpm)	Rendimento(%)
1	Pás	Sem	150	75,8
2	Turbina	Sem	150	91,5
3	Pás	Com	150	85,9
4	Turbina	Com	150	80,4
5	Pás	Sem	350	86,4
6	Turbina	Sem	350	92,3
7	Pás	Com	350	81,2
8	Turbina	Com	350	93,4
9	Pás	Sem	150	80,6
10	Turbina	Sem	150	87,5
11	Pás	Com	150	80,2
12	Turbina	Com	150	76,5
13	Pás	Sem	350	80,7
14	Turbina	Sem	350	86,3
15	Pás	Com	350	84,7
16	Turbina	Com	350	92,8

Fonte: Autora (2016)

A Tabela 5.8 apresenta os resultados dos rendimentos médios em porcentagem obtidos nas corridas experimentais juntamente com erro associado a cada experimento.

Tabela 5.8 - Rendimentos médios nas corridas experimentais

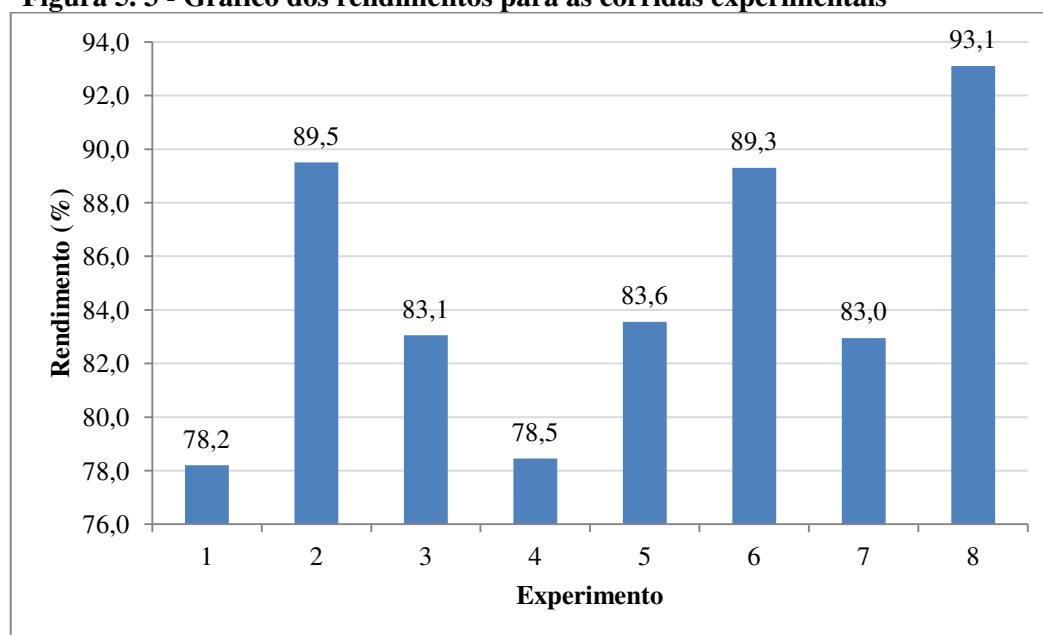
Experimento	Impelidor	Chicana	Rotação (rpm)	Rendimento(%)
1	Pás	Sem	150	78,2 ± 3,39
2	Turbina	Sem	150	89,5 ± 2,83
3	Pás	Com	150	83,1 ± 4,03
4	Turbina	Com	150	78,5 ± 2,76
5	Pás	Sem	350	83,6 ± 4,03
6	Turbina	Sem	350	89,3 ± 4,24
7	Pás	Com	350	83,0 ± 2,47
8	Turbina	Com	350	93,1 ± 0,42

Fonte: Autora (2016)

A Figura 5.3 apresenta os valores com os rendimentos médios apresentados na Tabela 8 para as corridas experimentais.

O maior rendimento (93,1%) foi obtido para a reação de transesterificação utilizando impelidor tipo turbina, velocidade de agitação de 350 rpm e com a presença de chicana. O menor rendimento médio foi obtido em condições completamente opostas. Observa-se que do menor valor obtido para o maior valor obtido a variação foi de quase 15%, o que é termos de redução de custo é um aumento significativo.

Figura 5. 3 - Gráfico dos rendimentos para as corridas experimentais

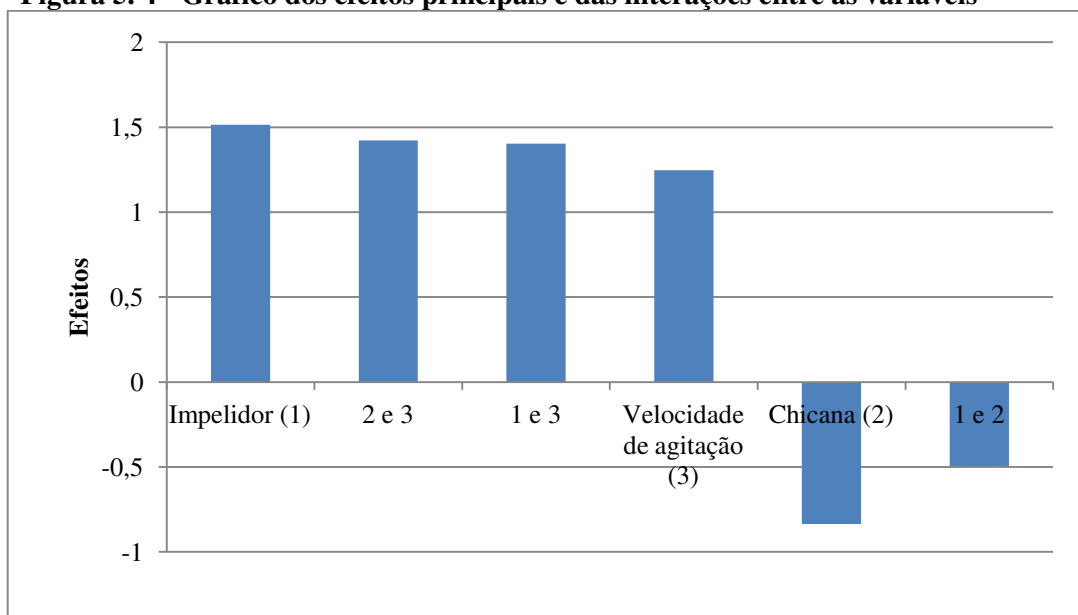


Fonte: Autora (2016)

Foram calculados os efeitos principais para chicana, impelidor e velocidade de agitação, também foram encontrados os efeitos de interação, Figura 5.4. Assim como para as reações com metanol, nas reações etílicas maiores rendimentos foram obtidos com a maior velocidade de agitação (350 rpm) e com o impelidor tipo turbina.

Quando se utiliza impelidor tipo pás é melhor conduzir a reação sem chicana para obter maiores rendimentos.

A interação entre velocidade de agitação e tipo de impelidor mostra que melhores rendimentos são obtidos em reações com impelidor tipo turbina e com velocidade de agitação de 350 rpm.

Figura 5.4 - Gráfico dos efeitos principais e das interações entre as variáveis

Fonte: Autora (2016)

5.3 Cinética da transesterificação do biodiesel

5.3.1 Cinética da transesterificação do biodiesel metílico de soja

Para a obtenção dos dados cinéticos da reação de óleo de soja com metanol para produção do biodiesel metílico de soja, foram calculados os rendimentos em biodiesel em tempos diferentes para cada uma das quatro reações. Em seguida foram calculadas as frações mássicas de óleo de soja (x_o), metanol (x_a), biodiesel metílico de soja (x_b) e glicerina (x_g).

As condições do experimento foram definidas de forma que fossem otimizadas as reações feitas no planejamento anterior, buscando um rendimento mínimo de 96,5%, que é o rendimento mínimo aceitável para que o biodiesel seja comercializado.

As reações tiveram como parâmetros fixos: presença de chicana - a presença de chicana levou a melhores rendimentos; velocidade de agitação de 450 rpm - no planejamento anterior a maior velocidade (350 rpm) levou a maiores rendimentos, logo a velocidade foi aumentada para tentar maior rendimento; razão óleo/álcool de 1/7 - no planejamento anterior a razão foi de 1/5 e como maior razão molar normalmente leva a maiores rendimentos, esta foi aumentada; tempo de 60 minutos - no planejamento anterior a reação foi encerrada em 30 minutos e os rendimentos foram elevados, mas não chegaram a 96,5%, então foi deixado um maior tempo para verificar se após 30 minutos ainda é viável continuar a reação; temperatura de 30 °C – como já foram melhoradas outras condições, a temperatura foi mantida em 30 °C.

As variáveis foram tipo de impelidor (pás inclinadas ou turbina) para verificar o efeito destes em condições operacionais diferentes e quantidade de catalisador (0,5% e 1%) para verificar se um aumento influencia no rendimento da reação. A Tabela 5.9 apresenta os rendimentos em diferentes tempos para as quatro reações com metanol.

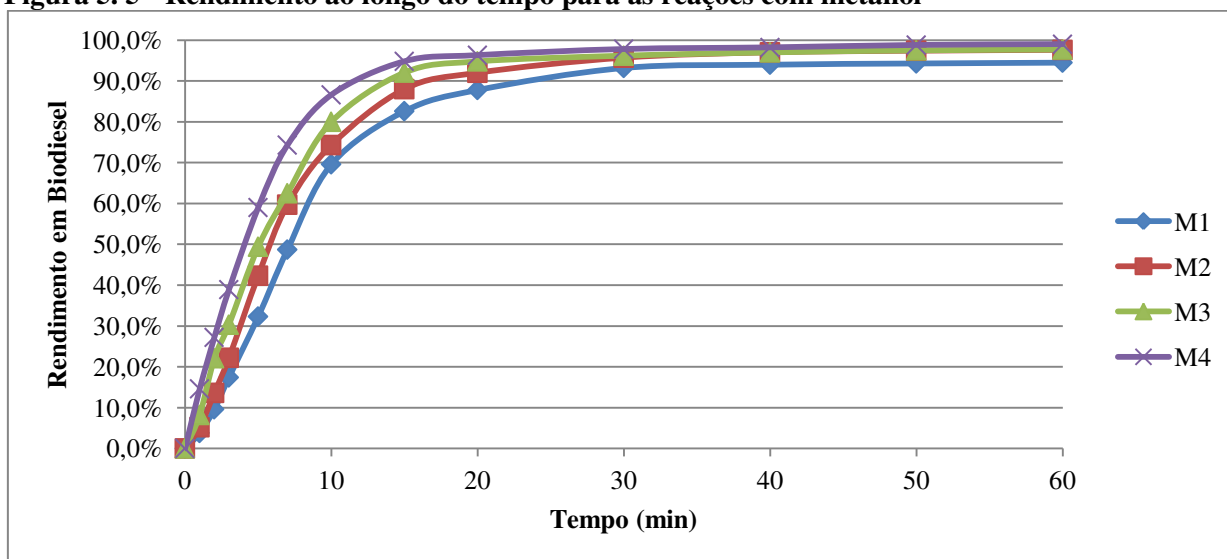
Tabela 5.9 - Rendimentos das reações com metanol

		M1	M2	M3	M4
Impelidor		Pás inclinadas	Turbina	Pás inclinadas	Turbina
Catalisador		0,5%	0,5%	1%	1%
Rendimento (%)	0 min	0,0	0,0	0,0	0,0
	1 min	3,8	5,2	8,2	14,6
	2 min	9,6	13,6	22,1	27,2
	3 min	17,4	22,2	30,3	38,9
	5 min	32,3	42,3	49,4	59,0
	7 min	48,7	59,7	62,5	74,3
	10 min	69,6	74,3	80,0	86,6
	15 min	82,6	88,0	92,1	94,8
	20 min	87,8	92,0	94,8	96,3
	30 min	93,2	95,7	96,2	97,8
	40 min	94,0	97,0	97,0	98,2
	50 min	94,3	97,4	97,5	98,8
60 min	94,5	97,6	97,7	99,0	

Fonte: Autora (2017)

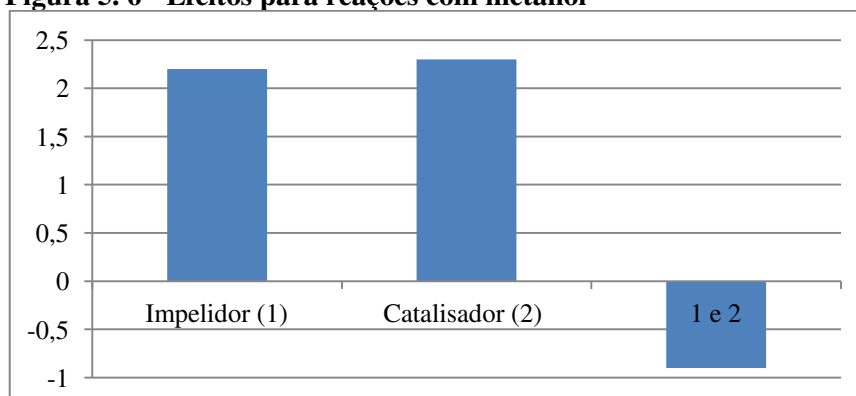
A Figura 5.5 mostra o rendimento em biodiesel para as quatro reações. No começo das reações, ocorre um aumento mais significativo no rendimento, e a partir de 30 minutos a variação no rendimento é pequena. O óleo e o metanol demoram a reagir e por isso o rendimento aumenta lentamente nos primeiros minutos.

Para a reação com impelidor tipo pás e 0,5% de catalisador não foi encontrado o rendimento esperado de 96,5%, mas para todas as outras condições o rendimento foi maior que 96,5% a partir de 40 minutos.

Figura 5.5 - Rendimento ao longo do tempo para as reações com metanol

Fonte: Autora (2017)

Foram calculados os efeitos principais para o tipo de impelidor e a quantidade de catalisador e a interação entre essas variáveis, Figura 5.6. Os efeitos mostraram que maiores rendimentos foram obtidos para as reações com impelidor tipo turbina e com 1% de catalisador. O impelidor tipo turbina é o mais utilizado para reações de transferência de massa por apresentar melhores resultados quando comparado com outros impelidores. O aumento na quantidade de catalisador aumentou o rendimento como era esperado, pois o catalisador aumenta a velocidade da reação e conseqüentemente o choque entre as moléculas, aumentando assim o rendimento.

Figura 5.6 - Efeitos para reações com metanol

Fonte: Autora (2017)

As tabelas 5.10, 5.11, 5.12 e 5.13 abaixo contem os dados de frações mássicas para as reações de transesterificação com metanol.

Tabela 5. 10 - Dados de frações mássicas para a reação M1

Tempo (min)	Óleo (x_o)(%)	Metanol (x_a)(%)	Biodiesel (x_b)(%)	Glicerina (x_g)(%)
0	79,58	20,42	0,00	0,00
1	76,56	20,09	3,03	0,32
2	71,94	19,58	7,67	0,81
3	65,74	18,90	13,90	1,46
5	53,89	17,60	25,80	2,71
7	40,83	16,17	38,91	4,09
10	24,19	14,34	55,63	5,84
15	13,84	13,20	66,03	6,93
20	9,69	12,75	70,19	7,37
30	5,39	12,27	74,51	7,83
40	4,75	12,20	75,15	7,89
50	4,51	12,18	75,39	7,92
60	4,35	12,16	75,55	7,94

Fonte: Autora (2017)

Tabela 5. 11 - Dados de frações mássicas para a reação M2

Tempo (min)	Óleo (x_o)(%)	Metanol (x_a)(%)	Biodiesel (x_b)(%)	Glicerina (x_g)(%)
0	79,58	20,42	0,00	0,00
1	75,44	19,97	4,15	0,44
2	68,76	19,23	10,86	1,14
3	61,92	18,48	17,73	1,86
5	45,93	16,73	33,80	3,55
7	32,07	15,20	47,71	5,01
10	20,45	13,93	59,39	6,24
15	9,53	12,73	70,35	7,39
20	6,35	12,38	73,55	7,73
30	3,40	12,06	76,51	8,04
40	2,36	11,94	77,55	8,15
50	2,04	11,91	77,87	8,18
60	1,88	11,89	78,03	8,20

Fonte: Autora (2017)

Tabela 5. 12 - Dados de frações mássicas para a reação M3

Tempo (min)	Óleo (x_o)(%)	Metanol (x_a)(%)	Biodiesel (x_b)(%)	Glicerina (x_g)(%)
0	79,58	20,42	0,00	0,00
1	73,06	19,70	6,55	0,69
2	62,00	18,49	17,65	1,85
3	55,48	17,77	24,21	2,54
5	40,28	16,11	39,47	4,15
7	29,85	14,96	49,95	5,25
10	15,91	13,43	63,95	6,72
15	6,31	12,37	73,59	7,73
20	4,12	12,13	75,79	7,96
30	3,00	12,01	76,91	8,08
40	2,36	11,94	77,55	8,15
50	1,96	11,90	77,95	8,19
60	1,80	11,88	78,11	8,20

Fonte: Autora (2017)

Tabela 5. 13 - Dados de frações mássicas para a reação M4

Tempo (min)	Óleo (x_o)(%)	Metanol (x_a)(%)	Biodiesel (x_b)(%)	Glicerina (x_g)(%)
0	79,58	20,42	0,00	0,00
1	67,97	19,15	11,66	1,22
2	57,94	18,05	21,73	2,28
3	48,63	17,02	31,08	3,26
5	32,63	15,27	47,15	4,95
7	20,45	13,93	59,39	6,24
10	10,65	12,85	69,23	7,27
15	4,12	12,13	75,79	7,96
20	2,92	12,00	76,99	8,09
30	1,72	11,87	78,19	8,21
40	1,41	11,84	78,51	8,25
50	0,93	11,78	78,99	8,30
60	0,77	11,77	79,15	8,31

Fonte: Autora (2017)

Para as reações com metanol o melhor ajuste cinético foi o de primeira ordem. A constante de velocidade de reação é calculada baseada na diminuição da fração mássica de óleo. A Equação 5.1 utilizada para o ajuste de primeira ordem foi:

$$x_o = x_{oi} \cdot e^{-k \cdot t} \quad (5.1)$$

Onde:

x_o é a fração mássica de óleo;

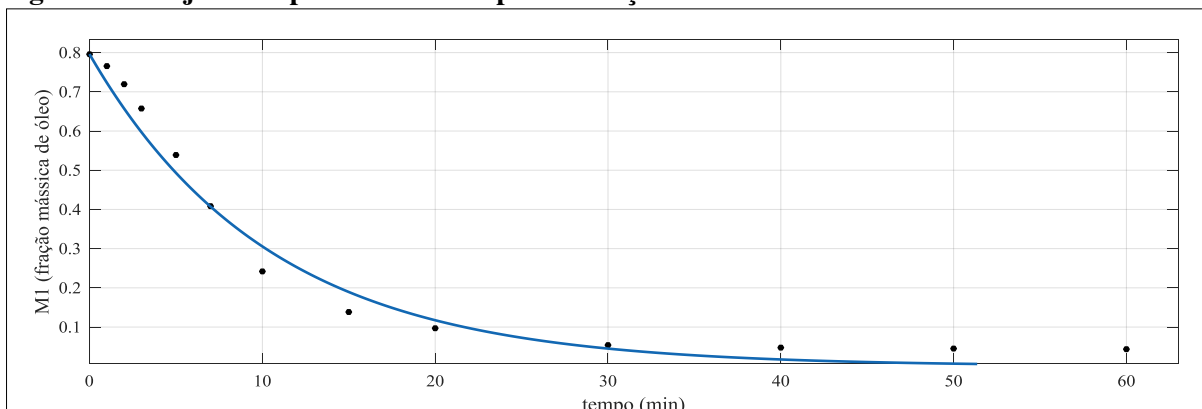
x_{oi} é a fração mássica de óleo inicial;

t é o tempo;

k é a constante cinética.

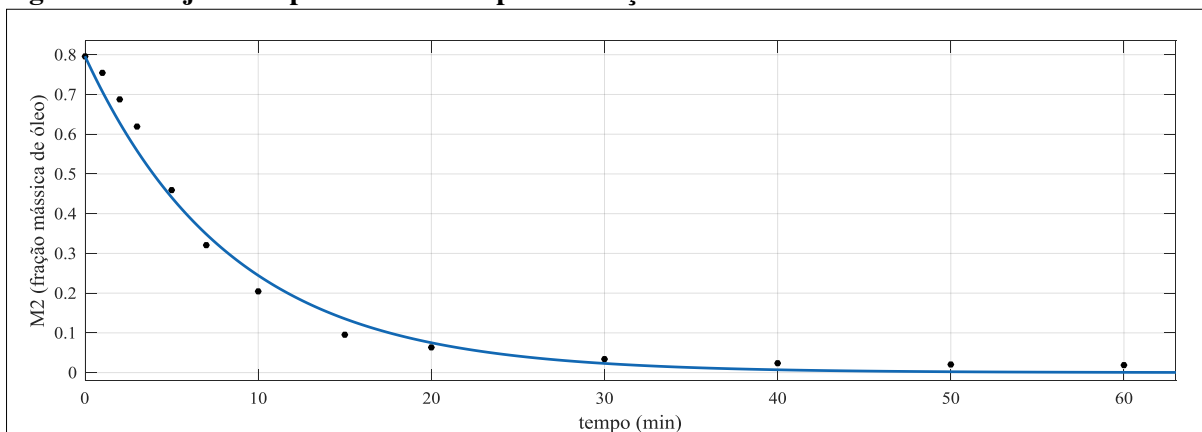
As Figuras 5.7, 5.8, 5.9 e 5.10 mostram os ajustes não lineares de primeira ordem para as reações M1, M2, M3 e M4, respectivamente.

Figura 5.7 - Ajuste de primeira ordem para a reação M1

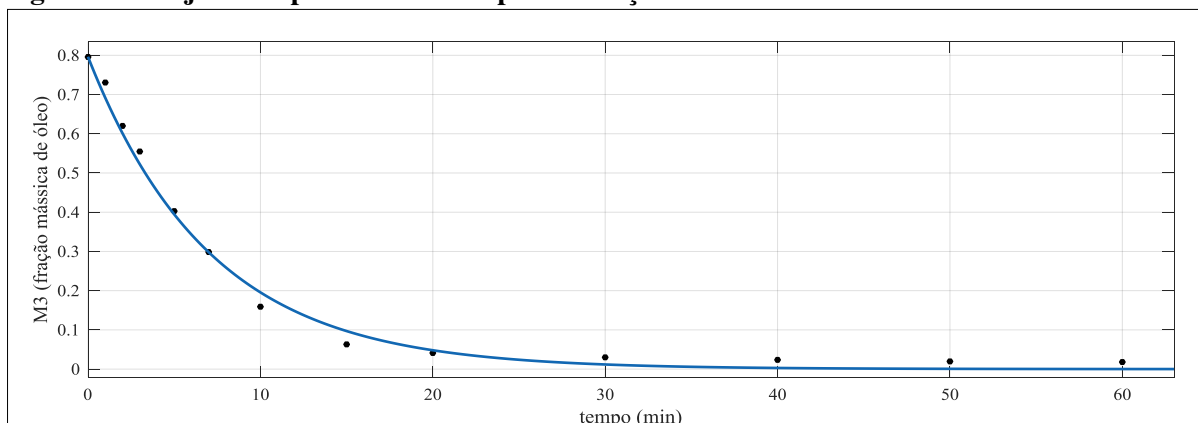


Fonte: Autora (2017)

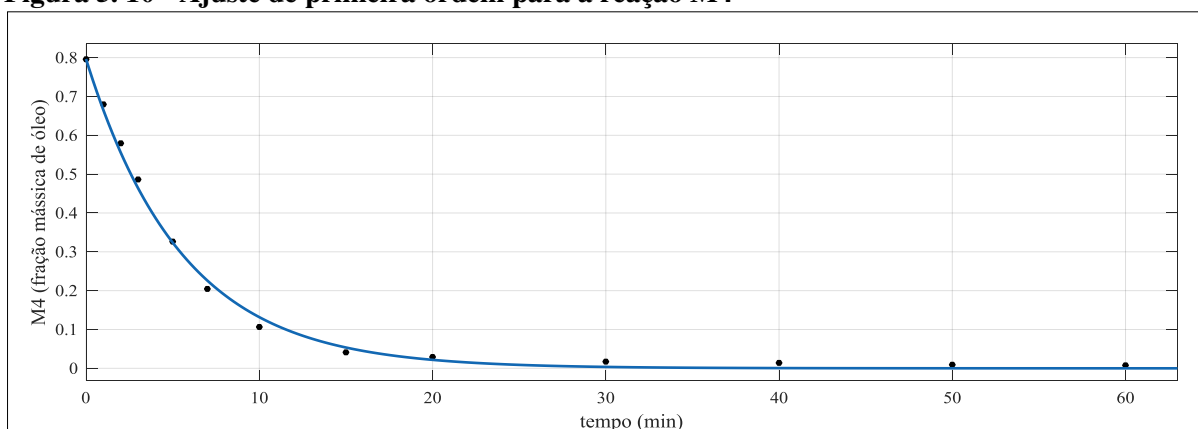
Figura 5.8 - Ajuste de primeira ordem para a reação M2



Fonte: Autora (2017)

Figura 5. 9 - Ajuste de primeira ordem para a reação M3

Fonte: Autora (2017)

Figura 5. 10 - Ajuste de primeira ordem para a reação M4

Fonte: Autora (2017)

A tabela 5.14 apresenta os valores de k para as reações, o valor de R^2 e do RMSE. O valor de k , apesar de ter valores próximos nas reações devendo a taxa intrínseca ser algum valor em torno deles, varia para as diferentes condições de reação, sendo menor para a reação M1, que foi com impelidor tipo pás inclinadas e 0,5% de catalisador, e maior para a reação M4, que foi com impelidor tipo turbina e 1% de catalisador. O coeficiente de correlação R^2 foi igual ou maior que 0,98 para todas as reações, comprovando a forte relação entre os dados e o ajuste. A raiz do erro quadrático médio (Root Mean Square Error – RMSE) foi menor que 0,05 para todas as reações, e é um erro consideravelmente pequeno.

Tabela 5. 14 - Resultados do ajuste cinético para metanol

Reação	Ordem	K	R^2	RMSE
M1	1	0,096	0,98	0,04342
M2	1	0,118	0,99	0,03525
M3	1	0,140	0,99	0,02409
M4	1	0,180	1,00	0,01614

Fonte: Autora (2017)

Com os valores da Tabela 5.14 e a equação 5.1 foram calculadas as frações mássicas para o biodiesel, glicerina e álcool e a taxa de reação utilizando as Equações 5.4, 5.5, 5.6 e 5.7 respectivamente.

$$\xi = \frac{n_b - n_{bi}}{3} = \frac{n_g - n_{gi}}{1} = \frac{n_a - n_{ai}}{-3} = \frac{n_o - n_{oi}}{-1} \quad (5.2)$$

$$n_o = n_{oi} \cdot e^{-k \cdot t} \quad (5.3)$$

$$n_b = -3(n_o - n_{oi}) \leftrightarrow x_b = \frac{3MM_b}{m_t} (n_{oi} - n_o) \quad (5.4)$$

$$n_g = -(n_o - n_{oi}) \leftrightarrow x_g = \frac{MM_g}{m_t} (n_{oi} - n_o) \quad (5.5)$$

$$n_a - n_{ai} = 3(n_o - n_{oi}) \leftrightarrow n_a - 7n_{oi} = 3n_o - 3n_{oi} \leftrightarrow x_a = \frac{MM_a}{m_t} (4n_{oi} + 3n_o) \quad (5.6)$$

$$r_A = k \cdot \left(\frac{m_t}{V \cdot MM_o} \right) \cdot x_o \quad (5.7)$$

Onde:

n_b é o número de mols do biodiesel;

n_{bi} é o número de mols inicial do biodiesel;

n_g é o número de mols de glicerina;

n_{gi} é o número de mols inicial de glicerina;

n_a é o número de mols do álcool;

n_{ai} é o número de mols inicial do álcool;

n_o é o número de mols de óleo;

n_{oi} é o número de mols inicial de óleo;

k é a constante cinética;

t é o tempo;

x_b é a fração mássica do biodiesel;

MM_b é a massa molar do biodiesel;

m_t é a massa total;

x_g é a fração mássica de glicerina;

MM_g é a massa molar da glicerina;

x_a é a fração mássica de álcool;

MM_a é a massa molar do álcool;

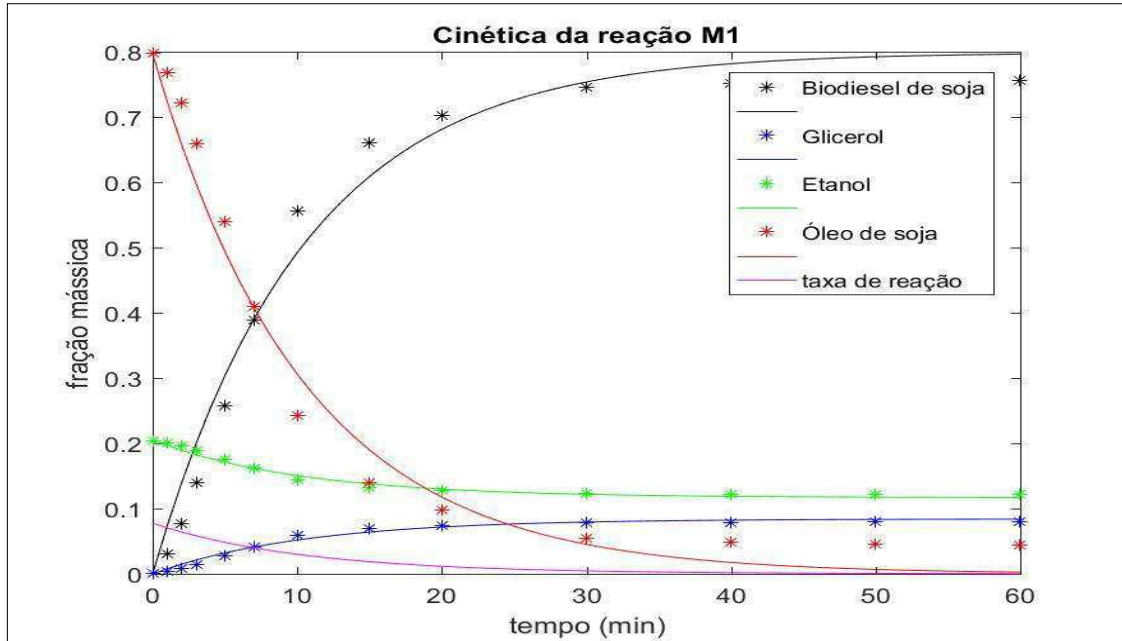
r_A é a taxa de reação;

V é o volume total;

x_o é a fração mássica do óleo.

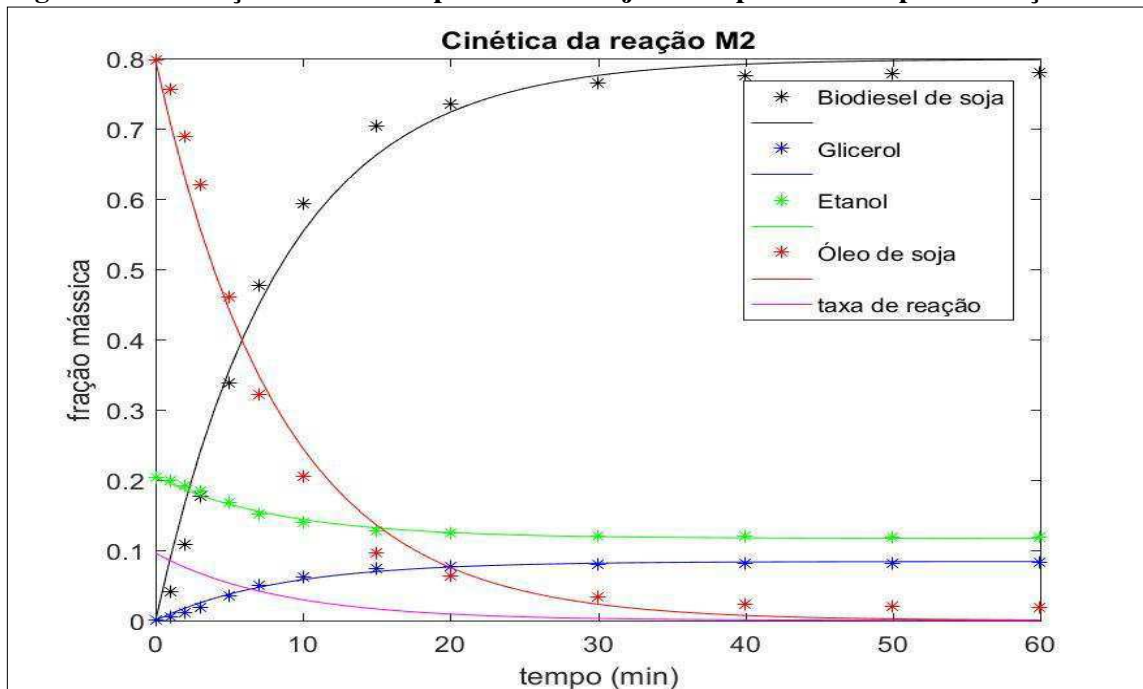
As Figuras 5.11, 5.12, 5.13 e 5.14 compararam as frações mássicas obtidas experimentalmente com os valores encontrados através do ajuste cinético para as reações M1, M2, M3 e M4, respectivamente, onde '*' é experimental e '-' é o ajuste. É possível observar que os valores são próximos, o que comprova que o ajuste foi satisfatório.

Figura 5. 11 - Frações mássicas experimentais e ajustadas pela cinética para a reação M1



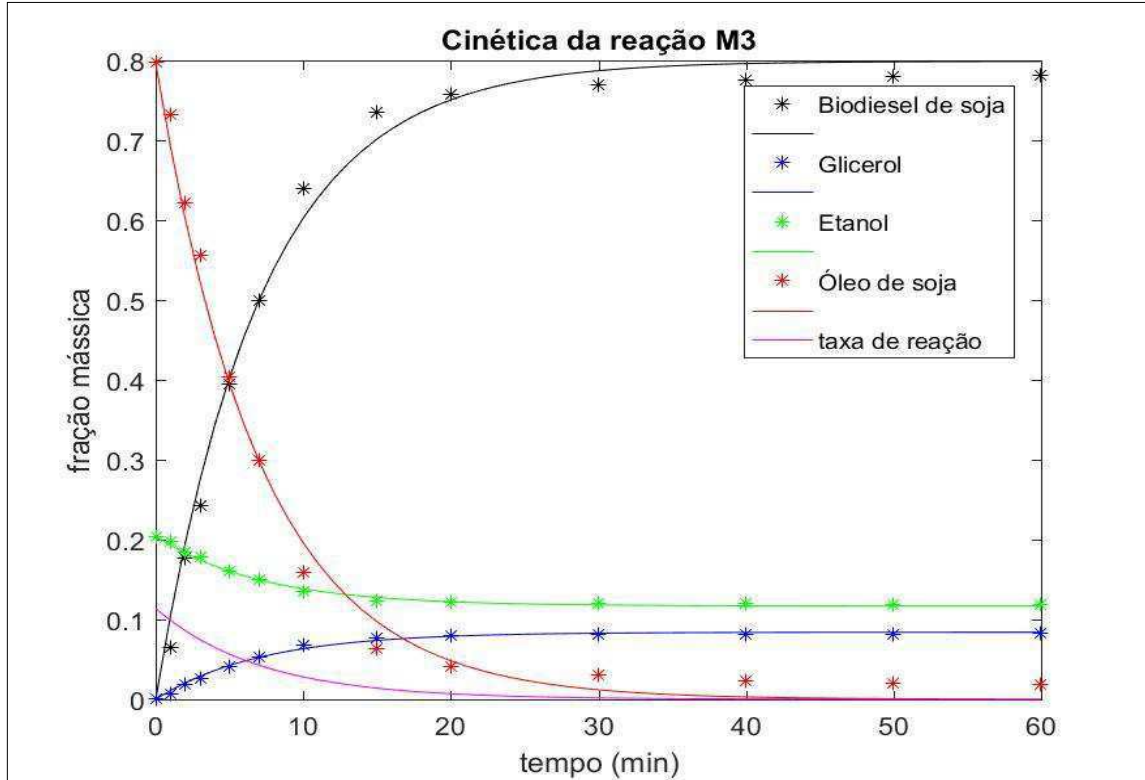
Fonte: Autora (2017)

Figura 5. 12 - Frações mássicas experimentais e ajustadas pela cinética para a reação M2



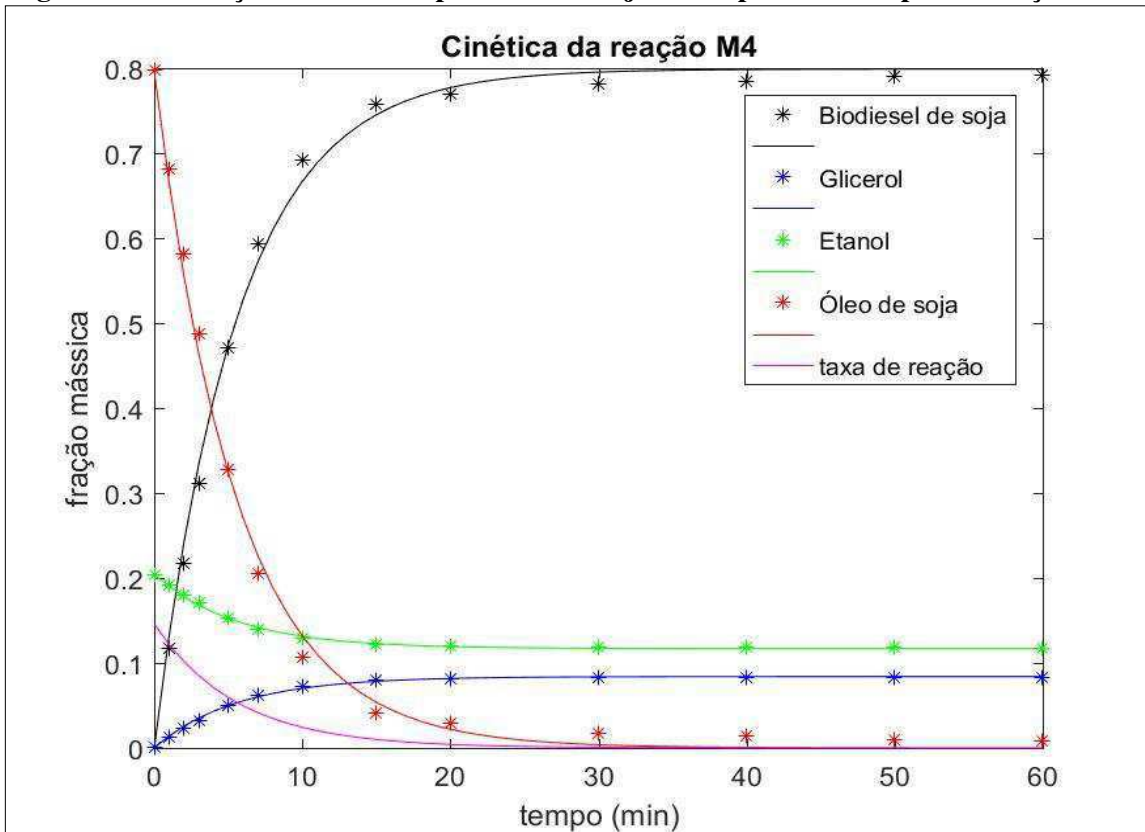
Fonte: Autora (2017)

Figura 5. 13 - Frações mássicas experimentais e ajustadas pela cinética para a reação M3



Fonte: Autor (2017)

Figura 5. 14 - Frações mássicas experimentais e ajustadas pela cinética para a reação M4



Fonte: Autora (2017)

5.3.2 Cinética da transesterificação do biodiesel etílico de soja

Foram calculados os rendimentos em biodiesel etílico de soja em diferentes tempos da reação para que fossem obtidos posteriormente os dados cinéticos da reação de transesterificação. Foram calculadas em seguida as frações mássicas de óleo de soja (x_o), etanol (x_a), biodiesel etílico de soja (x_b) e glicerina (x_g).

Para o novo planejamento foram utilizadas condições que levassem a rendimentos mínimos de 96,5%, rendimento mínimo aceitável para que o biodiesel seja comercializado, utilizando como parâmetro para a otimização o planejamento anterior.

As reações tiveram como parâmetros fixos: razão óleo/álcool de 1/7 - no planejamento anterior a razão foi de 1/5 e como maior razão molar normalmente leva a maiores rendimentos, esta foi aumentada; tempo de 60 minutos - no planejamento anterior a reação foi encerrada em 30 minutos e os rendimentos foram elevados, mas não chegaram a 96,5%, então foi deixado um maior tempo para verificar se após 30 minutos ainda é viável continuar a reação; quantidade de catalisador 1% - a quantidade de catalisador foi aumentada para buscar maiores rendimentos; impelidor tipo turbina – reações com esse impelidor obtiveram melhores rendimentos, então as reações foram conduzidas apenas com esse tipo de impelidor; velocidade de agitação de 350 rpm - a maior velocidade (350 rpm) levou a maiores rendimentos.

As variáveis foram presença de chicana (sem ou com) para verificar o efeito destes em condições operacionais diferentes, visto que o efeito principal da presença foi negativo, mas quando analisada a interação entre presença de chicana e aumento na velocidade de agitação o efeito foi positivo; e temperatura (30 °C e 60 °C), pois como essa variável ainda não tinha sido estudada foi importante ver o efeito desta.

A Tabela 5.15 apresenta as condições utilizadas em cada reação e os rendimentos obtidos em diferentes tempos.

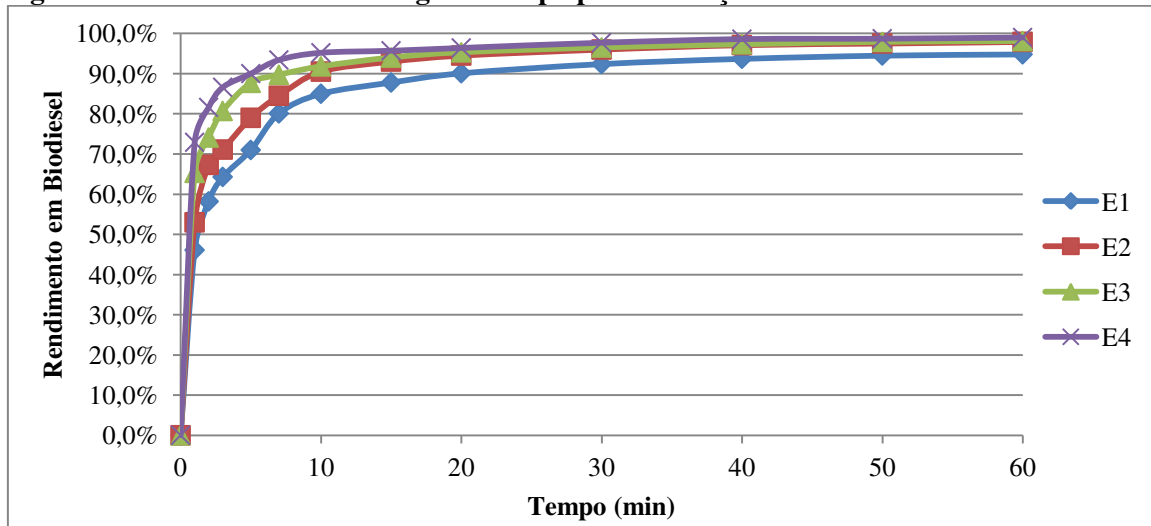
Tabela 5. 15 - Condições experimentais e rendimentos para as reações com etanol

		E1	E2	E3	E4
Chicana		Sem	Com	Sem	Com
Temperatura		30 °C	30 °C	60 °C	60 °C
Rendimento	0 min	0,0	0,0	0,0	0,0
	1 min	46,1	53,0	65,3	72,9
	2 min	58,2	67,3	74,1	81,6
	3 min	64,3	71,1	80,7	86,6
	5 min	71,0	79,0	87,7	90,0
	7 min	80,1	84,5	89,7	93,4
	10 min	85,0	90,5	91,8	95,2
	15 min	87,8	93,0	94,0	95,7
	20 min	90,1	94,5	95,3	96,4
	30 min	92,4	96,0	96,5	97,7
	40 min	93,7	97,1	97,3	98,6
	50 min	94,5	97,5	97,9	98,7
	60 min	94,8	97,9	98,1	99,0

Fonte: Autora (2017)

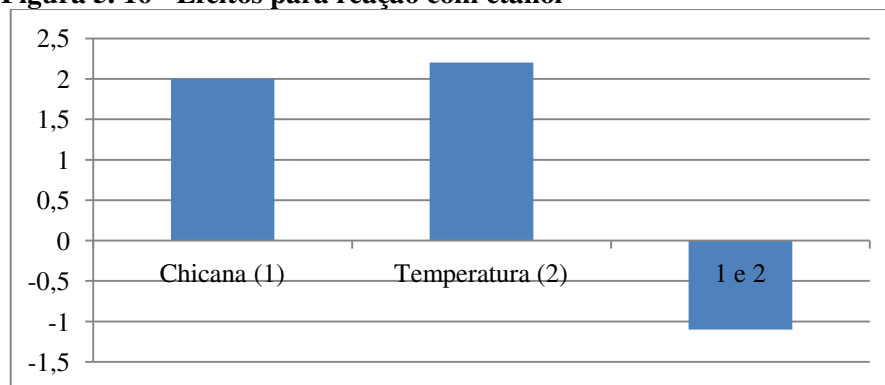
A Figura 5.15 mostra o rendimento em biodiesel para as quatro reações com etanol. No começo das reações já é possível observar um rendimento alto, diferente das reações com metanol. Esse alto rendimento já nos primeiros minutos se deve ao fato do etanol se misturar facilmente ao óleo, fazendo com que a reação ocorra.

A partir de 40 minutos os rendimentos variam pouco. Para a reação sem chicana e com 30 °C o rendimento não chegou aos 96,5% esperado. Para todas as outras reações esse rendimento foi obtido.

Figura 5. 15 - Rendimento ao longo do tempo para as reações com etanol

Fonte: Autora (2017)

Foram calculados os efeitos principais para o tipo de impelidor e a quantidade de catalisador e a interação entre essas variáveis, Figura 5.16. Os efeitos mostraram que maiores rendimentos foram obtidos para as reações com impelidor tipo turbina e com 1% de catalisador. O impelidor tipo turbina é o mais utilizado para reações de transferência de massa por apresentar melhores resultados quando comparado com outros impelidores. O aumento na quantidade de catalisador aumentou o rendimento como era esperado, pois o catalisador aumenta a velocidade da reação e conseqüentemente o choque entre as moléculas, aumentando assim o rendimento.

Figura 5. 16 - Efeitos para reação com etanol

Fonte: Autora (2017)

As Tabelas 5.16, 5.17, 5.18 e 5.19 abaixo contem os valores de frações mássicas para as reações de transesterificação com etanol.

Tabela 5. 16 - Dados de frações mássicas para a reação E1

Tempo (min)	Óleo (x_o)(%)	Etanol (x_a)(%)	Biodiesel (x_b)(%)	Glicerina (x_g)(%)
0	73,08	26,92	0,00	0,00
1	39,26	21,54	35,66	3,54
2	30,42	20,13	44,99	4,47
3	25,96	19,42	49,68	4,93
5	21,08	18,64	54,84	5,44
7	14,45	17,59	61,83	6,14
10	10,88	17,02	65,59	6,51
15	8,84	16,69	67,74	6,73
20	7,17	16,43	69,50	6,90
30	5,50	16,16	71,27	7,08
40	4,55	16,01	72,26	7,17
50	3,97	15,92	72,88	7,24
60	3,75	15,88	73,11	7,26

Fonte: Autora (2017)

Tabela 5. 17 - Dados de frações mássicas para a reação E2

Tempo (min)	Óleo (x_o)(%)	Etanol (x_a)(%)	Biodiesel (x_b)(%)	Glicerina (x_g)(%)
0	73,08	26,92%	0,00%	0,00
1	34,22	20,74%	40,98%	4,07
2	23,78	19,07%	51,99%	5,16
3	21,00	18,63%	54,91%	5,45
5	15,25	17,71%	60,98%	6,05
7	11,24	17,08%	65,21%	6,47
10	6,88	16,38%	69,81%	6,93
15	5,06	16,09%	71,73%	7,12
20	3,97	15,92%	72,88%	7,24
30	2,88	15,75%	74,03%	7,35
40	2,08	15,62%	74,87%	7,43
50	1,79	15,57%	75,18%	7,46
60	1,50	15,88%	73,11%	7,26

Fonte: Autora (2017)

Tabela 5. 18 - Dados de frações mássicas para a reação E3

Tempo (min)	Óleo (x_o)(%)	Etanol (x_a)(%)	Biodiesel (x_b)(%)	Glicerina (x_g)(%)
0	73,08	26,92	0,00	0,00
1	25,23	19,30	50,45	5,01
2	18,82	18,28	57,22	5,68
3	14,01	17,52	62,29	6,18
5	8,92	16,71	67,66	6,72
7	7,46	16,47	69,20	6,87
10	5,93	16,23	70,81	7,03
15	4,33	15,98	72,49	7,20
20	3,39	15,83	73,49	7,30
30	2,52	15,69	74,41	7,39
40	1,94	15,59	75,02	7,45
50	1,50	15,53	75,48	7,49
60	1,35	15,50	75,63	7,51

Fonte: Autora (2017)

Tabela 5. 19 - Dados de frações mássicas para a reação E4

Tempo (min)	Óleo (x_o)(%)	Etanol (x_a)(%)	Biodiesel (x_b)(%)	Glicerina (x_g)(%)
0	73,08	26,92	0,00	0,00
1	19,69	18,42	56,30	5,59
2	13,35	17,41	62,98	6,25
3	9,72	16,83	66,82	6,63
5	7,24	16,44	69,43	6,89
7	4,77	16,05	72,03	7,15
10	3,46	15,84	73,41	7,29
15	3,10	15,78	73,80	7,33
20	2,59	15,70	74,33	7,38
30	1,64	15,55	75,33	7,48
40	0,99	15,44	76,02	7,55
50	0,92	15,43	76,09	7,55
60	0,70	15,40	76,32	7,58

Fonte: Autora (2017)

Para as reações com etanol o melhor ajuste cinético foi o de segunda ordem. A constante de velocidade de reação é calculada baseada na diminuição da fração mássica de óleo. A Equação 5.8 utilizada para o ajuste de segunda ordem foi:

$$x_0 = \frac{1}{k \cdot \left(\frac{m}{V \cdot MM}\right) \cdot t + \frac{1}{x_{oi}}} \quad (5.8)$$

Onde:

x_o é a fração mássica de óleo;

x_{oi} é a fração mássica de óleo inicial;

t é o tempo;

k é a constante cinética;

m é a massa total;

V é o volume total;

MM é a massa molar do óleo.

Os dados de massa total, volume total e massa molar que serão utilizados no ajuste estão na Tabela 5.20 abaixo.

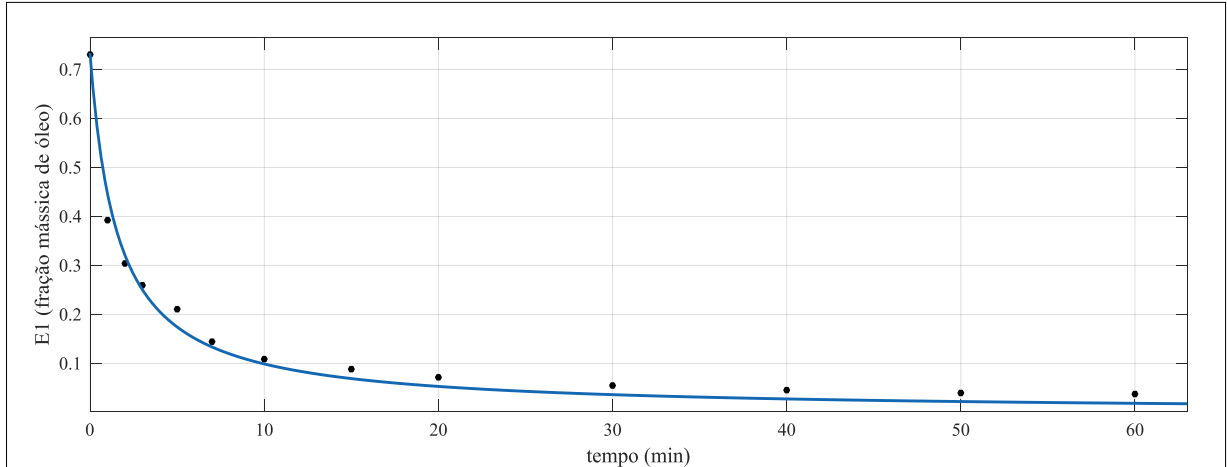
Tabela 5. 20 - Dados de massa e volume para as reações com etanol

Reação	m (g)	V (L)	MM (g/mol)
E1	1100	1,253	874
E2	1100	1,254	874
E3	1100	1,284	874
E4	1100	1,284	874

Fonte: Autora (2017)

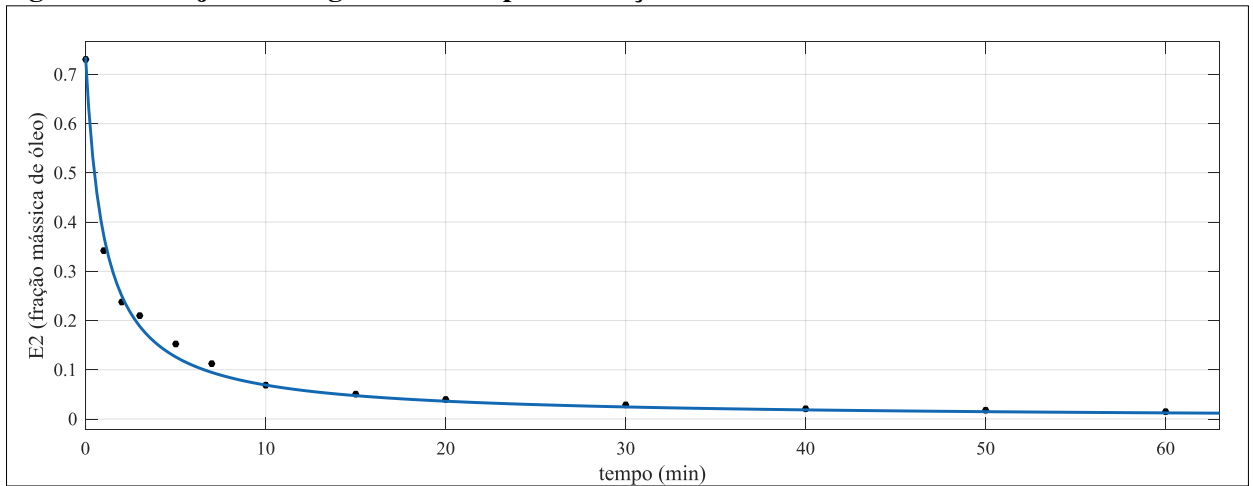
As Figuras 5.17, 5.18, 5.19 e 5.20 mostram os ajustes não lineares de segunda ordem para as reações E1, E2, E3 e E4, respectivamente.

Figura 5. 17 - Ajuste de segunda ordem para a reação E1



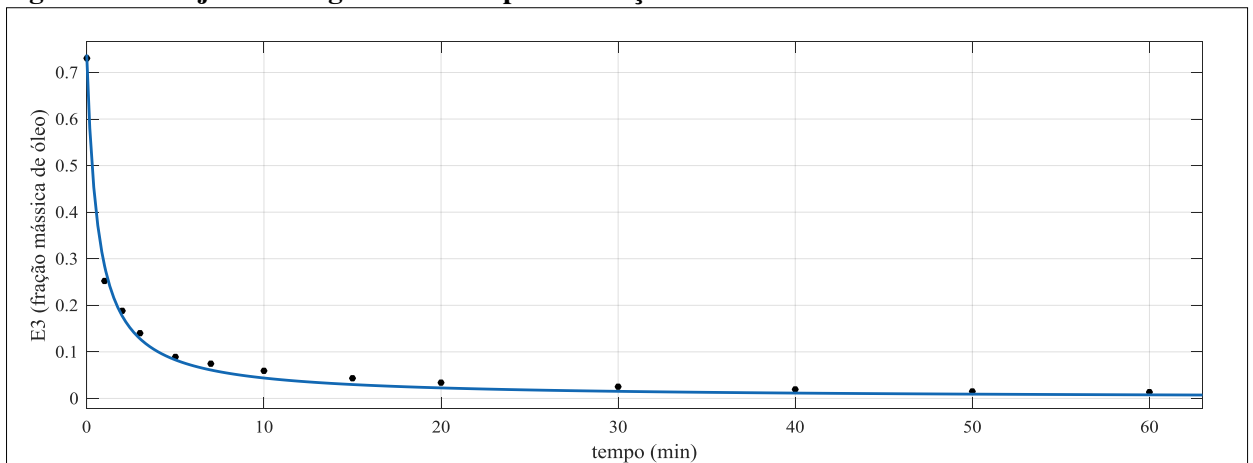
Fonte: Autora (2017)

Figura 5. 18 - Ajuste de segunda ordem para a reação E2

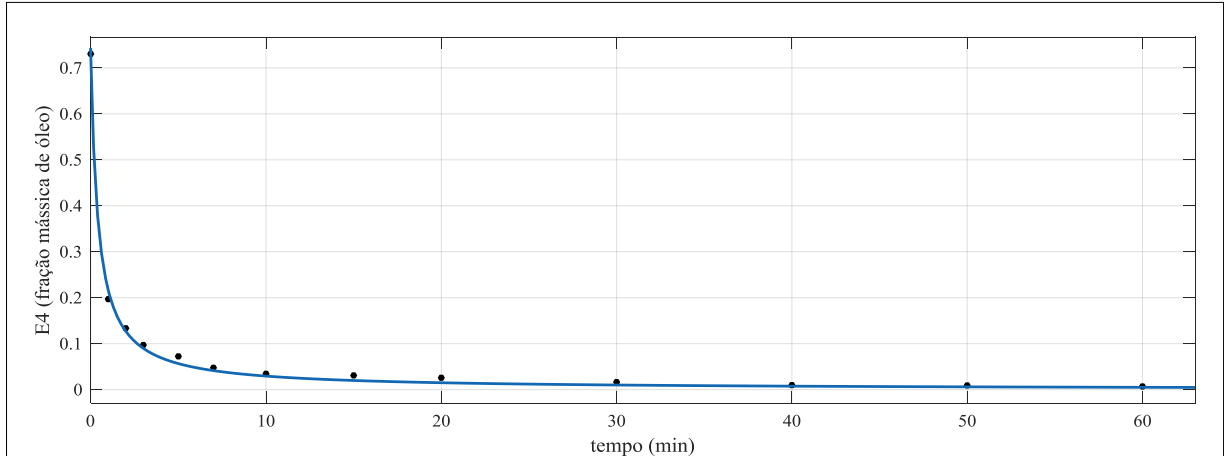


Fonte: Autora (2017)

Figura 5. 19 - Ajuste de segunda ordem para a reação E3



Fonte: Autora (2017)

Figura 5. 20 - Ajuste de segunda ordem para a reação E4

Fonte: Autora (2017)

A Tabela 5.21 apresenta os valores de k para as reações, o valor de R^2 e do RMSE. O valor de k varia para as diferentes condições de reação, não sendo possível então determinar a taxa intrínseca da reação, sendo menor para a reação E1, que foi sem chicana e temperatura de 30 °C, e maior para a reação E4, que foi com chicana e temperatura de 60 °C. Para comprovar a relação entre os dados e o ajuste é encontrado o coeficiente de correlação R^2 , que foi igual ou maior que 0,99 para todas as reações. A raiz do erro quadrático médio (Root Mean Square Error – RMSE) foi menor que 0,03 para todas as reações, e é um erro consideravelmente pequeno.

Tabela 5. 21 - Resultados do ajuste cinético para etanol

Reação	Ordem	k	R^2	RMSE
E1	2	0,870	0,99	0,02383
E2	2	1,308	0,99	0,01485
E3	2	2,188	0,99	0,01390
E4	2	3,320	1,00	0,00951

Fonte: Autora (2017)

Com os valores da Tabela 5.21 e a Equação 5.8 foram calculadas as frações mássicas para o biodiesel, glicerina e álcool e a taxa de reação utilizando as Equações 5.4, 5.5, 5.6 e 5.10, respectivamente.

$$n_o = \frac{1}{\frac{k}{v}t + \frac{1}{n_{oi}}} \quad (5.9)$$

$$rA = k \cdot \left(\frac{m_t}{V \cdot MM_o} \right)^2 \cdot x_o^2 \quad (5.10)$$

Onde:

n_o é o número de mols de óleo;

n_{oi} é o número de mols inicial de óleo;

k é a constante cinética;

t é o tempo;

m_t é a massa total;

r_A é a taxa de reação;

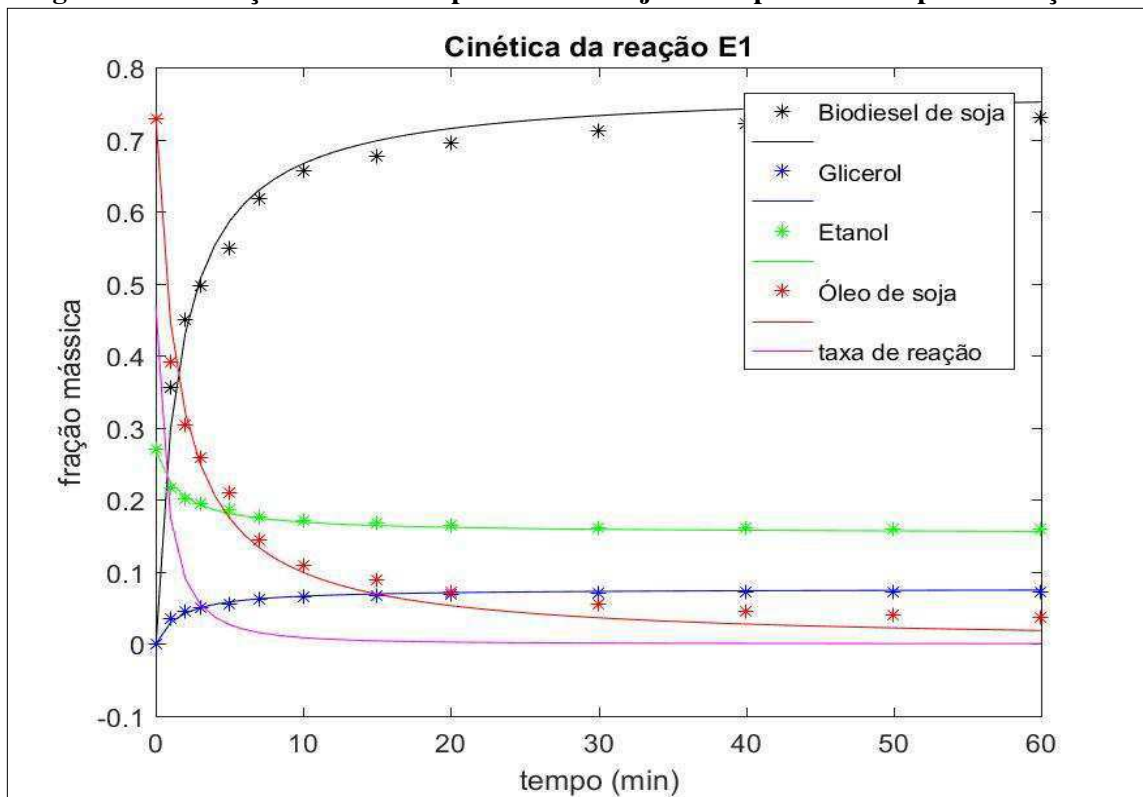
V é o volume total;

x_o é a fração mássica do óleo,

MM_o é a massa molar do óleo.

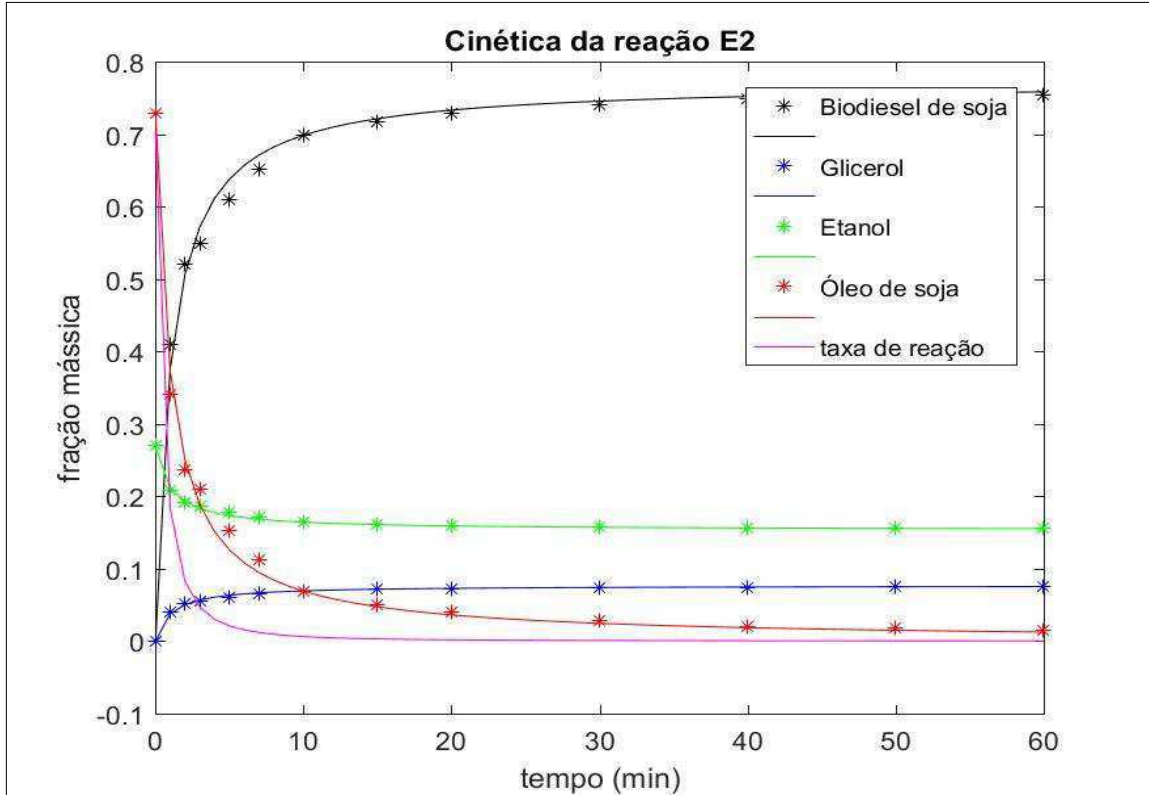
As Figuras 5.21, 5.22, 5.23 e 5.24 compararam as frações mássicas obtidas experimentalmente com os valores encontrados através do ajuste cinético para as reações E1, E2, E3 e E4, respectivamente, onde ‘*’ é experimental e ‘-’ é o ajuste. É possível observar que os valores são próximos, o que comprova que o ajuste foi satisfatório.

Figura 5. 21 - Frações mássicas experimentais e ajustadas pela cinética para a reação E1



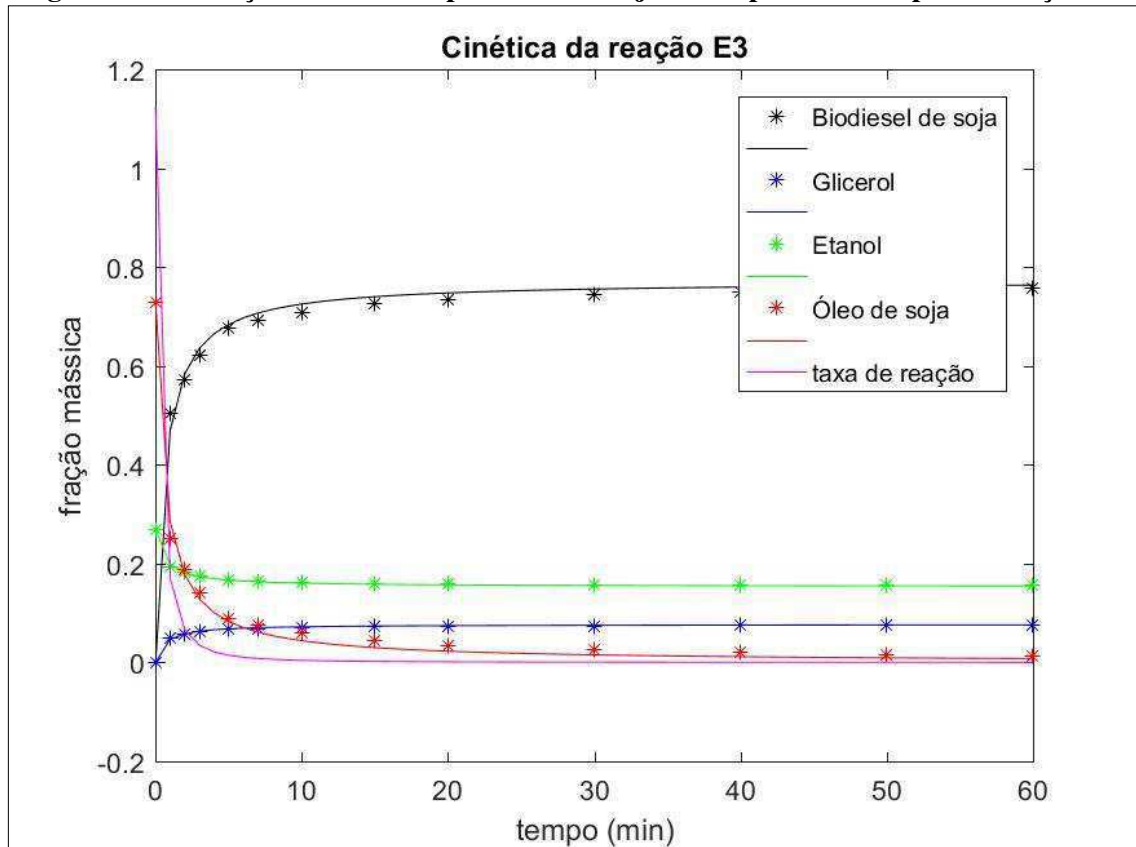
Fonte: Autora (2017)

Figura 5. 22 - Frações mássicas experimentais e ajustadas pela cinética para a reação E2



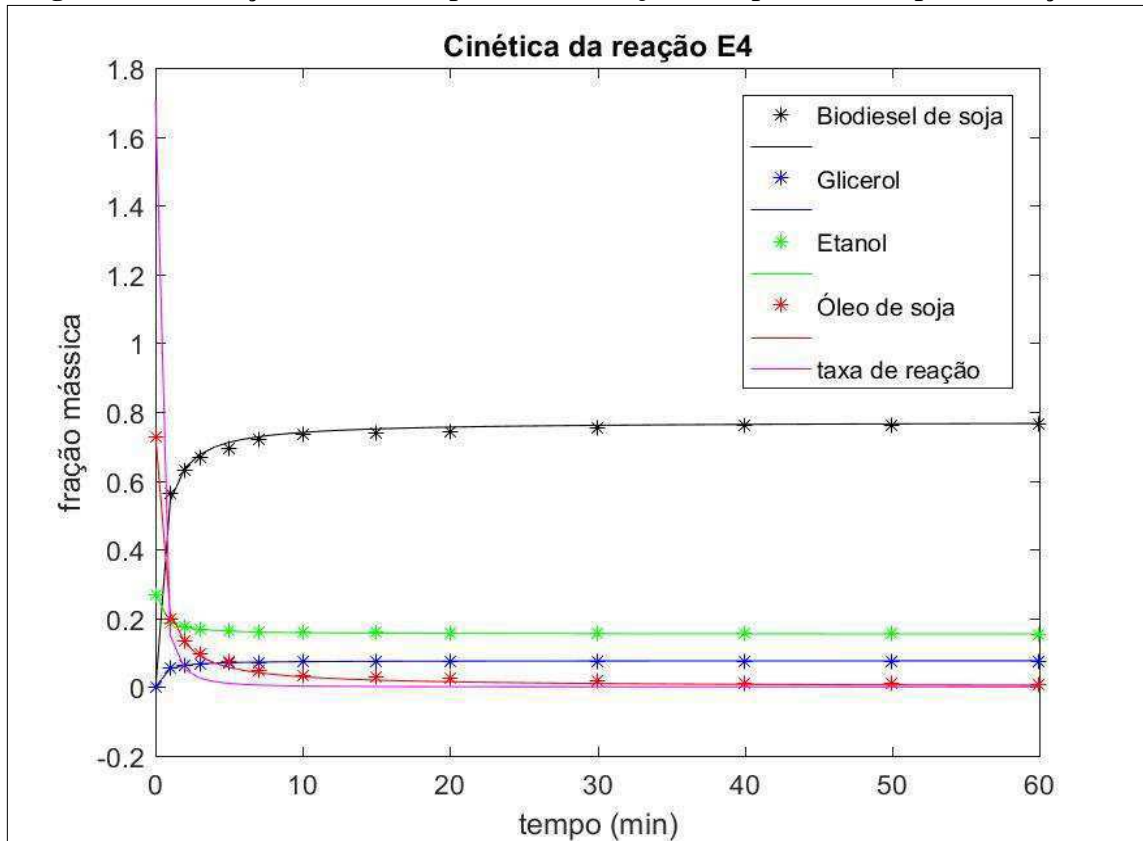
Fonte: Autora (2017)

Figura 5. 23 - Frações mássicas experimentais e ajustadas pela cinética para a reação E3



Fonte: Autora (2017)

Figura 5. 24 - Frações mássicas experimentais e ajustadas pela cinética para a reação E4



Fonte: Autora (2017)

5.4 Simulação

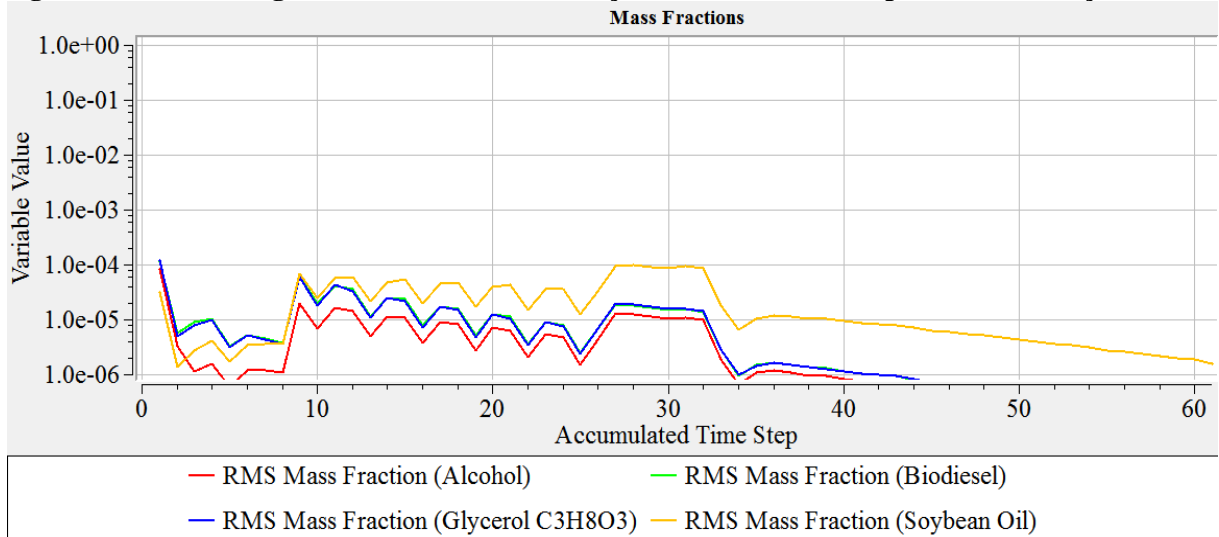
Foram feitas as simulações para as reações com etanol e para as reações com metanol. Nas reações que utilizaram etanol, por não ter sido encontrada a taxa intrínseca da cinética da reação que deveria ser utilizada na simulação, o comportamento simulado não foi satisfatório, não sendo representativo do experimental. Já a simulação para o metanol, pela taxa cinética da reação ter sido algo em torno da taxa intrínseca, representou bem os dados experimentais.

5.4.1 Metanol

O nível da convergência requerida depende do propósito da solução e do detalhe do modelo. Conforme com o manual de ANSYS CFX, de forma geral, valores de RMS abaixo de 10^{-4} , embora seja uma convergência fraca, podem ser suficientes para muitas aplicações na engenharia. Entretanto valores abaixo de 10^{-5} fornecem uma boa convergência, portanto, usualmente suficiente para a maioria das aplicações em engenharia. Para a reação M1 os valores de RMS foram menores que 10^{-4} para as frações mássicas dos componentes (Figura

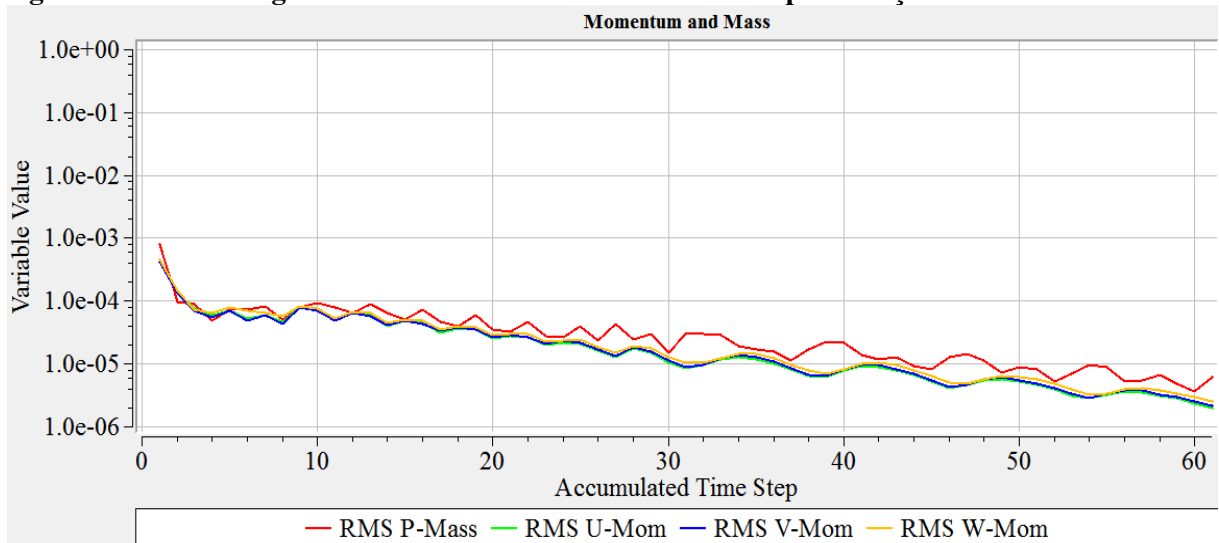
5.25) e para massa e momento (Figura 5.26), já para turbulência foram menores que 10^{-2} (Figura 5.27), mas como as outras variáveis atingiram o valor mínimo, o resultado foi analisado para verificar e o modelo representou bem o experimental.

Figura 5. 25 - Convergência dos resíduos das frações mássicas dos componentes da reação M1



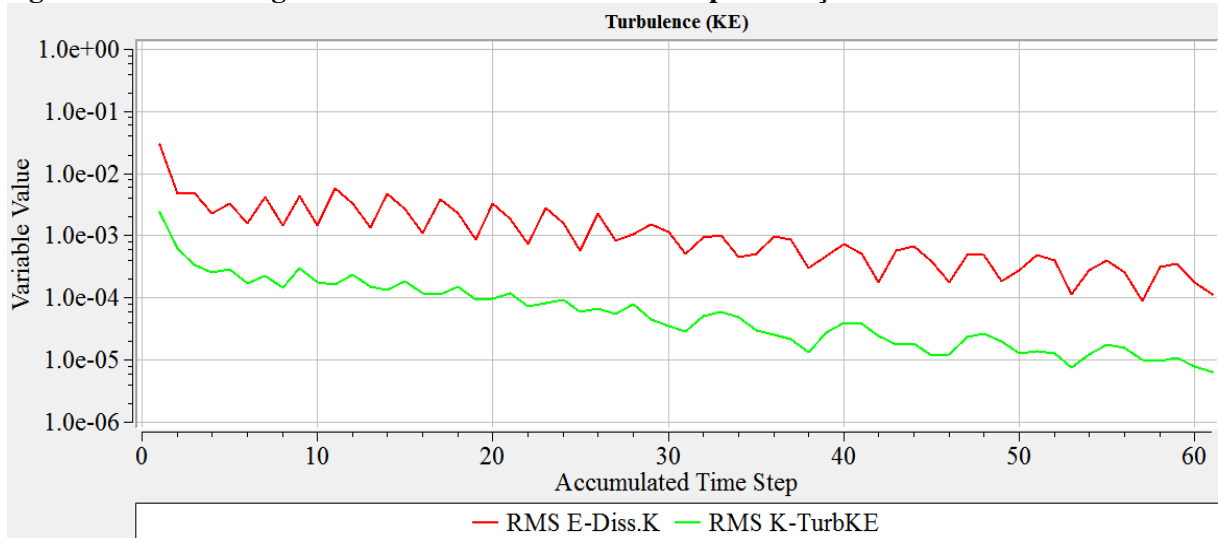
Fonte: Autora (2017)

Figura 5. 26 - Convergência dos resíduos de massa e momento para reação M1



Fonte: Autora (2017)

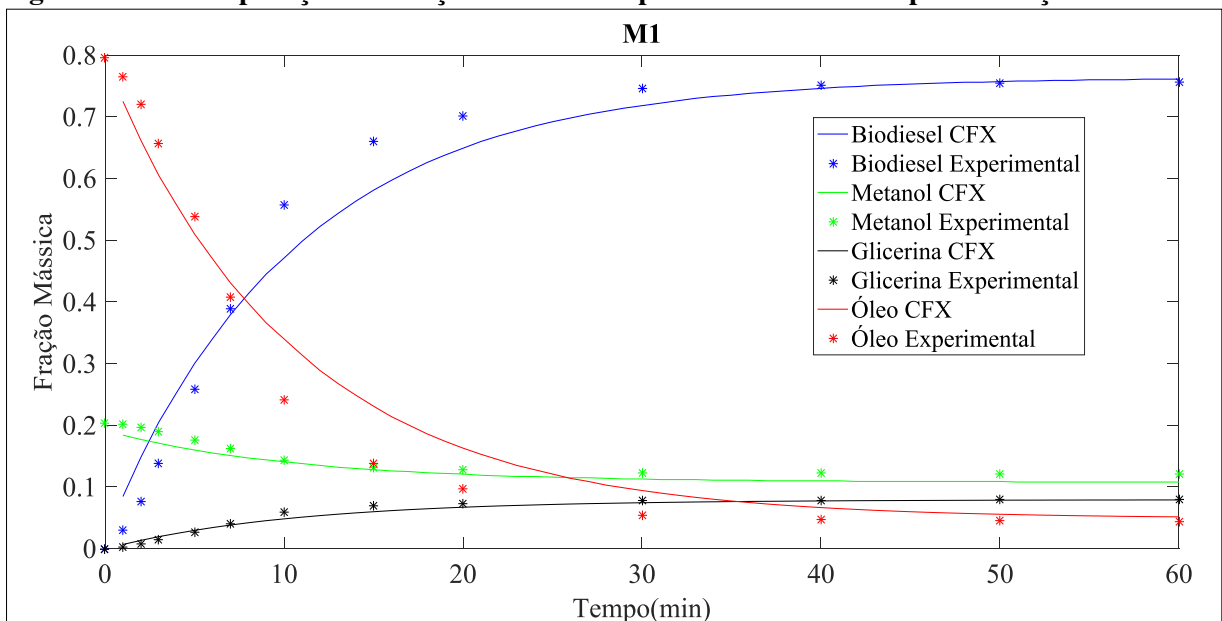
Figura 5. 27 - Convergência dos resíduos de turbulência para reação M1



Fonte: Autora (2017)

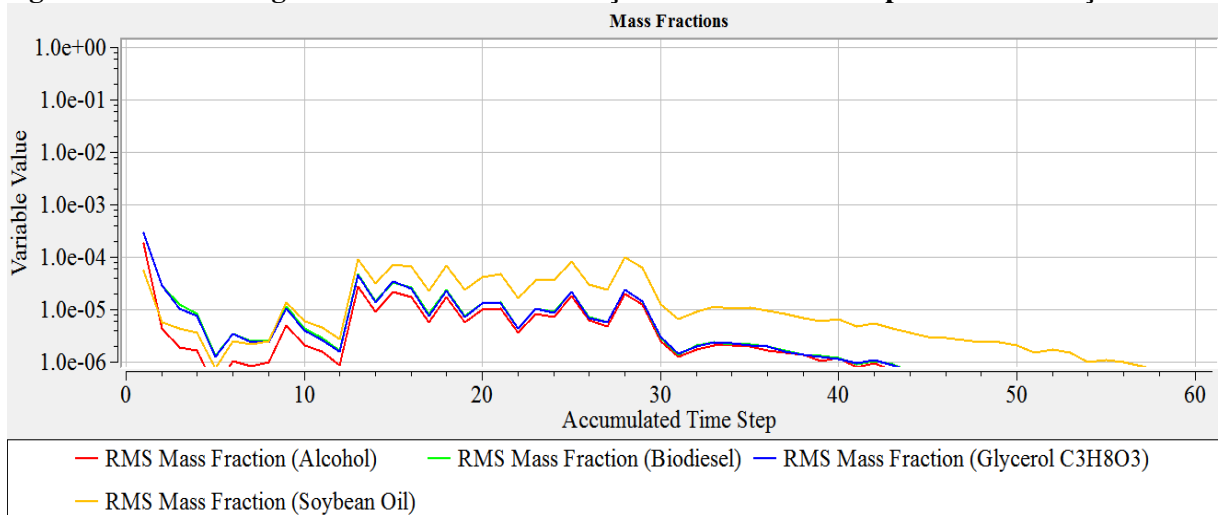
A Figura 5.28 mostra uma comparação entre o resultado experimental e o do CFX para a reação M1. É possível observar que os dados são próximos, mostrando que a simulação representou bem o experimental.

Figura 5. 28 - Comparação das frações mássicas experimental e do CFX para a reação M1

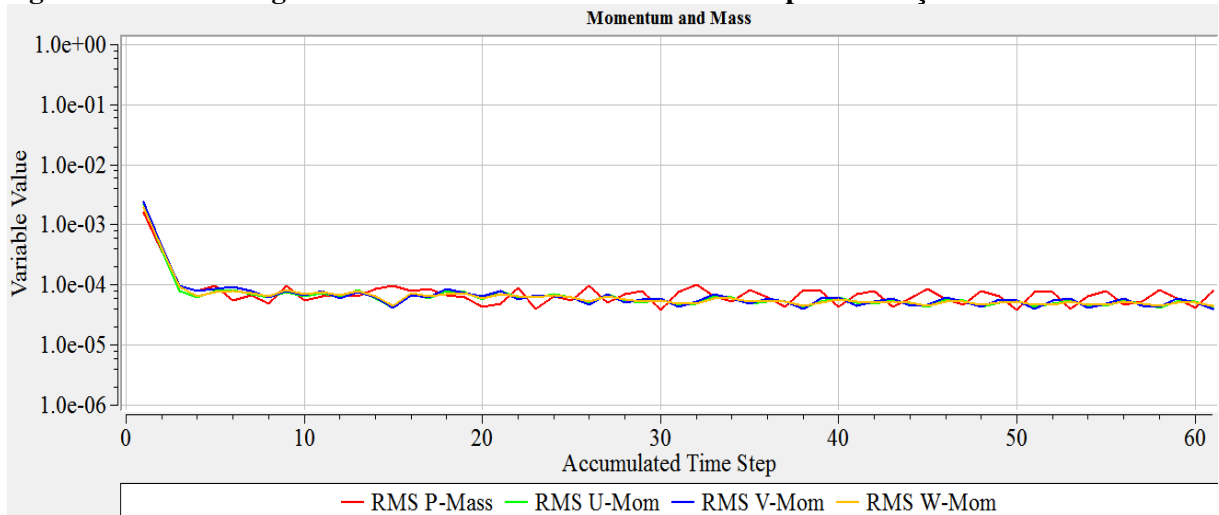


Fonte: Autora (2017)

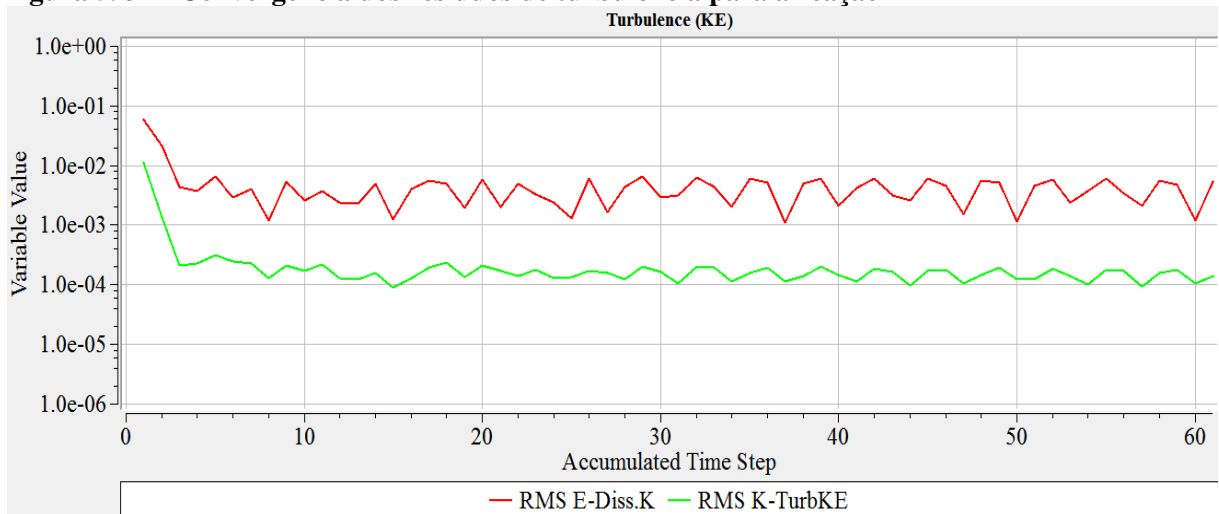
A reação M2 teve valores de RMS menores que 10^{-4} para as frações mássicas dos componentes (Figura 5.29) e para massa e momento (Figura 5.30), já para turbulência foram menores que 10^{-2} (Figura 5.31).

Figura 5. 29 - Convergência dos resíduos das frações mássicas dos componentes da reação M2

Fonte: Autora (2017)

Figura 5. 30 - Convergência dos resíduos de massa e momento para a reação M2

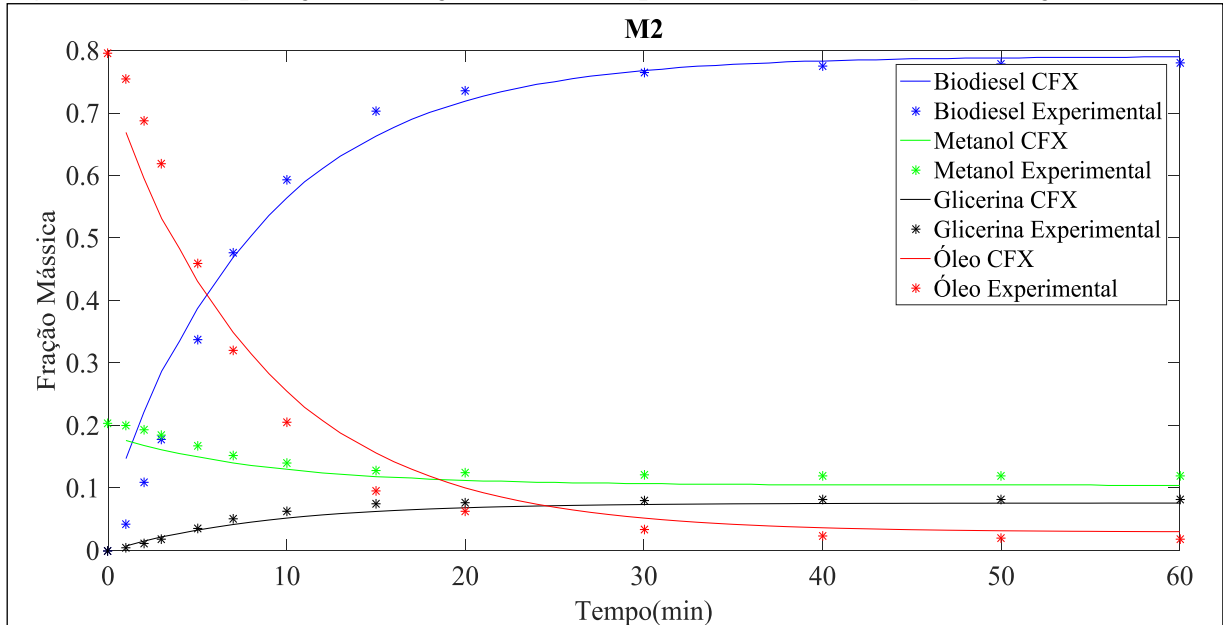
Fonte: Autora (2017)

Figura 5. 31 - Convergência dos resíduos de turbulência para a reação M2

Fonte: Autora (2017)

A Figura 5.32 mostra que a simulação foi satisfatória, visto que os dados experimentais e do CFX tiveram valores próximos.

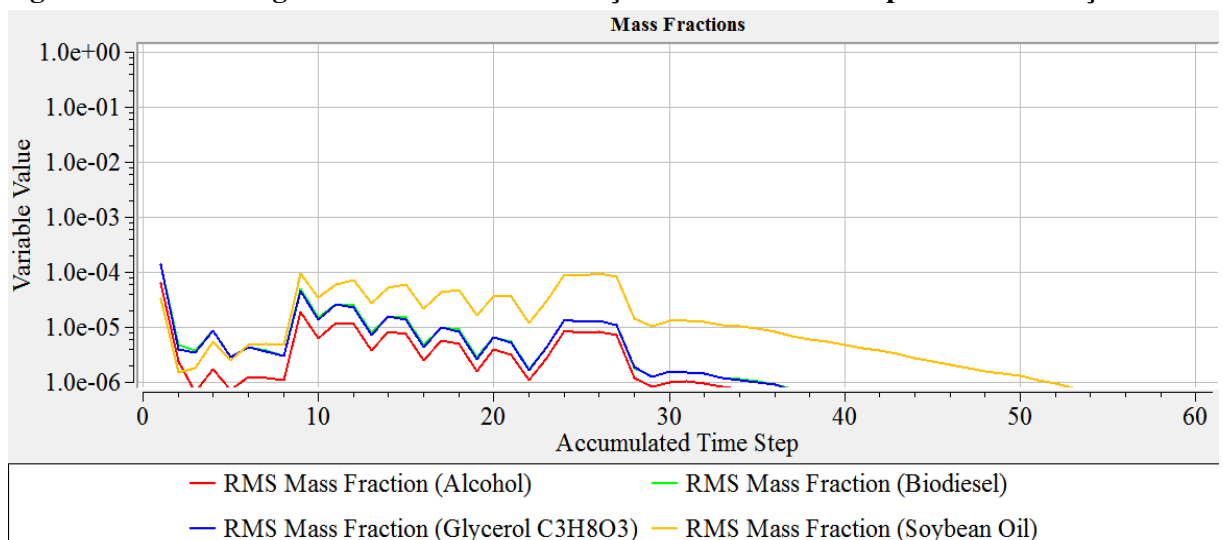
Figura 5.32 - Comparação das frações mássicas experimental e do CFX para a reação M2



Fonte: Autora (2017)

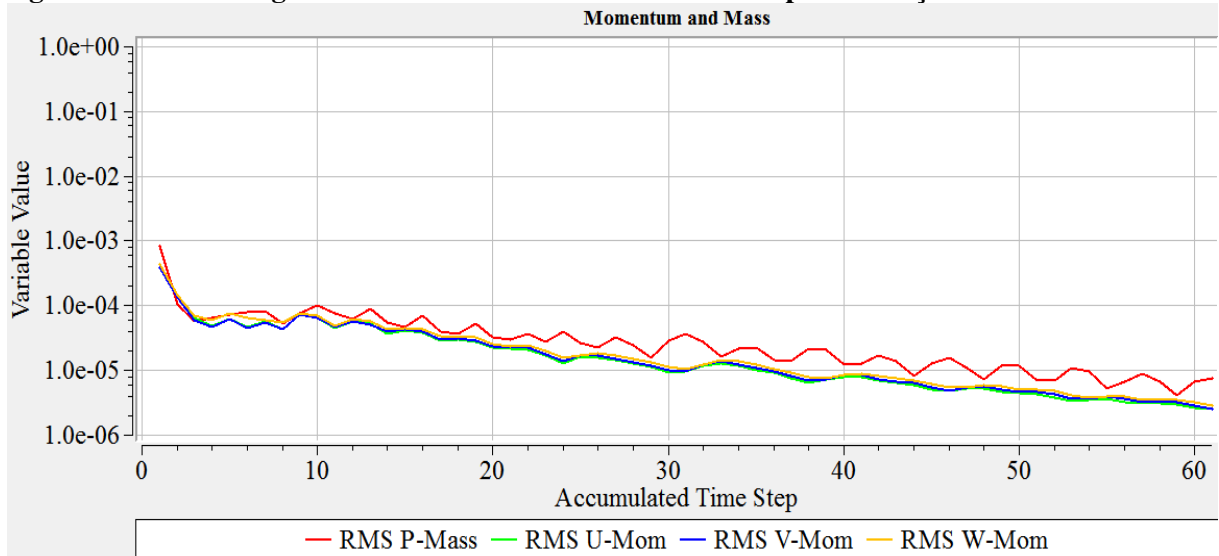
As Figuras 5.33, 5.34 e 5.35 apresentam, respectivamente, os gráficos de RMS para as frações mássicas dos componentes, para massa e momento e para turbulência da reação M3.

Figura 5.33 - Convergência dos resíduos das frações mássicas dos componentes da reação M3



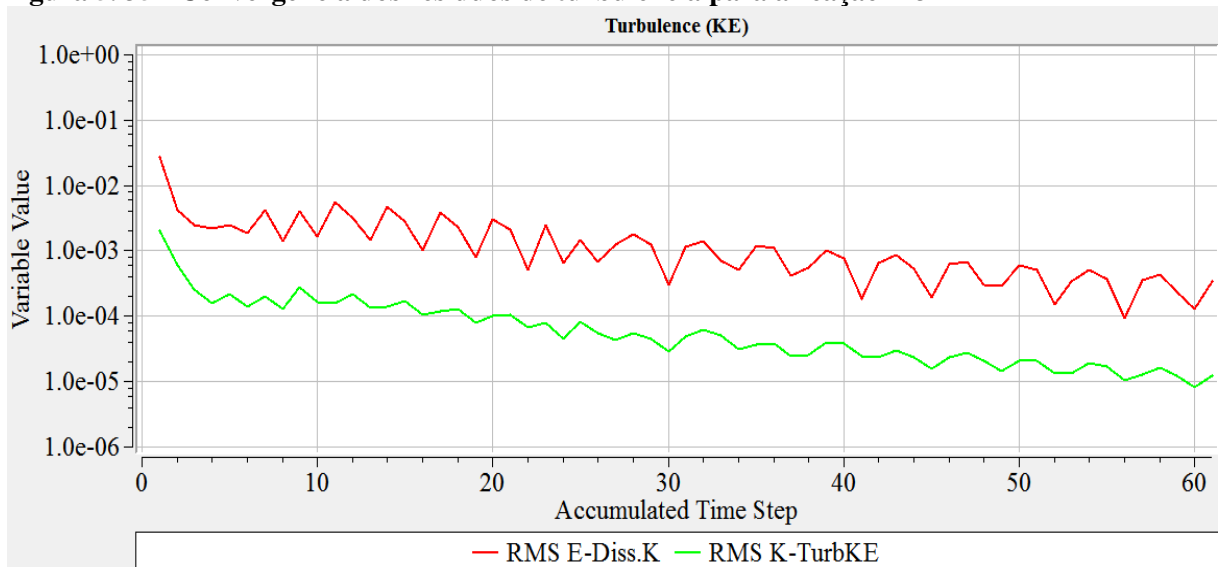
Fonte: Autora (2017)

Figura 5. 34 - Convergência dos resíduos de massa e momento para a reação M3



Fonte: Autora (2017)

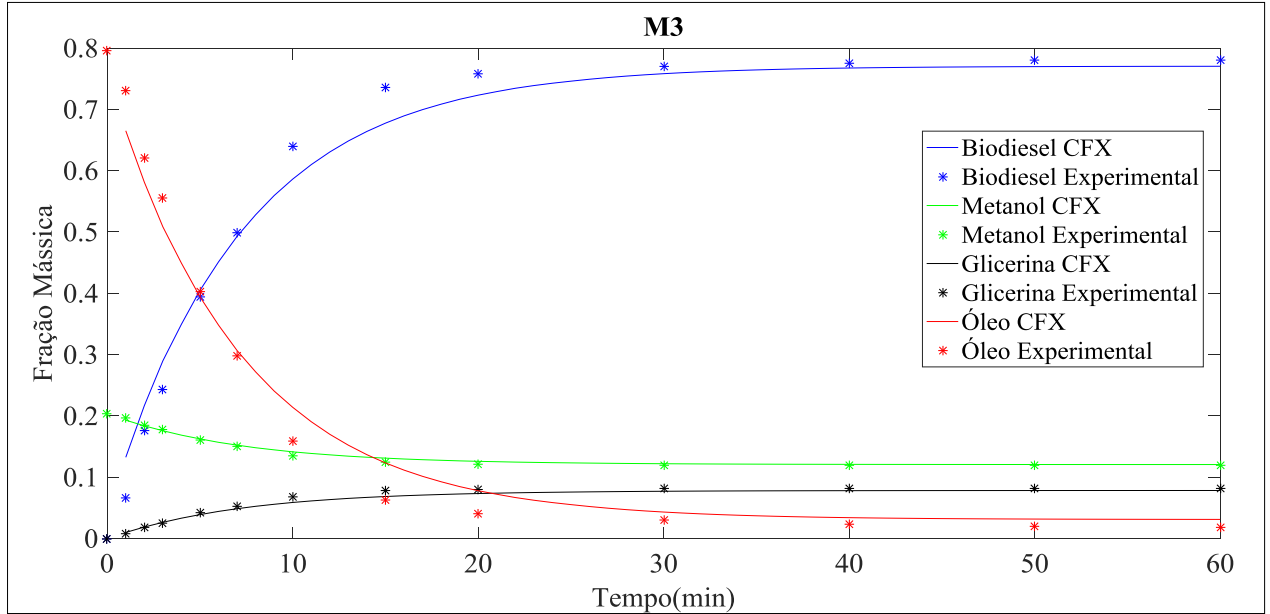
Figura 5. 35 - Convergência dos resíduos de turbulência para a reação M3



Fonte: Autora (2017)

A comparação entre o experimental e o CFX para a reação M3 é apresentada na Figura 5.36.

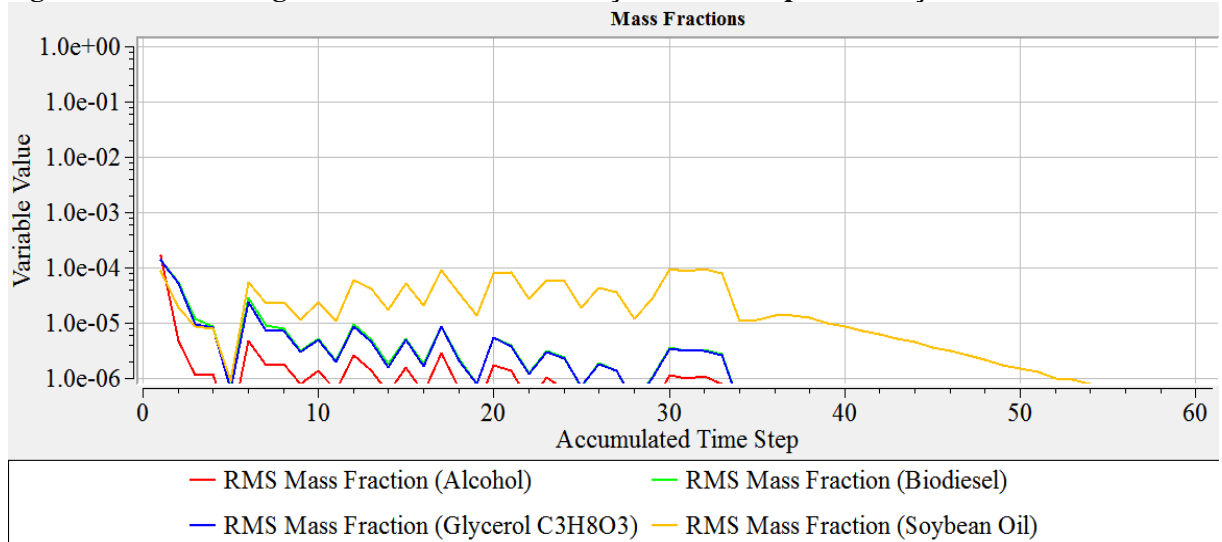
Figura 5. 36 - Comparação das frações mássicas experimental e o CFX para a reação M3



Fonte: Autora (2017)

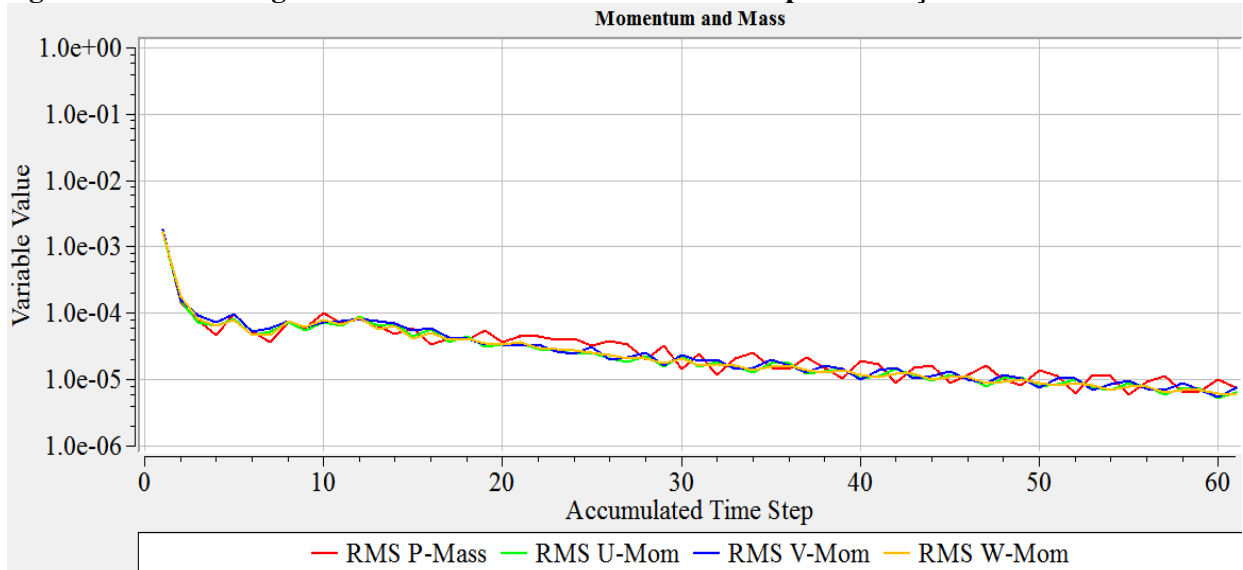
Os resíduos para a reação M4 são apresentados nas Figuras 5.37 - frações mássicas, 5.38 - massa e momento e 5.39 - turbulência.

Figura 5. 37 - Convergência dos resíduos das frações mássicas para a reação M4



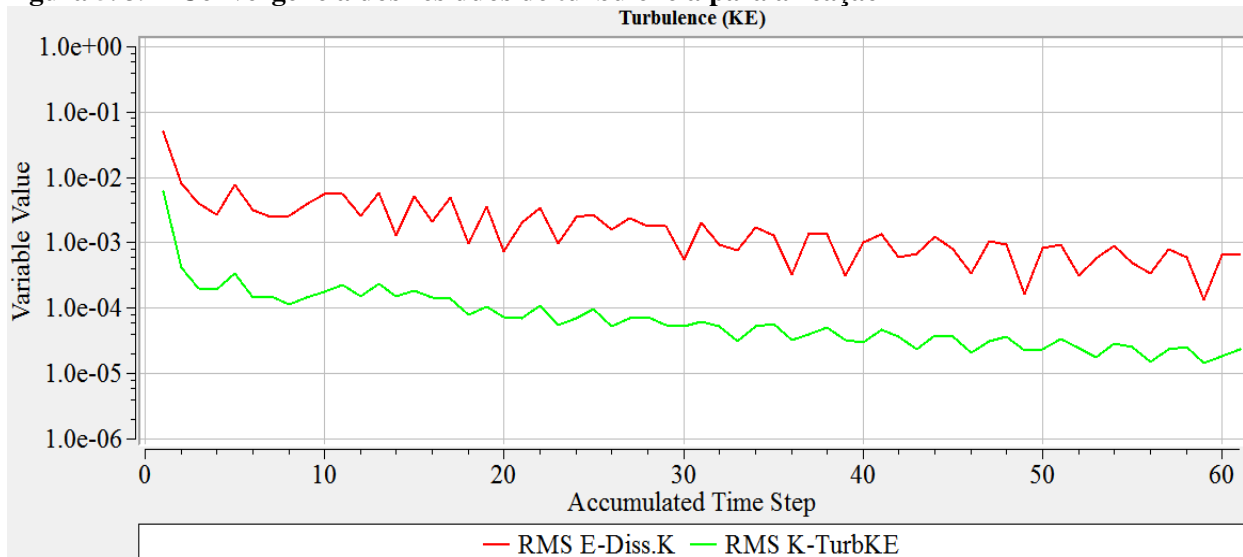
Fonte: Autora (2017)

Figura 5. 38 - Convergência dos resíduos de massa e momento para a reação M4



Fonte: Autora (2017)

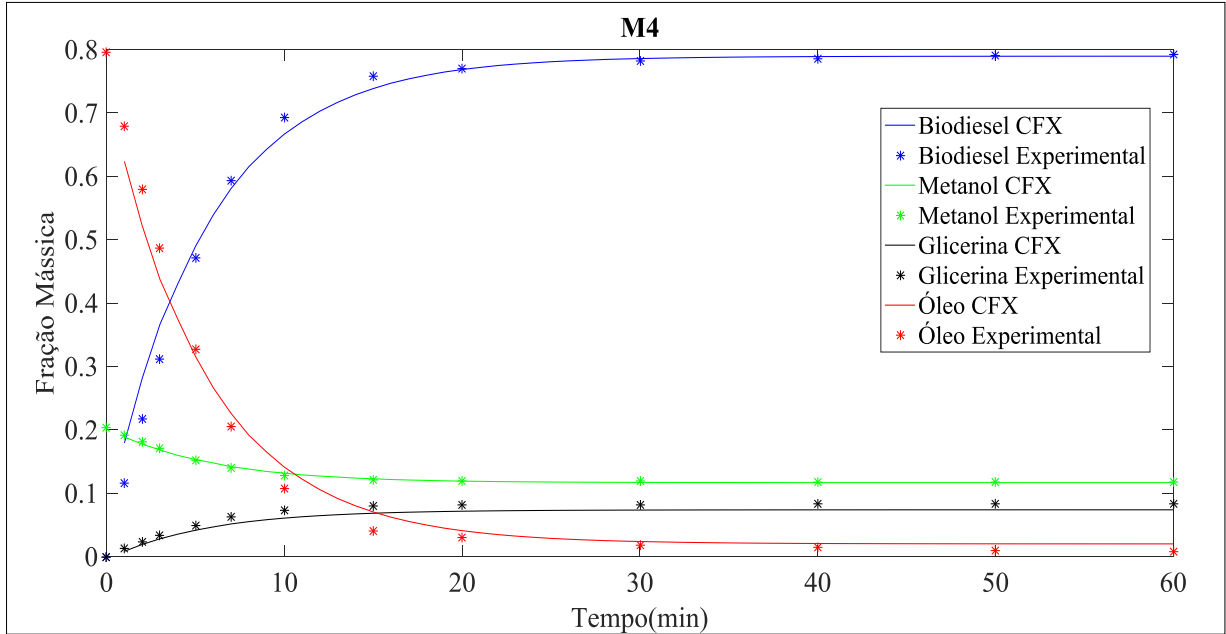
Figura 5. 39 - Convergência dos resíduos de turbulência para a reação M4



Fonte: Autora (2017)

A Figura 5.40 apresenta a comparação entre o experimental e o CFX para a reação M4.

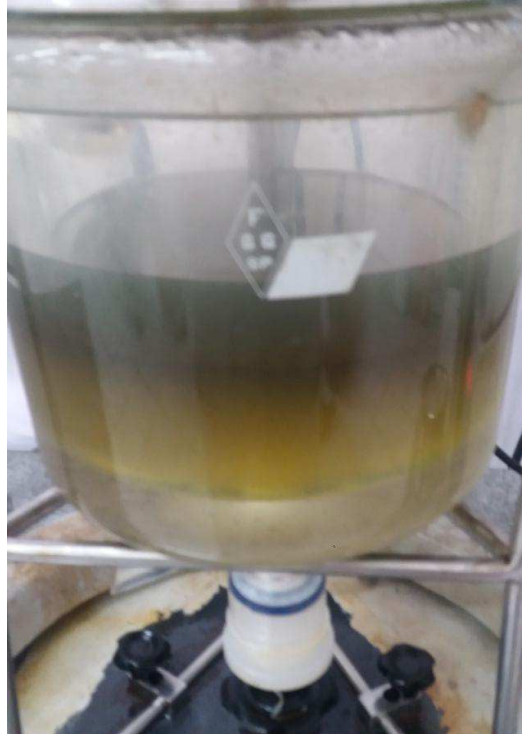
Figura 5. 40 - Comparação das frações mássicas experimental e do CFX para a reação M4



Fonte: Autora (2017)

A Figura 5.41 apresenta a condição inicial no tanque antes do início do experimento. É possível observar que no início da reação havia apenas óleo e metanol. O óleo está embaixo, pois ele é o primeiro a ser adicionado ao reator e, em seguida, a mistura metanol e catalisador é adicionada e a agitação é ligada.

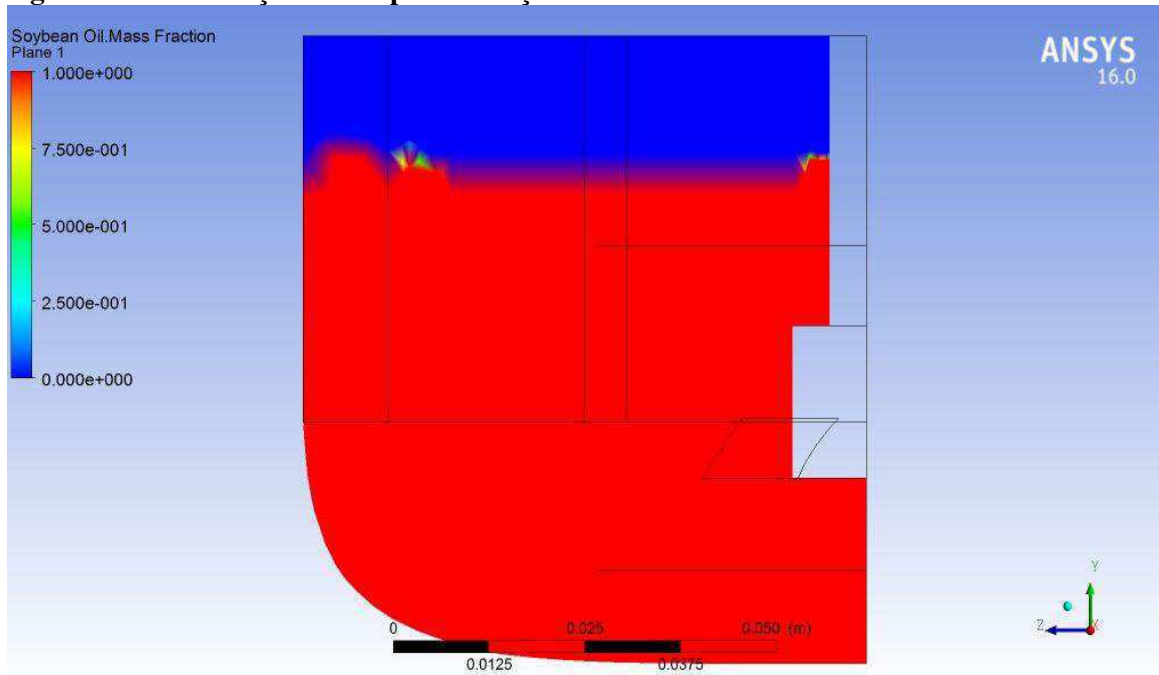
Figura 5. 41 - Condição inicial experimental



Fonte: Autora (2017)

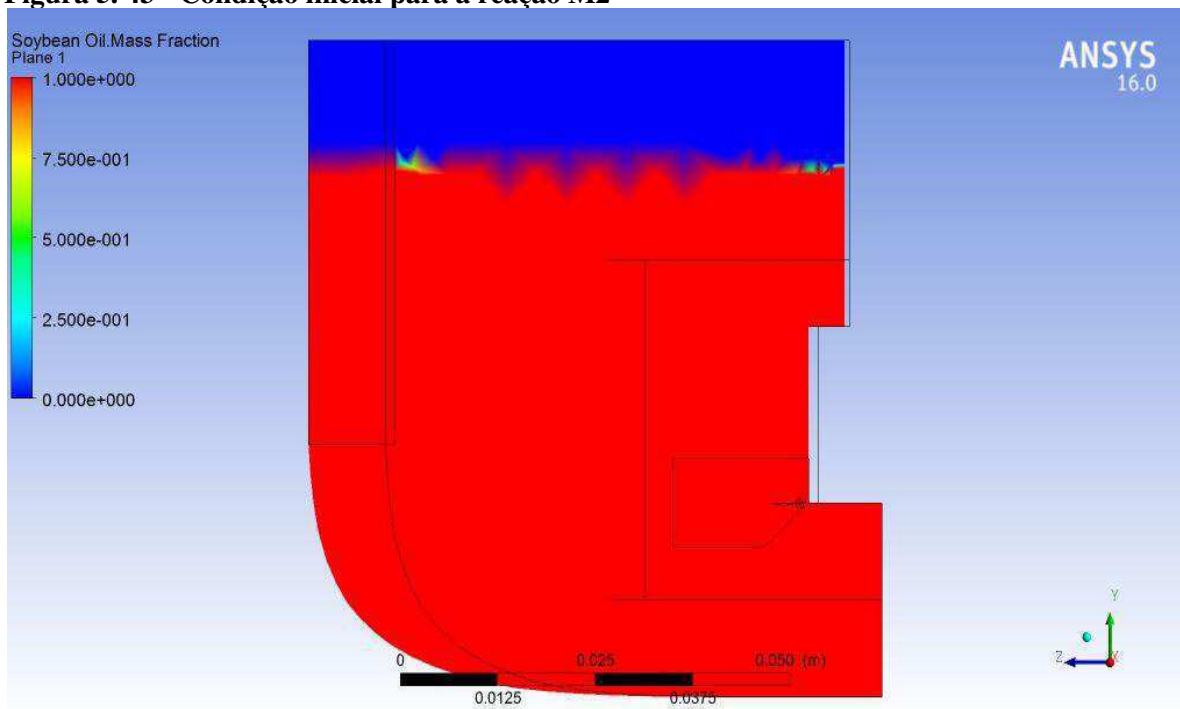
As Figuras 5.42, 5.43, 5.44 e 5.45 apresentam a condição inicial das reações M1, M2, M3 e M4, respectivamente. É possível observar que a condição inicial simulada é semelhante a experimental nas 4 reações, onde só havia óleo na parte inferior e metanol e catalisador na parte superior.

Figura 5.42 - Condição inicial para a reação M1

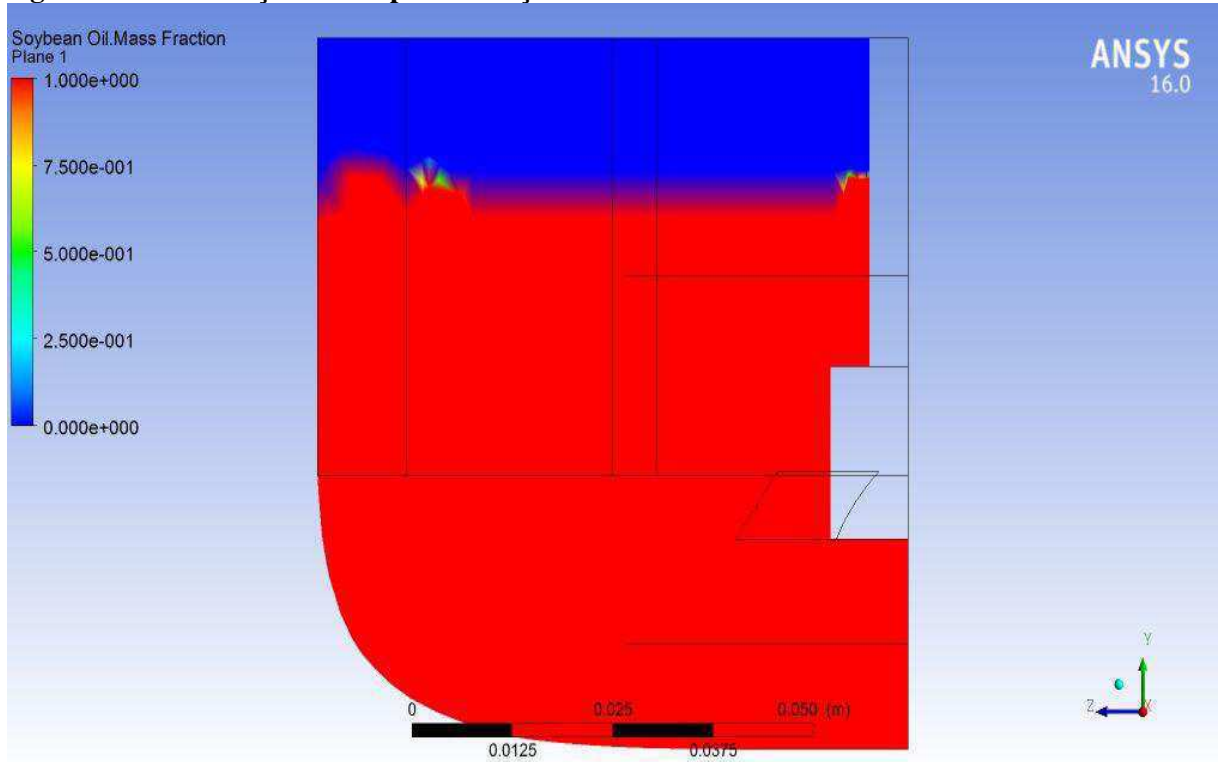


Fonte: Autora (2017)

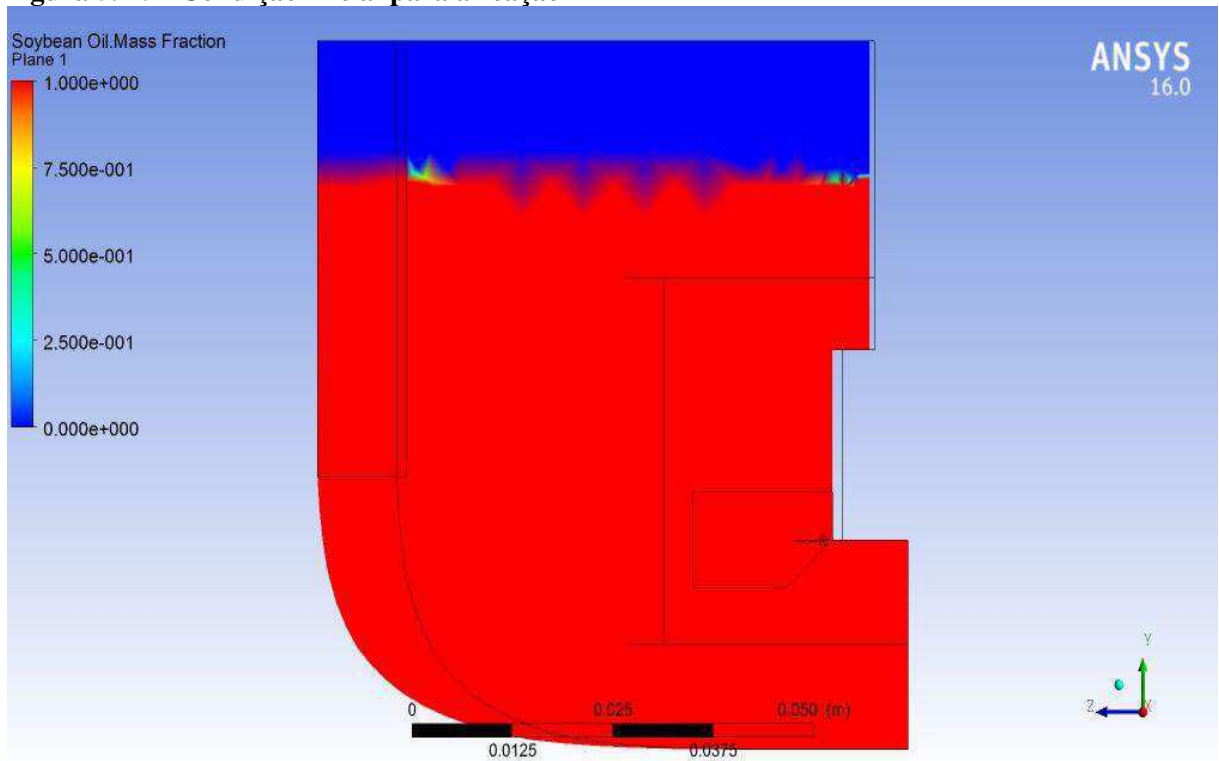
Figura 5.43 - Condição inicial para a reação M2



Fonte: Autora(2017)

Figura 5. 44 - Condição inicial para a reação M3

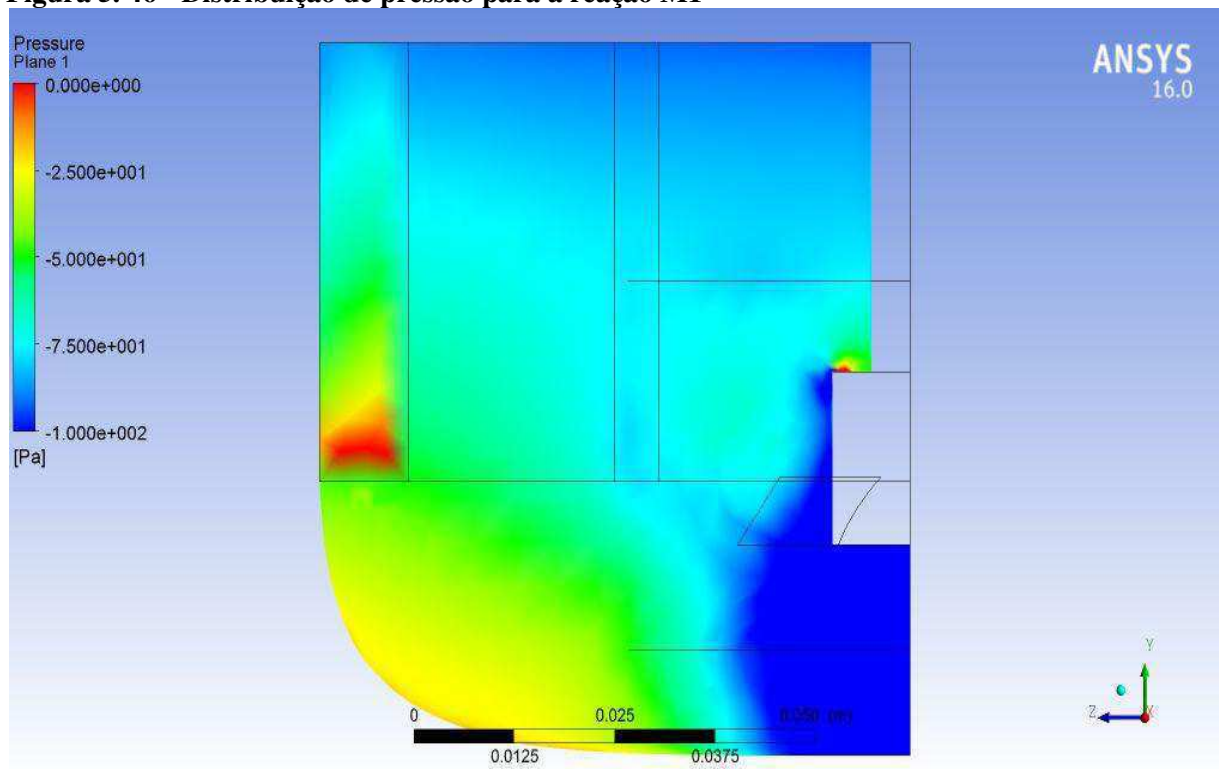
Fonte: Autora (2017)

Figura 5. 45 - Condição inicial para a reação M4

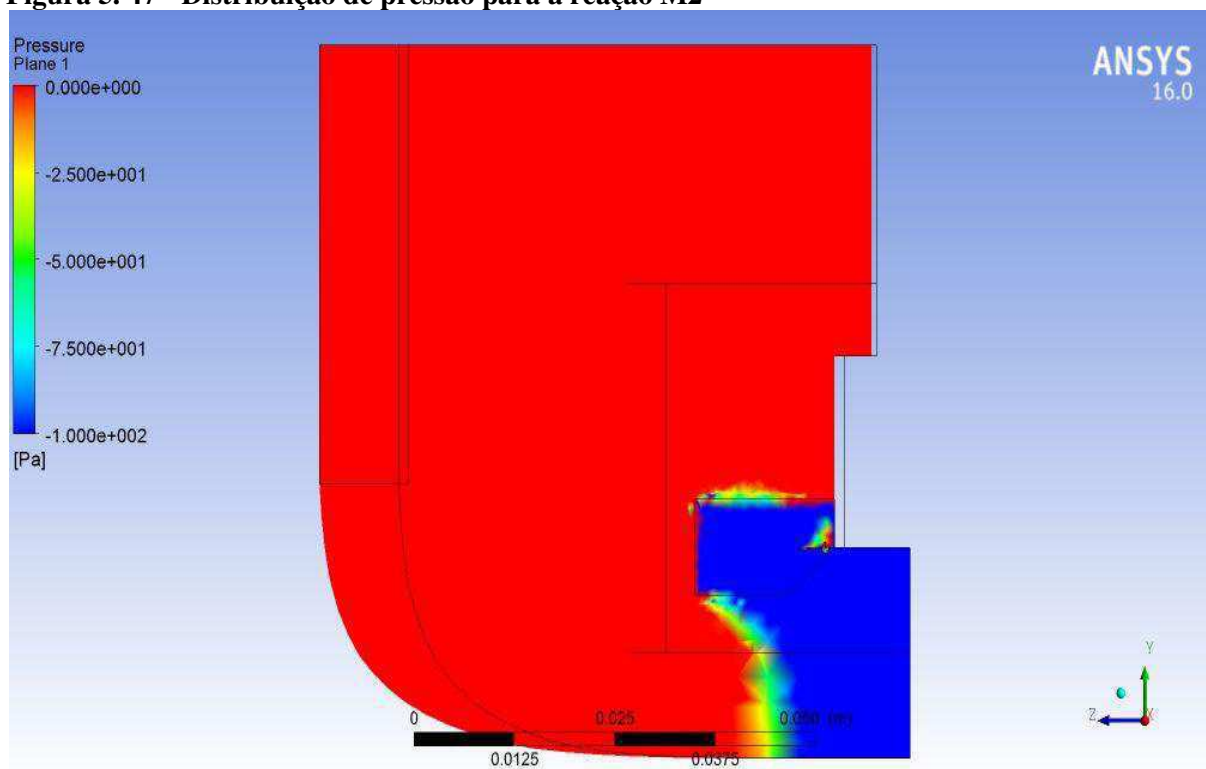
Fonte: Autora (2017)

A Figura 5.46 mostra o gráfico de pressão para a reação M1 no tempo 60 minutos, que tem impelidor tipo pás inclinadas e a Figura 5.47 mostra o gráfico de pressão para a reação M2 no tempo 60 minutos, que difere da reação M1 apenas no tipo de impelidor, que para a reação M2 é tipo turbina. Para a reação M1 uma maior pressão é observada na parte inferior do tanque próximo à parede e na região da chicana, que é a região para onde a pá desloca o fluido. A menor pressão para M1 é abaixo da haste. Já a reação M2 teve uma pressão constante na maior parte do tanque, isso pode ser devido à presença de chicana que diminui a formação de vórtice e torna o meio homogêneo.

Figura 5. 46 - Distribuição de pressão para a reação M1

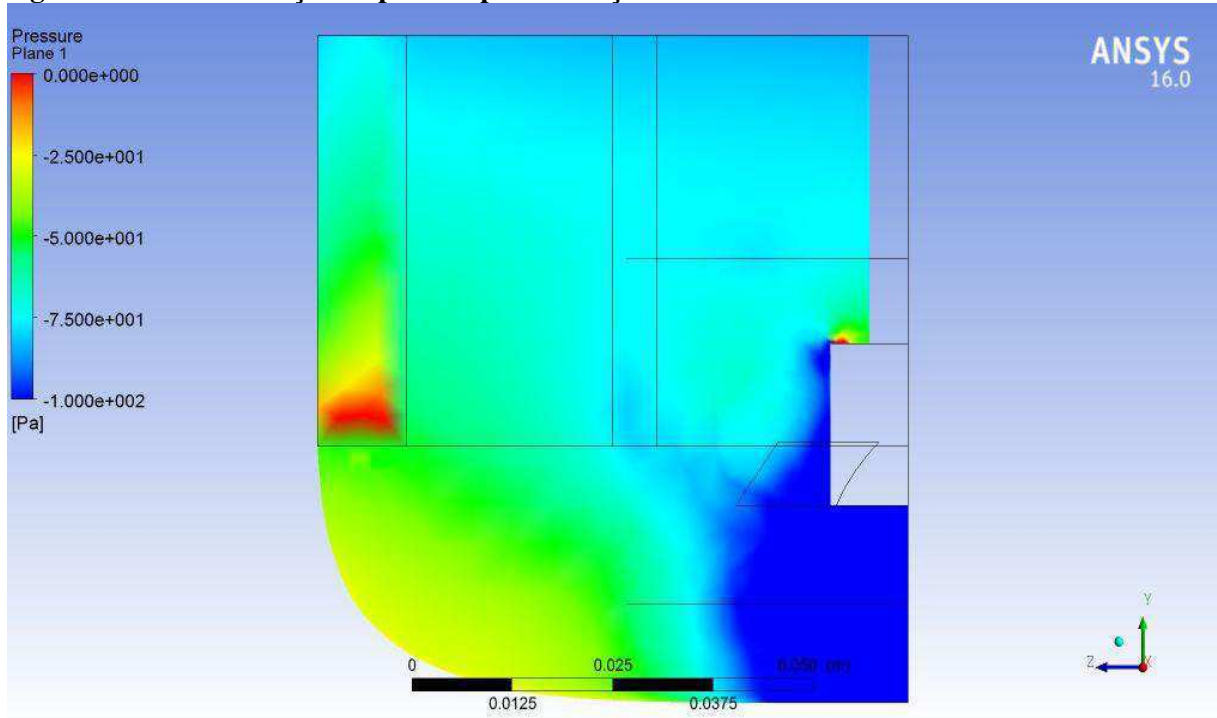


Fonte: Autora (2017)

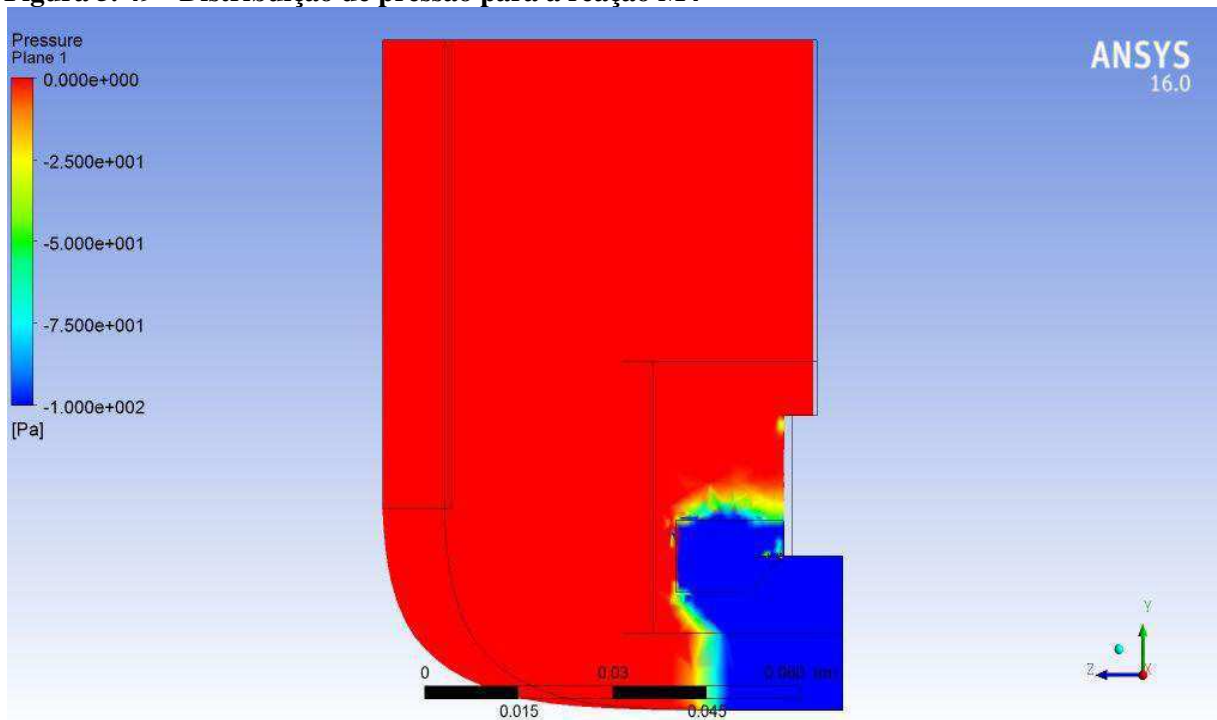
Figura 5. 47 - Distribuição de pressão para a reação M2

Fonte: Autora (2017)

A Figura 5.48 mostra o gráfico de pressão para a reação M3 no tempo 60 minutos, que tem impelidor tipo pás inclinadas e a Figura 5.49 mostra o gráfico de pressão para a reação M4 no tempo 60 minutos, que difere da reação M3 apenas no tipo de impelidor, que para a reação M4 é tipo turbina. O comportamento para o mesmo tipo de impelidor foi semelhante ao observado nas reações M1 e M2.

Figura 5. 48 - Distribuição de pressão para a reação M3

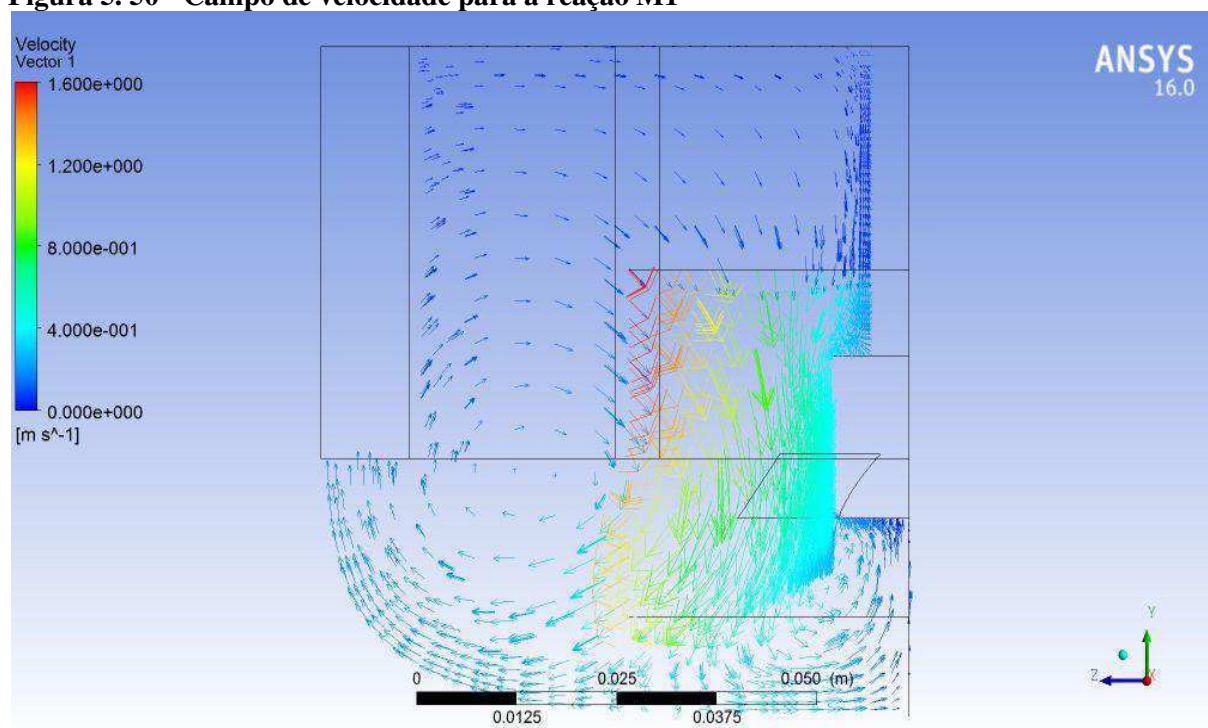
Fonte: Autora (2017)

Figura 5. 49 - Distribuição de pressão para a reação M4

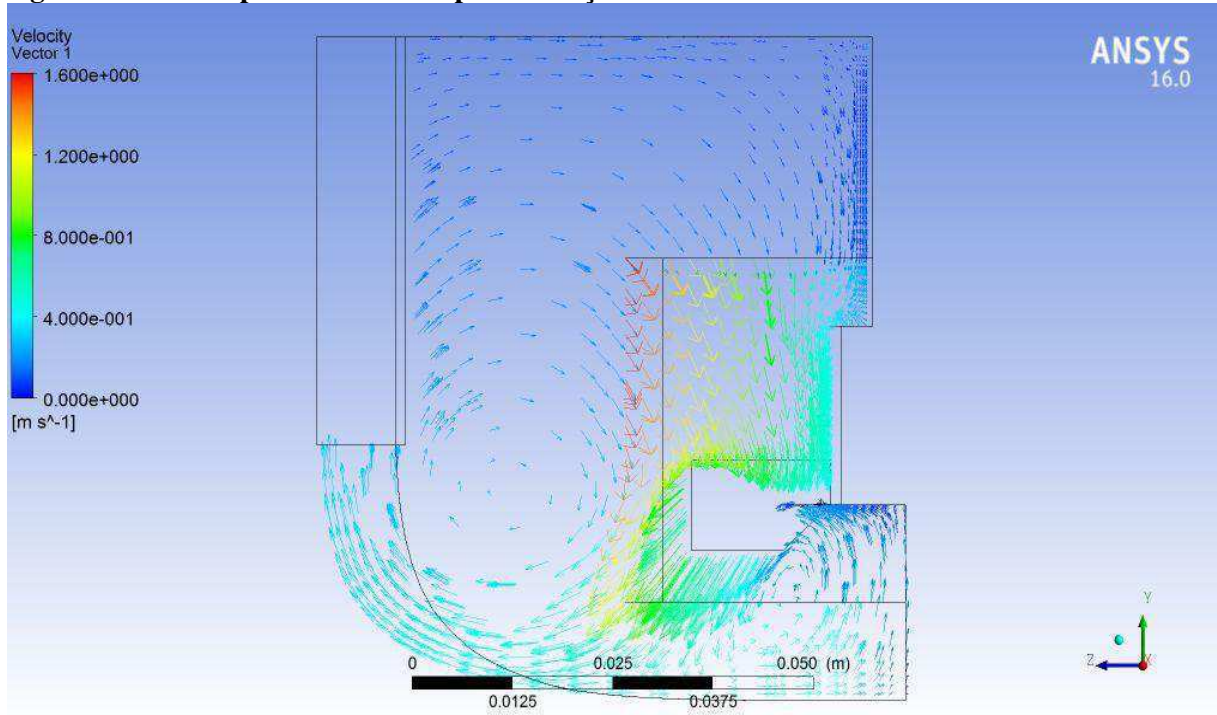
Fonte: Autora (2017)

As Figuras 5.50, 5.51, 5.52 e 5.53 mostram a distribuição de velocidade para o tempo 60 minutos nas reações M1, M2, M3 e M4, respectivamente. É possível observar que para as 4 reações uma maior velocidade é encontrada na região próxima ao impelidor. É possível observar também o efeito das camadas de prisma, pois nas proximidades do tanque há uma concentração maior de vetores, que estão mais ordenados. Isso se deve a tentativa de melhor representar a camada limite. Ainda é possível observar o direcionamento do fluido no tanque. Para as reações com impelidor tipo pás inclinadas, M1 e M3, o fluido se desloca paralelamente ao eixo do agitador. Já para as reações com impelidor tipo turbina, M2 e M4, o fluido se desloca perpendicularmente ao eixo.

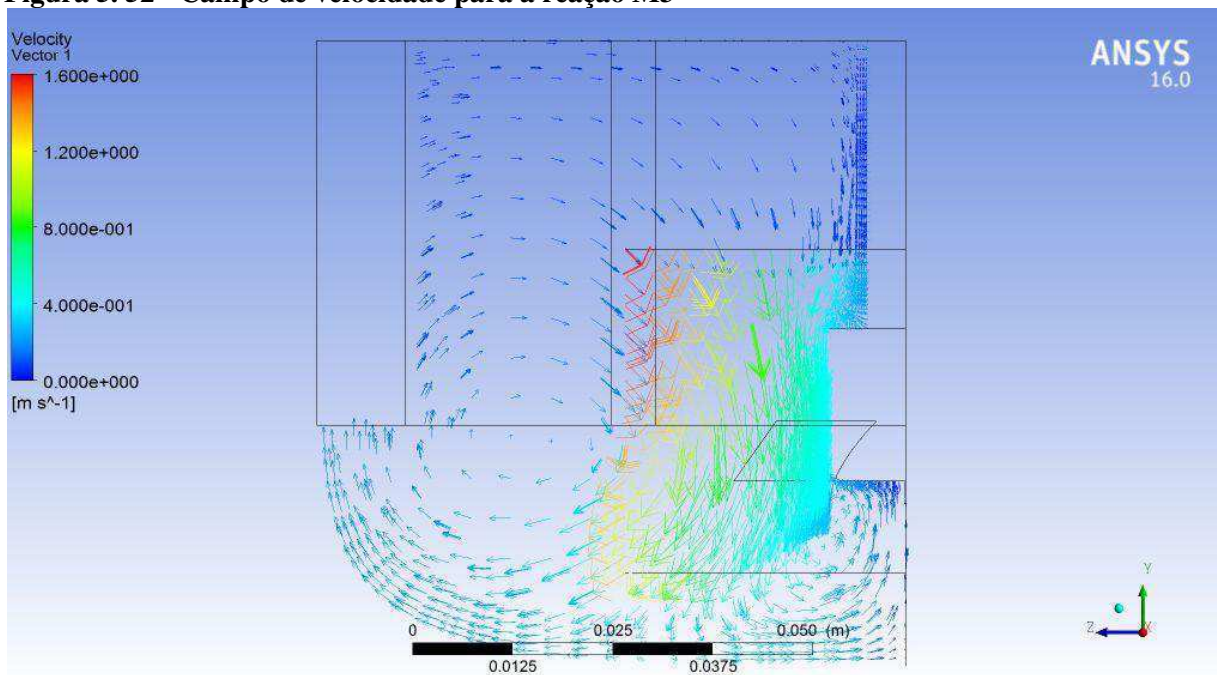
Figura 5. 50 - Campo de velocidade para a reação M1



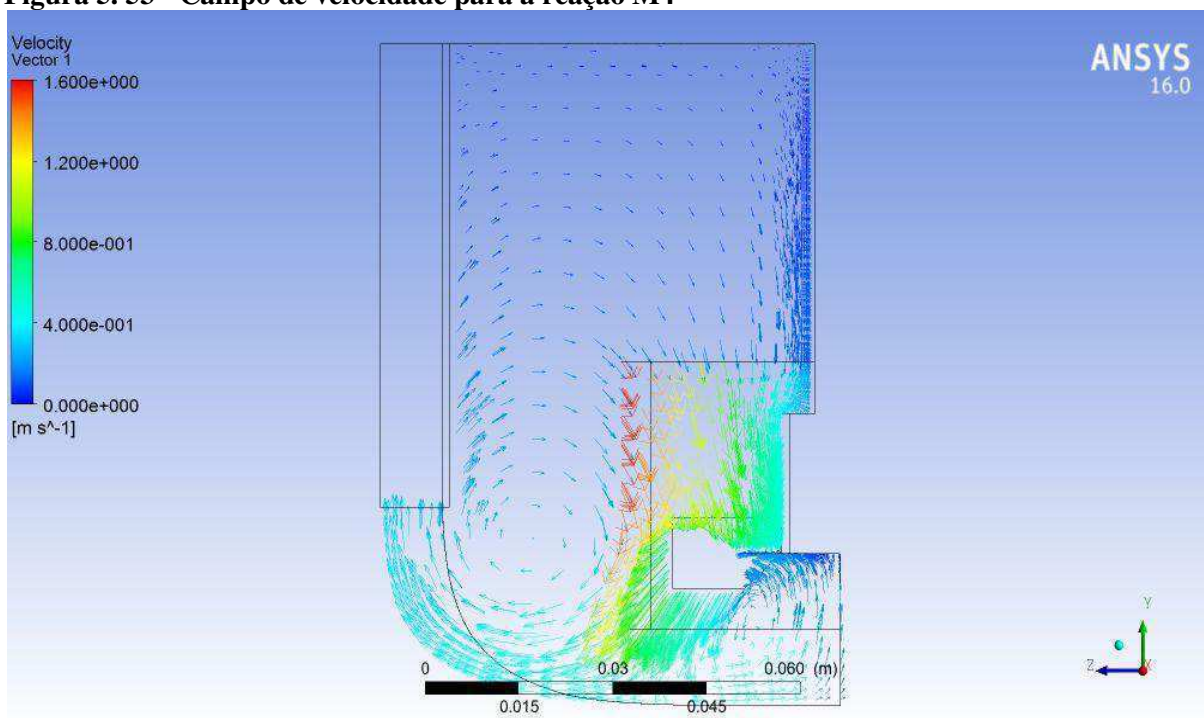
Fonte: Autora (2017)

Figura 5. 51 - Campo de velocidade para a reação M2

Fonte: Autora (2017)

Figura 5. 52 - Campo de velocidade para a reação M3

Fonte: Autora (2017)

Figura 5.53 - Campo de velocidade para a reação M4

Fonte: Autora (2017)

A Tabela 5.22 a seguir apresenta um comparativo entre o rendimento final obtido experimentalmente e o rendimento obtido pela simulação. Os resultados foram próximos, mas o simulado foi sempre inferior ao experimental. A maior diferença foi para a reação M3, 1,6%, que é um valor pequeno, mostrando que a simulação representou bem o experimental.

Tabela 5.22 - Comparação dos rendimentos experimentais e simulados

Reação	Rendimento experimental	Rendimento simulado
M1	94,5%	93,6%
M2	97,6%	96,3%
M3	97,7%	96,1%
M4	99,0%	97,5%

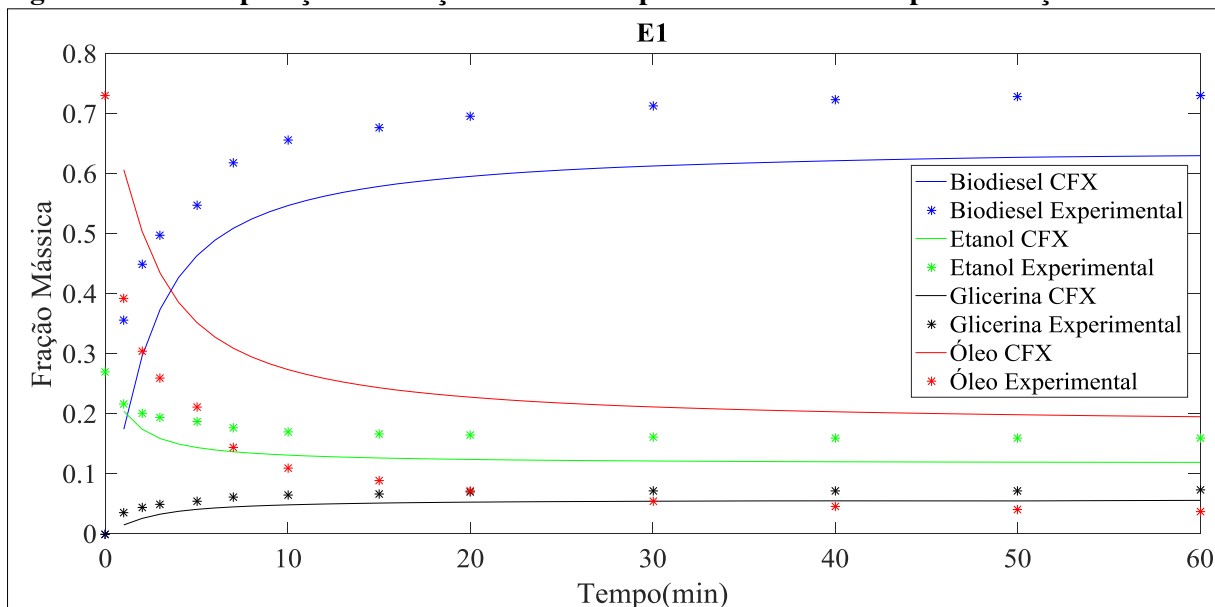
Fonte: Autora (2017)

5.4.2 Etanol

As Figuras 5.54, 5.55, 5.56 e 5.57 mostram uma comparação entre o resultado experimental e o do CFX para as reações E1, E2, E3 e E4, respectivamente. É possível observar que a simulação não representou bem o experimental. Isso se deve ao fato de não ter

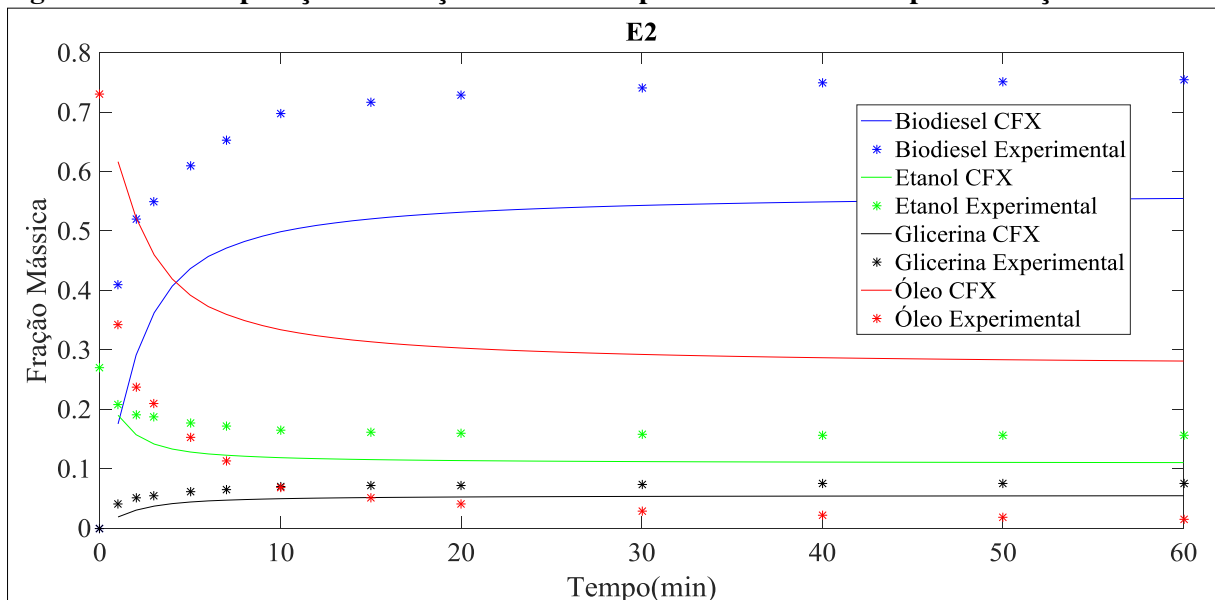
sendo encontrada a taxa intrínseca da reação, e esta seria a correta a ser usada na simulação, pois a taxa com influência da agitação e mistura faz com que o programa considere a agitação e mistura duas vezes, não sendo bem representativo do experimental.

Figura 5. 54 - Comparação das frações mássicas experimental e do CFX para a reação E1



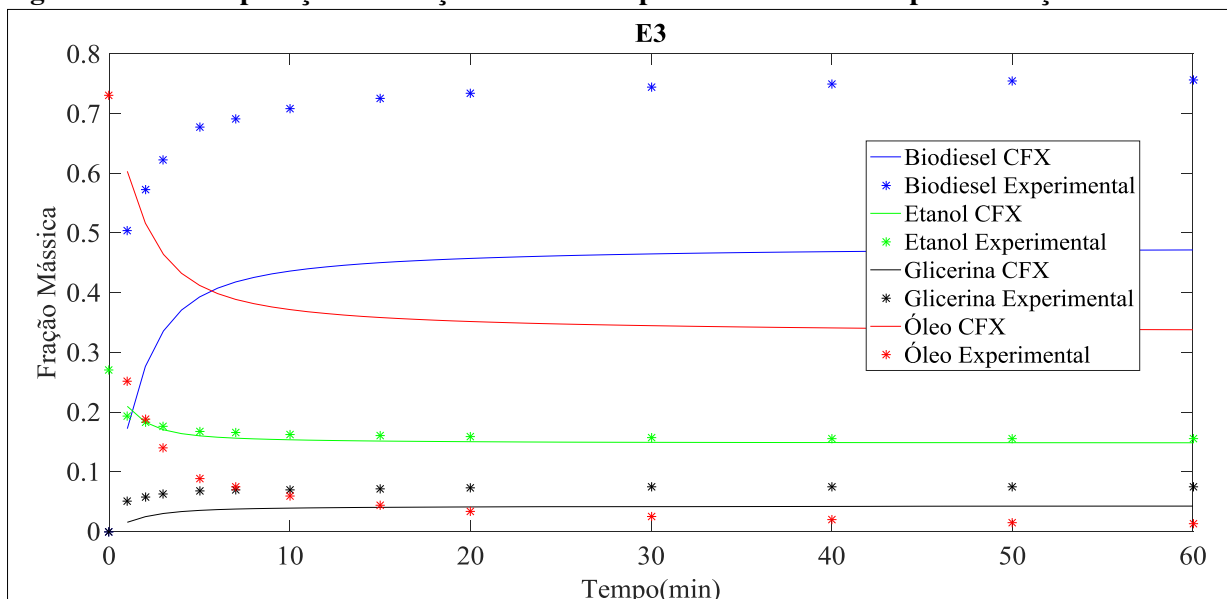
Fonte: Autora (2017)

Figura 5. 55 - Comparação das frações mássicas experimental e do CFX para a reação E2



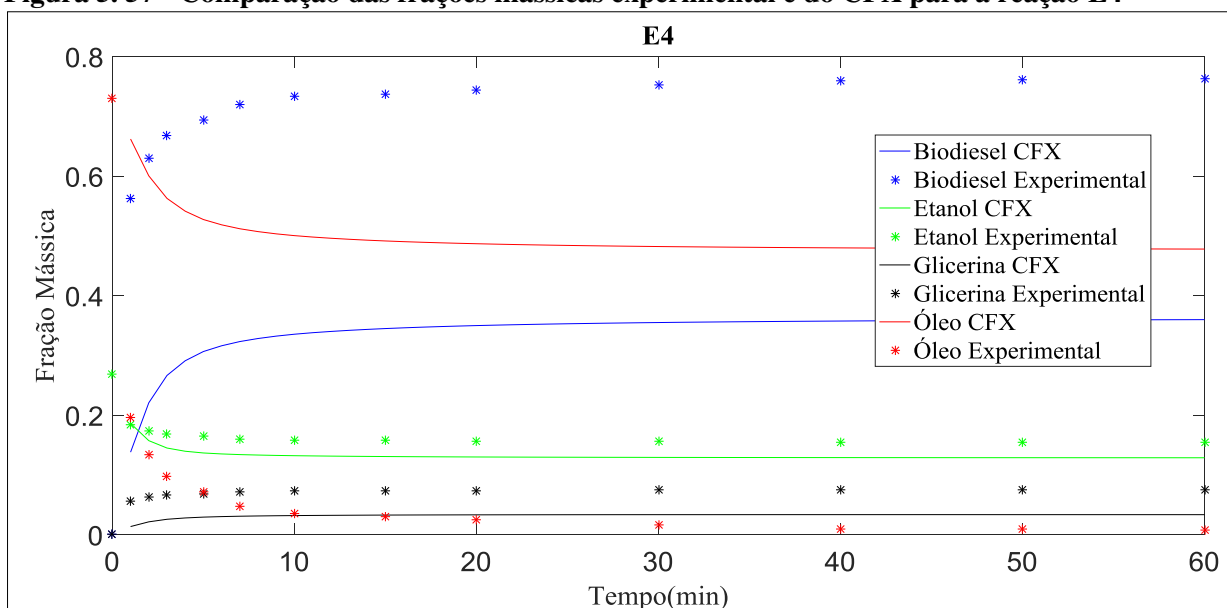
Fonte: Autora (2017)

Figura 5. 56 - Comparação das frações mássicas experimental e do CFX para a reação E3



Fonte: Autora (2017)

Figura 5. 57 - Comparação das frações mássicas experimental e do CFX para a reação E4



Fonte: Autora (2017)

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi avaliado o efeito da presença e ausência de chicana, do tipo de impelidor, da velocidade de agitação, temperatura e quantidade de catalisador na reação de transesterificação de óleo de soja com álcool, na presença de hidróxido de sódio para produção de biodiesel.

A utilização do planejamento experimental mostrou ser uma ferramenta fundamental na análise dos resultados. Através do planejamento foi possível aperfeiçoar mais de uma resposta ao mesmo tempo, viabilizando assim a avaliação da interação entre mais de uma variável.

Para as reações com metanol, melhor rendimento foi obtido na presença de chicana, impelidor tipo turbina, velocidade de agitação de 450 rpm, quantidade de catalisador de 1% e razão molar óleo:álcool de 1:7. Nessas condições um rendimento de 99,0% em biodiesel foi encontrado.

Para as reações com etanol, os melhores rendimentos foram obtidos para reações com impelidor do tipo turbina, com chicana, velocidade de agitação de 350 rpm, quantidade de catalisador 1%, razão molar óleo:álcool de 1:7 e temperatura de 60°C. Nessas condições foi obtido rendimento em biodiesel de 99,0%.

Foi encontrada a cinética para quatro reações com metanol em condições diferentes. A cinética foi considerada de primeira ordem para metanol. O valor de R^2 para as 4 reações foi superior a 0,98, mostrando que o ajuste cinético foi satisfatório. Para as reações com etanol, a cinética foi considerada de segunda ordem. O valor de R^2 foi superior a 0,99 para as reações, sendo considerado um bom ajuste.

A ferramenta CFD oferece diversos tipos de análises e estudos de um determinado processo. O tempo necessário para desenvolver os modelos é compensado com a vasta gama de resultados obtidos, desde campos vetores de velocidade e gradientes de pressão a dados cinéticos.

Para o etanol, a simulação no Ansys não se mostrou satisfatória, pois a simulação não representou bem os dados experimentais. Já para as reações com metanol, os resultados das simulações foram condizentes com os dados experimentais.

A malha foi feita buscando obter o menor número possível de elementos ruins. Foram utilizadas camadas de prisma para representar melhor a camada limite e núcleos de hexaedros quando possível para reduzir o esforço computacional.

O modelo k- ϵ ofereceu bons resultados, mostrando ser um modelo adequado para tanques agitados. Os resíduos encontrados para as reações com metanol foram satisfatórios. Os de razão mássica, massa e momento obtiveram valores abaixo de 10^{-4} . Já os de turbulência apresentaram valores menores que 10^{-2} , que não comprometeram a simulação.

A condição experimental simulada representou bem a condição inicial experimental. Foi possível observar a distribuição de pressão no tanque. Para as reações com impelidor tipo pás inclinadas, maior pressão foi verificada na parte inferior do tanque próximo a parede. Já para as reações com impelidor tipo turbina, a pressão se apresentou mais uniforme por todo o tanque.

Quando analisados os campos de velocidade, foi possível verificar que maior velocidade é encontrada na região próxima ao impelidor. Foi possível também verificar o direcionamento do fluido para os diferentes impelidores, fluxo axial para impelidor tipo pás inclinadas e fluxo radial para impelidor tipo turbina.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Fazer um estudo de malha, variando mais o número de elementos;
- Utilizar outros modelos de turbulência;
- Testar modelo multifásico para a mistura, embora seja necessário o desenvolvimento de uma ferramenta própria para acoplar ao CFX, pois este só apresenta modelo simples de mistura, sem reação;
- Fazer um novo estudo cinético para encontrar as taxas intrínsecas das reações;
- Estudar outras condições experimentais para etanol e metanol ou ainda estudar outros óleos para produção de biodiesel.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHIEKPOR, J. C.; KUWORNOO, D. K. Kinetics of palm kernel oil and ethanol transesterification. **International Journal of Energy and Environment**, v. 1, n. 6, p. 1097-1108, 2010.
- AHIEKPOR, J. C.; KUWORNOO, D. K. Kinetics of palm kernel oil and ethanol transesterification. **International Journal of Energy and Environment**, v. 1, n. 6, p.1097-1108, 2010.
- ALFARO-AYALA, J. A.; AYALA-RAMÍREZ, V.; GALLEGOS-MUÑOZ, A.; URIBE-RAMÍREZ, A. R. Optimal location of axial impellers in a stirred tank applying evolutionary programming and CFD. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 100, p. 203–211, 2015.
- AL-SAKKARIA, E. G.; EL-SHELTAWYA, S. T.; ATTIAB, N. K.; MOSTAFA, S. R.. Kinetic study of soybean oil methanolysis using cement kiln dust as a heterogeneous catalyst for biodiesel production. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 206, p.146–157, 2017.
- ALVES, G. C. S. **Utilização dos óleos de fritura para a produção de biodiesel**. 2010. 62f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em tecnologia em biocombustíveis) - Faculdade de tecnologia de Araçatuba, Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza, Araçatuba, 2010.
- ANIYA, V. K.; MUKTHAM, R. K.; ALKA, K.; SATYAVATH, B. Modeling and simulation of batch kinetics of non-edible karanja oil for biodiesel production: a mass transfer study. **Fuel**, v. 161, p. 137-145, 2015.
- ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Informações de mercado**, 2017. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/producao-de-biocombustiveis/biodiesel/informacoes-de-mercado>. Acesso em: 19 jun. 2017.
- ARANDA, D. A. G; SANTOS, R. T.P.; TAPANES, N. C. O.; RAMOS, A. L. D.; ANTUNES, O. A. C. Acid-catalysed homogeneous esterification reaction for biodiesel production from palm fatty acids. **Catalysis Letters**. v. 122, p. 20-25, 2008.
- ASTM. American Society for Testing and Materials. **D 4052**: Density and relative density of liquids by digital density meter, 2011.
- ASTM. American Society for Testing and Materials. **D 445**: Kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and the calculation of dynamic viscosity), 2006.
- ATABANI, A. E.; SILITONGA, A. S.; BADRUDDIN, I. A.; MAHLIA, T. M. I.; MASJUKI, H. H.; MEKHILEF, S. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 2070-2093, 2012.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; ABDUL AZIZ, A. R.; SULAIMAN, N. M. N. The effects of catalysts in biodiesel production: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, p. 14-26, 2013.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; ABDUL AZIZ, A. R.; SULAIMAN, N. M. N. The effects of water on biodiesel production and refining technologies: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 3456– 3470, 2012.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 3. ed. Campinas, SP: Ed. da Unicamp, 2007.

BASHIRI, H.; POURBEIRAM, N. Biodiesel production through transesterification of soybean oil: A kinetic Monte Carlo study. **Journal of Molecular Liquids**, v. 223, p. 10–15, 2016.

BATTAGLINI, N. M. P. **Avaliação do comportamento de impelidores especiais em misturas de fluidos**. 1998. 133f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, SP, 1998.

BLACKBURN, H. M.; ELSTON, H. R.; NICLASSEN, D. A.; RUDMAN, N.; WU, J. A hybrid methods for simulation of axial flow impeller driven mixing vessels. **Applied Mathematical Modelling**, v. 64, p. 795-805, 2000.

BOER, K.; BAHRI, P. A. Development and validation of a two phase CFD model for tubularbiodiesel reactors. **Computers and Chemical Engineering**, v. 82, p. 129-143, 2015.

BRASIL. Lei nº 13.263, de 23.3.2016 - **DOU 24.3.2016**. Sessão 1, p. 1. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2016/lei/L13263.htm>. Acesso em: 1 abr. 2017.

BRASIL. Resolução nº 482 de 23. 09. 1999 – **DOU nº 196-E 13.10.1999**. Sessão 1, p. 82-87. ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 1 mar. 2016.

BRASIL. Resolução nº 7, de 19.03.2008 – **DOU 20.3.2008**. ANP: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 12 jan. 2017.

CASTRO, H. C. A. **Estudo do tempo de mistura em tanques de diesel com o uso da fluidodinâmica computacional**. 2011. Dissertação (Mestrado em engenharia química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2011.

CUBAS, S. A. **Influência do tamanho da biopartícula e da agitação no desempenho de reatores anaeróbios em bateladas sequenciais, contendo biomassa imobilizada, para tratamento de águas residuárias**. 2004. 129f. Tese (Doutorado em engenharia civil) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2004.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, v. 32, n.3, p.776-792, 2009.

DALL'AGNOL, A. **Por que fazemos biodiesel de soja**, 2007. Disponível em: <https://www.biodieselbr.com/noticias/colunistas/convidado/porque-fazemos-biodiesel-de-soja.htm>. Acesso em: 19 jun. 2017.

DANTAS, H. J. **Estudo Termoanalítico, Cinético e Reológico de Biodiesel Derivado do Óleo de Algodão**. 2006. 122f. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2006.

DARNOKO, D.; CHERYAN, M. Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. **JAACS**, v. 77, n. 12, p. 1263–1267, 2000.

DARNOKO, D.; CHERYAN, M. Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v 77, n. 12, p. 1263-1267, 2000.

DIASAKOW, M.; LOULOUDI, A.; PAPAYANNAKOS, N. Kinetics of the non-catalytic transesterification of soybean oil. **Fuel**. v. 77, p. 1297-1302, 1998.

FERELLA, F.; CELSO, G. M.; MICHELIS, I.; STANISCI, V.; VEGLIO, F. Optimization of the transesterification reaction in biodiesel production. **Fuel**, v. 89, p. 36–42, 2010.

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

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999.

FONTES, C. E., GUIMARÃES, F. M. Q. Process Optimization Through Computational Fluid Dynamics Case Studies. In: MERCOSUR CONGRESS ON CHEMICAL ENGINEERING, 2, Rio de Janeiro, 2005.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 61, n. 10, p. 1638-1643, 1984.

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

GARNICA, J. A. G. **Determinação experimental dos dados cinéticos da reação de transesterificação de óleos vegetais**. 2009. Dissertação (Mestrado em engenharia química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2009.

HARVEY, P. S.; GREAVES, M. Turbulent flow in an agitated vessel. Part I-predictive model. **Transactions of the Institution of Chemical Engineers**, v. 60, p. 195-200, 1982. ANSYS Inc, 2015. **ANSYS CFX 16.0 Documentation**, 2015.

HASHIMOTO, S.; NATAMI, K.; INOUE, Y. Mechanism of mixing enhancement with baffles in impeller-agitated vessel, part I: A case study based on cross-sections of streak sheet. **Chemical Engineering Science**, v. 66, p. 4690–4701, 2011.

ISMAIL, H. M.; NG, H. K.; GAN, S.; LUCCHINI, T.; ONORATI, A. Development of a reduced biodiesel combustion kinetics mechanism for CFD modelling of a light-duty diesel engine. **Fuel**, v. 106, p. 388-400, 2013.

JOAQUIM JUNIOR, C. F.; CEKINSKI, E.; MUNHEZ, J. R.; URENIA, L. C. **Agitação e mistura na indústria**. Ed. LTC, 2007.

KONDILI, E.M., KALDELLIS, J.K. Biofuel implementation in East Europe: Current status and future prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, p. 2137-2151, 2007.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v.32, n.6, p. 1596 -1608, 2009.

LOPES, A. C. O. **Estudo das Variáveis de Processo na Produção e na Purificação do Biodiesel de Soja Via Rota Etilica**. 2008. 57f. Dissertação (Mestrado em engenharia química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, Alagoas, 2008.

LUTZ, I. A. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4. ed. São Paulo, 2008. Disponível em: <<http://www.ial.sp.gov.br>>. Acesso em: 15 nov. 2016.

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

MACHADO, A. B. **Caracterização de sistemas envolvidos nos processos de purificação de biodiesel**. 2010. 180f. Tese (Doutorado em engenharia química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2010.

MAGALHÃES, S. P. **Estudo de modelos cinéticos para a reação de transesterificação enzimática de óleos vegetais**. 2010. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

MAHMUDUL, H. M.; HAGOS, F. Y.; MAMAT, R.; ADAM, A. A.; ISHAKB, W. F. W.; ALENEZI, R. Production, characterization and performance of biodiesel as an alternative fuel in diesel engines – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, p. 497–509, 2017.

MALISKA, C. **Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional**. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2004.

MICHELAN, R. **Influência do Tipo de Impelidor sobre o Desempenho do Reator Anaeróbio em Batelada Sequencial com Biomassa Granulada Tratando Esgoto Sintético**. 2006. 211f. Dissertação (Mestrado em hidráulica e saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

MISHRA, P.; EIN-MOZAFFARI, F. Using computational fluid dynamics to analyze the performance of the Maxblend impeller in solid-liquid mixing operations. **International Journal of Multiphase Flow**, v. 91, p.194–207, 2017.

- MME. Ministério de Minas e Energia. **Perguntas frequentes sobre o biodiesel**. [Online]. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/perguntas.html>. Acesso em: 15 mar. 2017.
- MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; LIÃO, L. M.; FERREIRA, A. G. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. **Talanta**, v.77, p. 593–605, 2008.
- MOTASEMI, F.; ANI, F. N. A review on microwave-assisted production of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 4719–4733, 2012.
- NIKSERESHT, A.; DANİYALI, A.; ALI-MOHAMMADI, M.; AFZALINIA, A.; MIRZAIE, A. Ultrasound-assisted biodiesel production by a novel composite of Fe(III)-based MOF and phosphotangestic acid as efficient and reusable catalyst. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 37, p. 203-207, 2017.
- NOVAES, L. F. **Estudo da influência da agitação e da estratégia de alimentação sobre o desempenho de um ASBR em escala piloto aplicado ao tratamento de esgoto sanitário**. 2008. 162f. Tese (Doutorado em hidráulica e saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
- POLEY, I. M. **Modelagem e simulação CFD de reações de transesterificação em tanques com agitação mecânica**. 2014. 81f. Dissertação (Mestrado em engenharia mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.
- RAHIMI, M.; PARVAREH, A. Experimental and CFD investigation on mixing by a jet in a semi-industrial stirred tank. **Chemical Engineering Journal**, v. 115, p. 85-92, 2005.
- RIBEIRO, D. C. **Modelagem e simulação do escoamento de sistemas multifásicos em reatores agitados mecanicamente**. 2012. Tese (Doutorado em engenharia química) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.
- SANTOS, T. D. K. N. **Simulação em CFD de um reator CSTR para produção de biodiesel**. 2016. Dissertação (Mestrado em engenharia química) – Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB, 2016.
- SHAHID, E.M., JAMAL, Y. A review of biodiesel as vehicular fuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, p. 2484-2494, 2008.
- SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. N. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. **Fuel**, v. 87, p. 2355-2373, 2008.
- SILVA, A. S. **Avaliação da secagem do bagaço de cajá usando planejamento fatorial composto central**. 2008. 83f. Dissertação (Mestrado em engenharia química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.
- SINGH, S. P.; SINGH, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 200-216, 2010.

SOSSA, J. A. **Experimental and computational study of mixing behavior in stirred tanks equipped with side-entry impellers**. 2012. 82f. Thesis (Degree of Master) – Applied Science In The Faculty Of Graduate Studies (Chemical And Biological Engineering), The University of British Columbia, Vancouver, 2012.

SOUZA, A.; PIKE, R.W. Fluid dynamics and flow patterns in stirred tanks with a turbine impeller. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 50, p. 15-23, 1972.

STAMENKOVIC, O. S.; LAZIC, M. L.; TODOROVIC, Z. B.; VELJKOVIC, V. B.; SKALA, D. U. The effect of agitation intensity on alkali-catalyzed methanolysis of sunflower oil. **Bioresource Technology**, v.98, p. 2688–2699, 2007.

TRETIN, C. M. **Estudo da cinética de transesterificação não catalítica de óleo de soja com co-solvente em reator micro tubo**. 2010. 153f. Dissertação (Mestrado em engenharia de alimentos) – Departamento de Ciências Agrárias, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, RS, 2010.

VAHID, B. R.; HAGHIGHI, M. Biodiesel production from sunflower oil over MgO/MgAl₂O₄ nanocatalyst: Effect of fuel type on catalyst nanostructure and performance. **Energy Conversion and Management**, v. 134, p. 290–300, 2017.

VERGEL, J. L. G. **Estudo da influência da malha computacional, modelos de turbulência e aspectos numéricos da modelagem CFD em impelidores PBT usando malhas não-estruturadas**. 2013. Dissertação (Mestrado em engenharia química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2013.

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